Polarimetria

Thiago José Fatobene
Especialista de Produto
PerkinElmer do Brasil

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

- Thiago José Fatobene
- Especialista de Produto
- Engenheira de Produção Química
- Mais de cinco anos trabalhando com análise instrumental
- Histórico profissional: Oxiteno, Pirelli Cabos Elétricos e Colgate Palmolive

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Programa

- Teoria
- Como o instrumento funciona?
- Calibração / Checagem
- Aplicações

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

Teoria

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

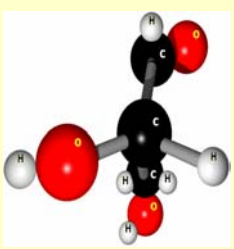
Estereoquímica e estereoisomeria

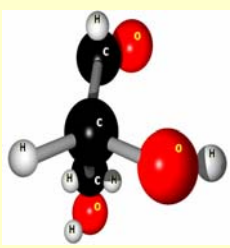
- Esterioquímica - parte da Química que trata da estrutura em três dimensões
- Estereoisômeros – isômeros que diferem uns dos outros apenas pela maneira como os átomos se dispõem no espaço (mas são idênticos pelo que respeita ás ligações atômicas e sua ordenação nas respectivas moléculas)
- Estrutura tetraédrica do átomo de C
- Enantiômeros – estrutura tetraédrica de fórmula CWXYZ

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

Enantiomeria e Carbono tetraédrico

- Partindo do arranjo real, tetraédrico, do metano, construamos um modelo de um composto CWXYZ





L-Gliceraldeído | Espelho plano | D-Gliceraldeído

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

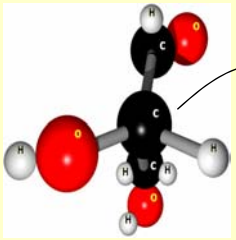
Enantiomeria e Carbono tetraédrico

- Será possível sobrepor estes dois modelos? Não. Podemos rodá-los conforme quisermos (desde que não partamos nenhuma ligação) que não conseguiremos levar à coincidência mais do que dois grupos
- As moléculas que não são sobreponíveis às respectivas imagens num espelho plano dizem-se quirais. Quiralidade é a condição necessária e suficiente para a existência de enantiômeros
- Os isômeros que são a imagem um do outro num espelho plano denominam-se enantiômeros

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

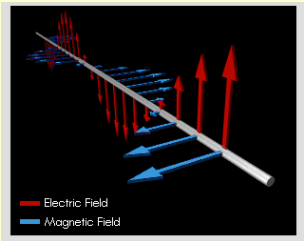
O centro quiral

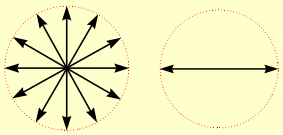
- Um átomo de carbono a que se ligam quatro grupos diferentes constitui um centro quiral
- Designa-se muitas vezes de carbono quiral (C*)



1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Luz Polarizada





- Luz – fenômeno ondulatório em que as vibrações se produzem perpendicularmente à direção de propagação. O plano de vibração pode ser em qualquer do número infinito deles (em todas as direções)
- Luz polarizada – as vibrações produzem-se apenas num destes possíveis planos
- Substância opticamente ativa é aquela que produz rotação do plano da luz polarizada

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

Enantiometria e atividade óptica

- Um feixe de luz polarizada ao passar através de uma molécula sofre quase sempre uma pequenina rotação no respectivo plano devido à interação com as partículas carregadas eletricamente da molécula
- Atividade óptica: numa amostra pura de um único enantiômero nenhuma molécula pode servir de imagem da outra; não se produz, portanto, a anulação de rotações de moléculas individuais e o resultado é o aparecimento de uma certa rotação
- Inatividade óptica: na maioria dos compostos, dada a distribuição aleatória do imenso número de moléculas e por cada molécula que a luz encontra existe outra molécula que, pela sua orientação, se apresenta como imagem da primeira num espelho plano, e cujo efeito sobre o feixe luminoso anula exatamente o efeito da primeira molécula resultando numa rotação nula

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

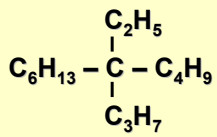
Mistura racêmica

- A mistura em partes iguais de um e outro enantiômero chama-se mistura racêmica
- Uma mistura racêmica é opticamente inativa: misturados os dois enantiômeros, a rotação causada pelas moléculas de um dos isômeros é exatamente anulada por uma rotação igual e de sinal contrário, causada por um número igual de moléculas do outro
- Utiliza-se o símbolo ± para indicar a natureza racêmica de uma amostra, como, por exemplo: ácido lático (±)

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

Atividade óptica: certos pormenores

- Sempre que tenhamos moléculas quirais observamos atividade óptica?
  Não. Acabamos de ver acima que uma mistura equimolecular dos dois enantiômeros é opticamente inativa. Para observamos atividade óptica um dos dois enantiômeros devem estar em excesso suficiente para que a atividade óptica resultante seja detectada pelo polarímetro.
- Mesmo que se verifiquem todas as condições enunciadas, a magnitude da rotação óptica depende da estrutura da molécula em questão. Em 1965 prepararam-se amostras puras de cada um dos enantiômeros do n-Butil-etil-n-hexil-n-propil-metano e verificou-se que qualquer uma delas era opticamente inativa



1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Histórico

- A atividade óptica que acabamos de descrever foi descoberta pelo físico João Baptista Biot, em 1815
- Em 1848, Pauster com uma pinça e uma lupa separou cuidadosamente a mistura de sais de tartarato de sódio (±) em dois pequenos montículos – um de cristais direitos e outro de cristais esquerdos. E, ainda que a mistura original fosse opticamente inativa, cada grupo de cristais dava uma solução opticamente ativa.
- Mais tarde, Van't Hoff indicou que um átomo de carbono tetraédrico explicaria a existência de isômeros que são a imagem um do outro num espelho plano (enantiômeros).

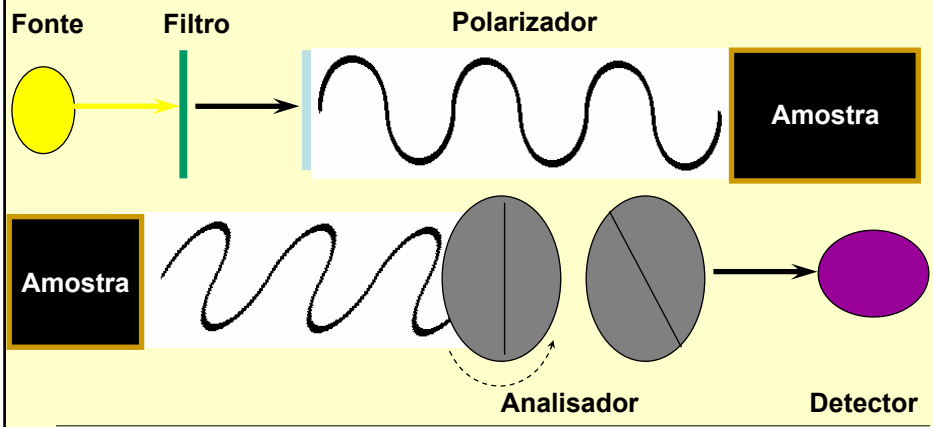
INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

Como funciona o instrumento?

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

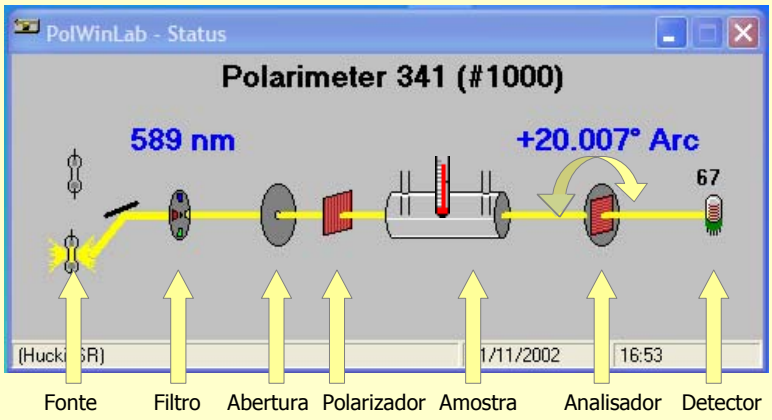
Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Como funciona?

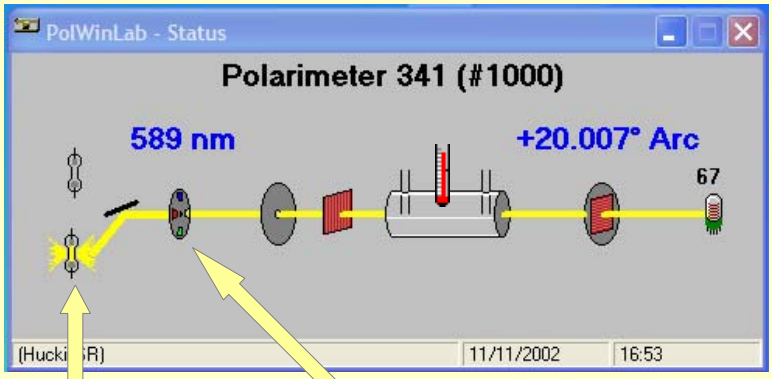


Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Polarímetro



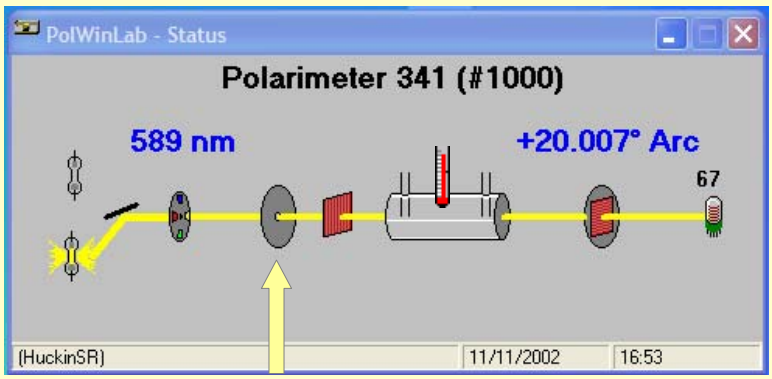
Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool



Fonte
Lâmpada de Hg or Na,
Hg a 546nm para açúcar
Na a 589 análises de rotina

Filtro
Seletor de raias: filtro padrão para 365, 436, 546, 578 ou 589nm

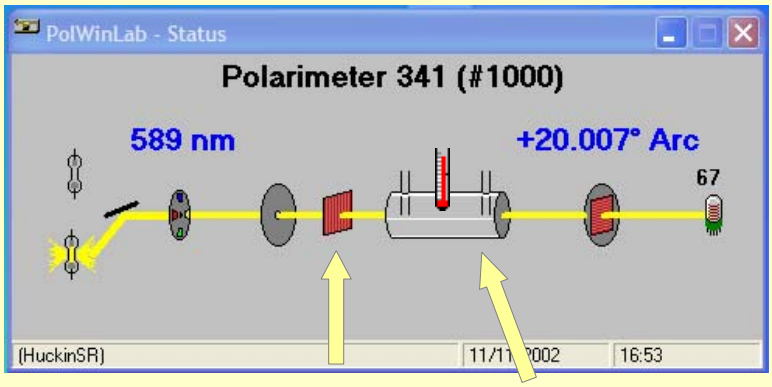
Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool



Abertura
Mínima para HPLC flowcell,
normal para cela (tubo) padrão

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

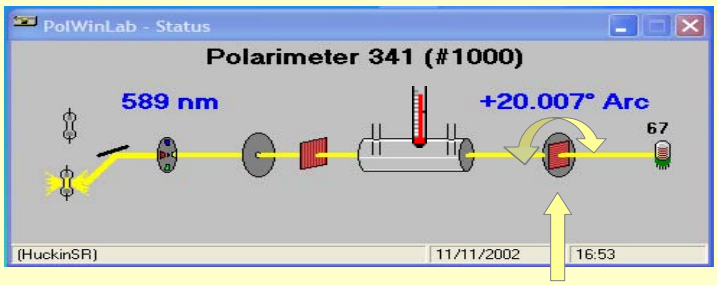
Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool



Polarizador

Amostra
Tipicamente amostras líquidas.
O gráfico mostra que um indicador de temperatura é necessário

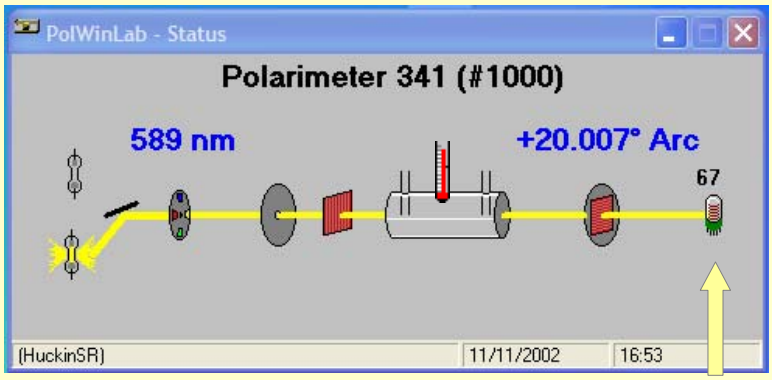
Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool



Analisador
Rodar a lente de modo a passar a máxima quantidade de luz

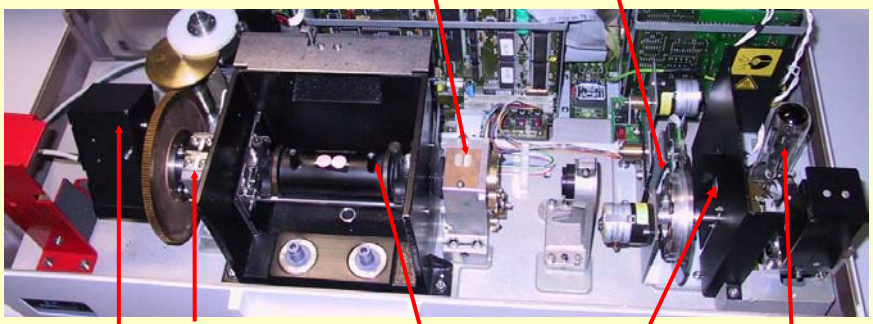
1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool



Detector
Fotomultiplicador

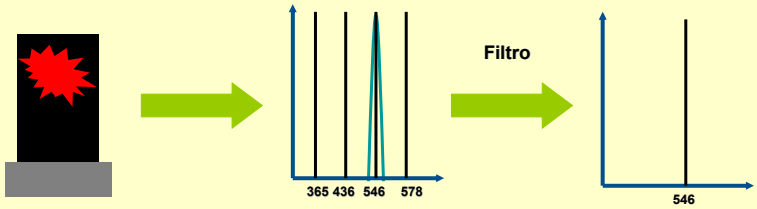
Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool



1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

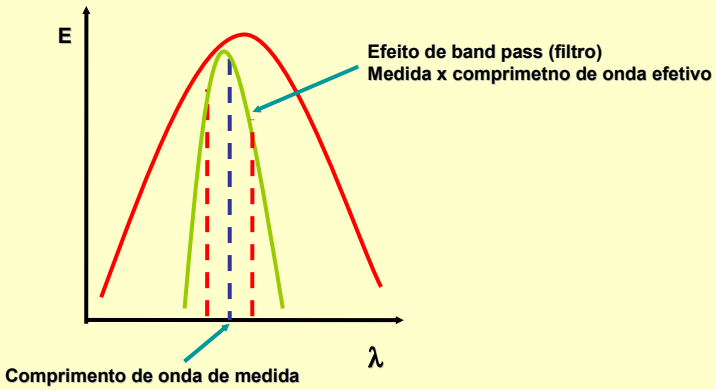
Fonte



- Por que usar lâmpadas de Hg/Na?
  - 2x maior energia
  - 0.001nm precisão (accuracy)
  - Resolução melhor que 0.0002°
- Benefícios
  - Alta precisão com amostras coloridas
  - Melhor para amostras opticamente densas
  - HPLC
  - Permite o uso de micro celas

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Problemas com a Fonte de Tungstênio



1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Problemas com a Fonte de Tungstênio

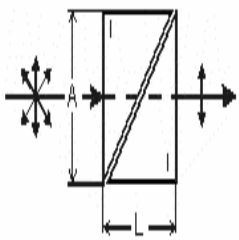
- Necessário usar largura de 10nm (band pass) para permitir uma passagem suficiente de energia para a medida
- Incerteza no comprimento de onda usado para a medida
- Portanto, incerteza na medida da rotação angular

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

Polarizador

Glan Taylor Prism

The device produces linear polarized light from unpolarized input. It consists of two calcite prisms separated by an air gap. Transmitted extraordinary beam is used. Rejected ordinary beam is absorbed by black glass plates cemented to calcite prisms.

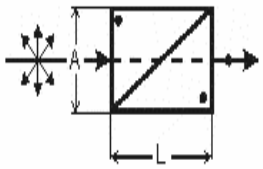


PERMITE COMPRIMENTOS DE ONDA DE ATÉ 240NM

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Polarizador

Glan Thompson Prism consists of two calcite prisms cemented together. Because of cement it has higher transmission than Glan Taylor type due to reduced reflection losses at the hypotenuse interface but limited useful UV spectral range. Transmitted extraordinary beam is used. Side faces are black painted to absorb rejected ordinary beam.



PERMITE COMPRIMENTOS DE ONDA DE ATÉ 365NM

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

Polarizador de Prisma Glan Taylor

- Polarizadores de prisma permitem a passagem de mais energia do que filmes polarizadores
  - Melhor sinal / ruído
    - Permite uso de micro celas
    - Permite o uso como detector de HPLC
    - Podem fazer medidas de amostras que absorvem muito
- A eficiência dos filmes polarizadores dependem fortemente do comprimento de onda
  - Baixa eficiência na região do UV

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Celas

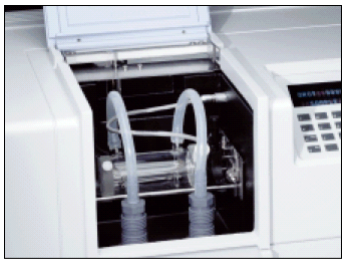


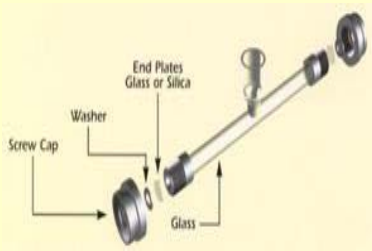
Figure 2. Sample compartment for the Series 341/343 Polarimeters with standard cell, temperature probe with conveniently removable thermostatting tubing.

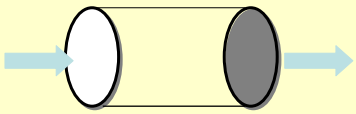
- Celas com janelas de Quartzo fundidas
  - Não é necessário apertar a janela
  - Sem bi refringência
- As amostras são introduzidas através do centro da cela
  - Redução das bolhas de ar
- A posição da cela sempre correta

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

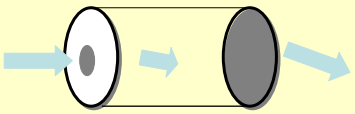
Celas

- Tubo de vidro com janelas de Quartzo com rosca
- Causa bi refringência
- Impede uma precisão angular





Cela de amostra normal



Bi refringência

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Resumo

- Lâmpadas de alta pressão de Na & Hg
  - Maior energia e mais precisão
- Prisma Glan-Taylor
  - Permite operação em UV
  - Melhor para pequenas moléculas/amostras
- Celas - escolha do melhor design
  - Sem efeito de bi refringência

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

Sentido de rotação

- Pode ocorrer duas situações quando colocamos a amostra no tubo (cela) de ensaio:

1. A substância não altera o plano de polarização. Amostra é opticamente inativa
2. A substância altera o plano de polarização. Amostra é opticamente ativa.

- Neste caso, se a rotação do plano de polarização for para a direita (sentido horário), dizemos que a amostra é dextrógira (latim dexter = direita); se a rotação do plano de polarização for para a esquerda (sentido anti-horário), dizemos que a amostra é levógira (latim laevus = esquerda)
- Utilizam-se os símbolos + e – para indicar rotações para a direita e para a esquerda respectivamente

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Rotação específica

- O valor da rotação depende do número de moléculas interpostas no trajeto da luz, através do tubo
- Será duplo o número de moléculas que agem sobre a luz se, em vez de 10 cm, o tubo tiver 20 cm de comprimento e dupla será a rotação.
- O número de moléculas que se interpõem no trajeto da luz também depende da concentração. Para um dado comprimento do tubo, a luz encontrará duas vezes mais moléculas numa solução de 2g/L do que numa solução de 1g/L

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

Rotação específica

- Rotação específica é a rotação, em graus, observada quando se usa um tubo de 1 decímetro de comprimento e quando o composto se encontra na concentração de 1g/cm^3.
- A rotação específica é uma propriedade tão característica do composto como o ponto de fusão, o ponto de ebulição, a densidade ou o índice de refração

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{\alpha}{l \times c}$$

α = rotação observada
l = comprimento do tubo em dm
c = concentração ou massa específica do líquido puro (g/cm^3)

O número 25 indica a temperatura e o D o comprimento de onda da luz utilizada na medida (risca D do sódio - 589,3 nm)

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Lei de Biot

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{\alpha * 100}{c * l}$$

$$c = \frac{\alpha * 100}{[\alpha]_D^{25} * l}$$

[α] = rotação molar
α = rotação observada
l = caminho óptico, dm
c = concentracão, g/100mL

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

Lei de Biot

Pela lei Biot, a medida da atividade óptica pode nos dar as seguintes informações:

• Pureza: uma amostra com apenas um enantiômero dá uma rotação previsível (tabelada). Se isso não ocorrer é porque a amostra não é pura.

• Concentração: o grau de rotação de uma amostra depende de sua concentração

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Escala Internacional do Açúcar - °Z

- 26 g (pesado no ar) de sacarina dissolvido em 100 mL de água e a medição feita num tubo de 200 mm a 20°C confere 100 °Z (International Commission For Uniform Methods of Sugar Analysis, Report of the Proceedings of the 14 Session, Copenhagen, 1966).
- Podemos usar a fórmula abaixo para estimar o valor do °Z e usar como parâmetro para checagem do equipamento, por exemplo

$$°Z = 100/26 * c * 100$$

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

Fórmulas

- Podemos usar essas relações para checagem do instrumento com solução padrão de sacarose, como visto acima

1. OROT = 66.588/vol * m * l/100 a 589 nm
2. OROT = 78.417/vol * m * l/100 a 546 nm
3. °Z = 100/26 * c * 100

m = massa em gramas (pesado no ar)
vol = volume em mL
l = comprimento do tubo em mm
c = concentração em g/100mL

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Conversão da rotação angular para escalas de açúcar

- Para °Z, os fatores são:
- 546.07 nm (Hg) 4.904726
- 589.3 nm (NaD) 5.776006

- Para °S, os fatores são:
- 546.07 nm (Hg) 4.906290
- 589.3 nm (NaD) 5.777842

- Obs: 26g de sacarose dissolvidos em 100 mL de água à 20°C.

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

Observações

- **Note que as moléculas não absorvem a luz como a tradicional espectrometria do UV-Vis**

- **Existe apenas a interação com a luz!**

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Calibração / Checagem

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

Checagem da precisão (accuracy) do instrumento

- O FDA recomenda (GMP ICH Q7A) que a precisão rotacional deve ser checada regularmente:

1. Solução de Açúcar (Sacarose)
   - Pode, adicionalmente, ser usado para checagem da linearidade
2. Padrões de Quartzo
   - Recomendado por várias farmacopéias

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Sacarose (Padrão de Referência)

- A atividade óptica e outras propriedades são bem conhecidas e documentadas. Por isso não requer curva de calibração.
- Pode ser preparada em diferentes concentrações, permitindo a checagem da linearidade.
- A preparação da amostra é crítica:
  - Amostra instável por um longo período de tempo (validade de 4 semanas)
  - A sacarose e a água precisam ser pesadas (os frascos volumétricos não são precisos o suficiente).
  - É necessário o uso de balanças calibradas para correção da flutuação do peso
  - ...Homogeneidade,...pureza da água,...efeito do tubo,...

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Quartzo (Padrão de Referência)

- Padrão primário é fornecido pela NIST
- Padrões secundários (PerkinElmer)
  - Para leitura nominal de +1° e -1°
  - Certificado para: 589nm,
  - 578nm, 546nm, 436nm, 365nm
  - Rastreabilidade até o padrão primário RM 95 QP 747/748 PTB
  - Mais barato que o padrão primário

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Aplicações

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

Quais materiais apresentam atividade óptica?

- Açúcares
- Amino ácidos, Proteínas
- Ácidos orgânicos (Ácido Lático...)
- Terpenos, Vitaminas (Ácido Ascórbico...)
- Enzimas
- Esteróides
- Alcalóides
- Antibióticos (penicilina, tetraciclina...)
- Analgésicos

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Principais Usuários

- Farmacêutica
- Cosmético
- Química
- Usinas de açúcar e álcool
- Bioquímica (produtos naturais, óleos essenciais...)
- Alimentícia
- Universidade e institutos de pesquisa

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Metodologias/Referências para análise de Sacarose

- **USP**

A amostra deve estar previamente seca (105°C por 2 horas). A solução deve conter 2,6g/10mL. A rotação específica não deve ser menor que +65,9°. A leitura deve ser feita a 589nm (NaD) e 25°C de temperatura.

- **Farmacopéia Britânica**

Dissolver 26g de sacarose em 100mL de água. A rotação específica deve estar entre +66,3° a +67,0°. A leitura deve ser feita a 589nm (NaD), com tubo de 1dm e 20°C de temperatura.

- **Instituto Adolfo Lutz**

Dissolver 26g de sacarose em 100mL de água. A leitura deve ser feita a 589nm (NaD), com tubo de 2dm e 20°C de temperatura.

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

HPLC

- **O polarímetro pode ser usado como detector para o HPLC na determinação/quantificação de frutose, glicose, maltose, sacarose, lactose, xilose, arabinose, etc.**

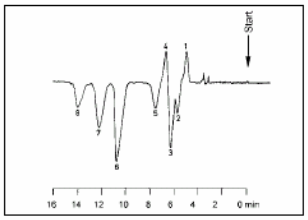


Figure 2. HPLC separation of a mixture of various sugars using polarimetric detection. Peak identification: (1) Rhamnose, (2) Xylose, (3) Arabinose, (4) Fructose, (5) Glucose, (6) Sucrose, (7) Maltose, (8) Lactose.

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Dúvidas???????

Thiago Fatobene
Especialista de Aplicação
thiago.fatobene@perkinelmer.com

PerkinElmer do Brasil
Perdizes - São Paulo

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Espectroscopia no Infravermelho

Thiago José Fatobene
Especialista de Produto
PerkinElmer do Brasil

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

- Programa
  - Utilizações
  - Espectroscopia no IR
  - Instrumentação
  - Espectroscopia NIR
  - Acessórios para Amostragem
  - Análise Qualitativa
  - Análise Quantitativa
  - Aplicações no setor de açúcar e álcool

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Utilizações

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Principais usuários

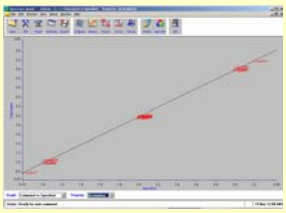
- Farmacêutica
- Cosmética
- Química
- Petroquímica
- Papel e Celulose
- Polímeros
- Semi-condutores
- Alimentícia

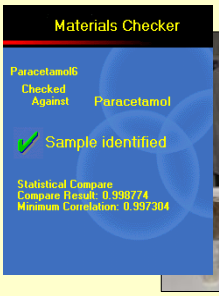
1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Aplicações da técnica de IR

- **Identificação de matéria-prima e produtos acabados (assinaturas espectroscópicas)**
- **Controle de processos de produção**
- **Aprovação de produtos em processo**
- **Aprovação final de produtos**
- **Benchmarking**
- **Pesquisa e Desenvolvimento**
- **Substituição de técnicas e equipamentos**





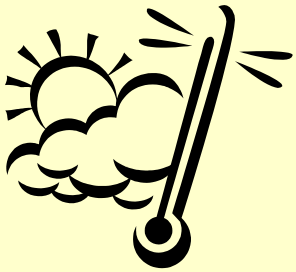
Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Espectroscopia no infravermelho

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

O que é IR ?

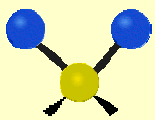


A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem freqüências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais).

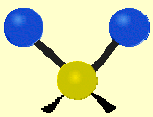
Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

As ligações podem vibrar de seis modos: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, tesoura, rotação, wag e twist

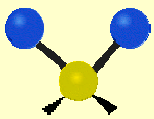
Estiramento simétrico



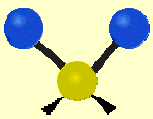
Estiramento assimétrico



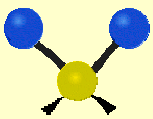
Tesoura



Twist



Rotação



Wag

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

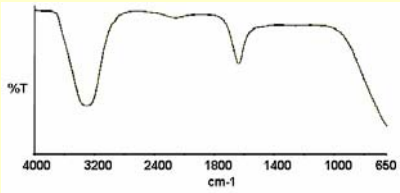
A fim de se fazer medidas em uma amostra, um raio monocromático de luz infravermelha é passada pela amostra, e a quantidade de energia absorvida é registrada.

Repetindo-se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de interesse um gráfico pode ser construído.

3450cm^{-1}

3220cm^{-1}

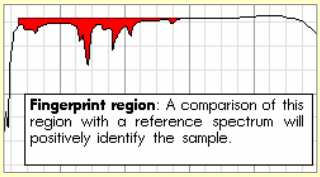
1630cm^{-1}

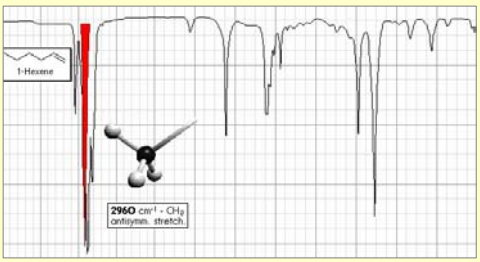


Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

O que é a Tecnologia IR ?

- A radiação IR é absorvida devido a vibrações moleculares (momento dipolo)
- O espectro mostra a absorção da radiação no Infravermelho
- Detecta os grupos funcionais presentes
- Identifica o Material
  - “impressão digital”
- Quantifica componentes



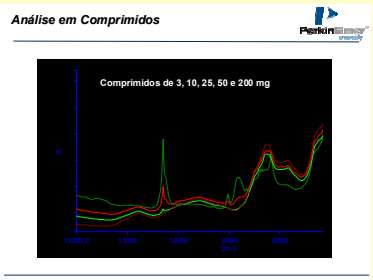


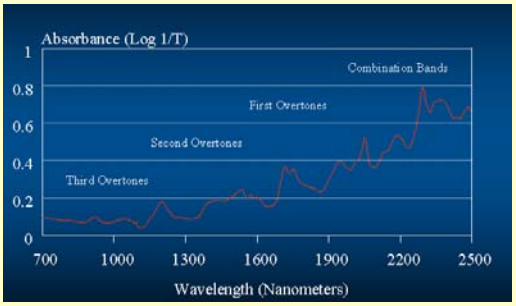
1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

O que é a Tecnologia NIR ?

- A radiação NIR é fracamente absorvida devido a sobretons de vibrações de grupos funcionais presentes nas moléculas
- O espectro mostra a absorção da radiação no Infravermelho próximo
- Minimização do preparo de amostras
- Identifica o Material comparando com base de dados
- Quantifica componentes múltiplos





Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Comparação entre Mid-IR e NIR

Caracterísitcas	Mid-IR	Near- IR
Interpretação do grupo funcional	Fácil	Difícil
Bibliotecas disponíveis	Muitas	Poucas
Informação	Vibrações fundamentais (fingerprint)	Overtones e bandas de combinação
Tipos de amostras	Ideal para orgânicos e inorgânicos	Apenas orgânicos
Amostra direto no porta-amostra	Não	Sim
Vidro	Interfere	Não interfere
Água	Interfere	Não interfere
Amostragem remota	Não é possível	Até 200m

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

O infra-vermelho pode ser dividido em três regiões: próximo (NIR); médio (MIR) e longínquo ou afastado (FIR)

Near IR	Mid IR	Far IR

12500 4000 400 10 cm^{-1}

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

IR próximo (NIR)

Near IR		

12500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}

O NIR está se desenvolvendo intensivamente por causa da sua utilização em controle de qualidade e de processo em aplicações industriais.

Absorções vibracionais no NIR correspondem às transições vibracionais entre o nível de energia fundamental e os níveis de energia de ordem superior (n = 2, 3, 4,..) e/ou bandas de combinação. Em geral, vibrações normais envolvendo átomos leves (CH_n, n =1, 2, 3 e XH, X=N, S ou O), que apresentam bandas fortes na região fundamental, costumam aparecer no espectro NIR.

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

IR Médio:

	Mid IR	

4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}

A maior parte dos estudos de IR referem-se à região média, onde se localizam as freqüências vibracionais fundamentais, que correspondem às transições vibracionais entre o nível de energia vibracional fundamental (n =0) e o primeiro nível vibracional excitado (n =1).

A região de 1300 a 900 cm^{-1} é conhecida como a região da impressão digital do espectro de IR, pois é nessa região que parecem a maior parte das freqüências vibracionais fundamentais.

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

IR longínquo ou afastado:

		Far IR

400 cm^{-1} a 10 cm^{-1}

FIR é pouco utilizado em estudos de polímeros, pois nesta faixa espectral aparecem as freqüências vibracionais de ligações fracas. Esta região é particularmente vantajosa no estudo dos compostos organometálicos, inorgânicos e átomos pesados.

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

INSTRUMENTAÇÃO

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA
O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

Instrumentação

- **IR-Tutor**
  - **Espectrofotômetro Dispersivo**
  - **Espectrofotômetro por Transformada de Fourier (FT-IR)**

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Histórico

- **1807 – Transformada de Fourier**
- **1887 – Interferômetro de Michelson**
- **1892 – Lord Rayleight – Interferograma está relacionado ao Espectro pela operação Transformada de Fourier**
- **1949 – Fellget – Primeiro a calcular um espectro a partir de um interferograma (em mainframe)**

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Histórico

- **1965 – Cooley e Tukey – Algoritmo para computação rápida (10x) da FT**
- **1966– Forman – Reconhece sua aplicação a Interferometria**
- **1969 – Primeiro FT-IR comercial (4000-400 cm-1) com Computador dedicado, 4x$ do dispersivo**
- **Evolução até os dias de hoje**

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

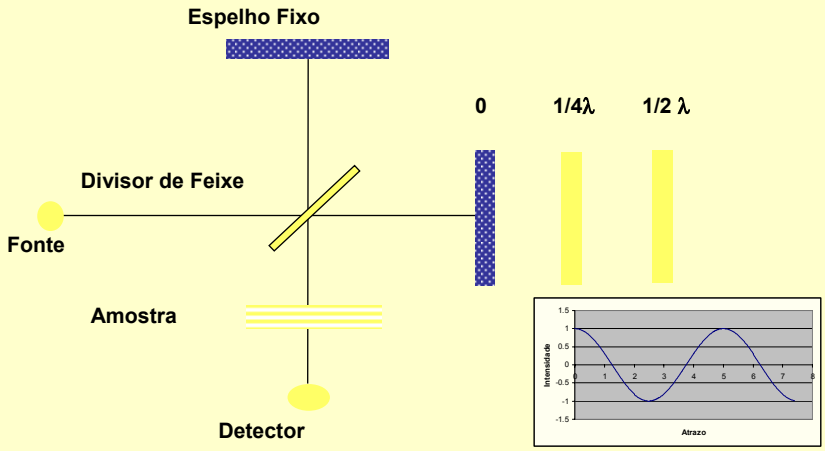
HISTÓRICO

Joseph Fourier 1768-1830
• Fórmula inventada em 1807

Albert Michelson
• Interferômetro básico em 1887
• Constituído de um divisor de feixe (beam splitter), um espelho fixo e um espelho móvel (o deslocamento deste espelho pode ser mecânico ou por meio de colchão de ar). O divisor de feixe varia de acordo com a região espectral.

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

Interferômetro de Michelson



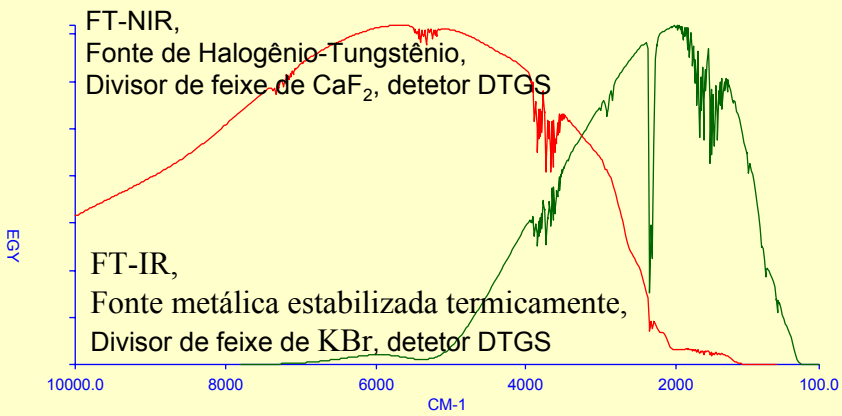
1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

- Fonte
  - IR convencional
  - Energia colimada é enviada ao divisor de feixes
  - Cristal de KBr ou CaF_2, recoberto por película de germânio
- Energia dividida: 50% ao espelho fixo, 50% ao espelho móvel (idealmente)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Região de máxima performance de cada fonte: equipamentos MID e NIR

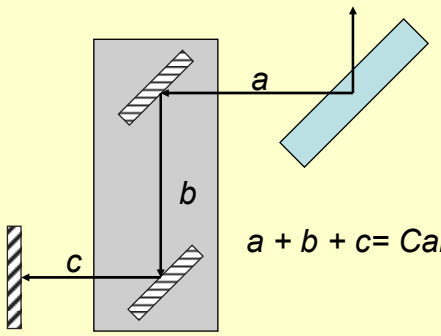


1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

- Dois caminhos ópticos são criados:
  - Feixe do espelho fixo:
    - Retorna ao divisor de feixes e é refletido, parte para a fonte (se perde) e parte para o detector
  - Feixe do espelho móvel
    - Da mesma forma, porém o comprimento percorrido pela luz varia se o espelho for movido
- Movimento do espelho:
  - Para frente e para trás
  - Sempre paralelo a si mesmo
    - Evitar-se trepidação ou inclinação do interferômetro

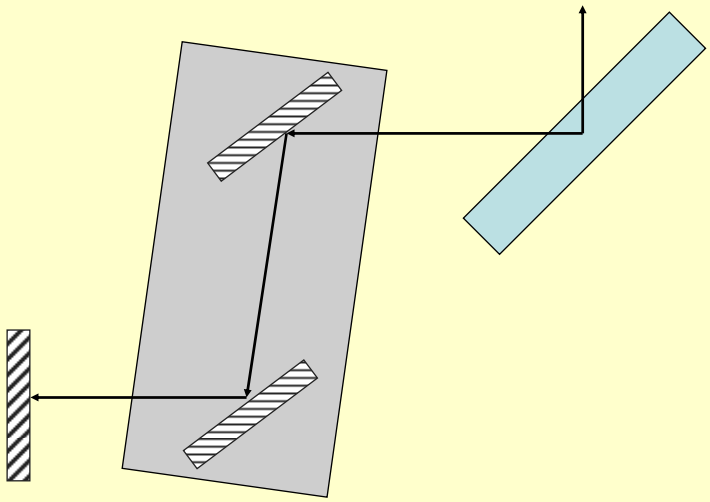
Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool



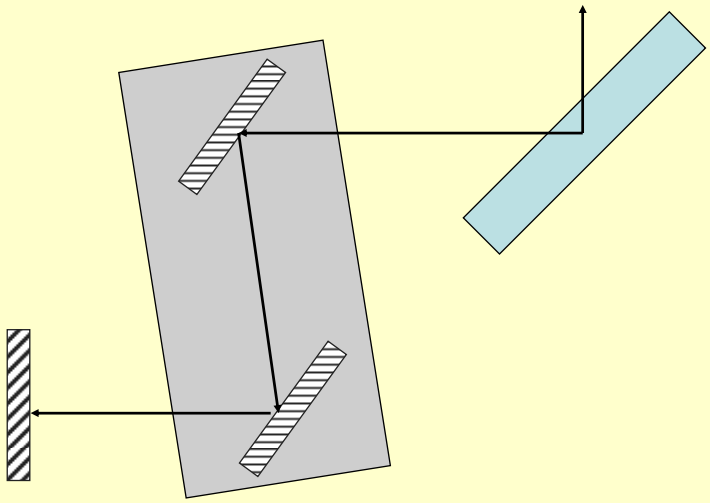
a + b + c= Caminho óptico

Interferômetro de Michelson Modificado (Design PerkinElmer)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

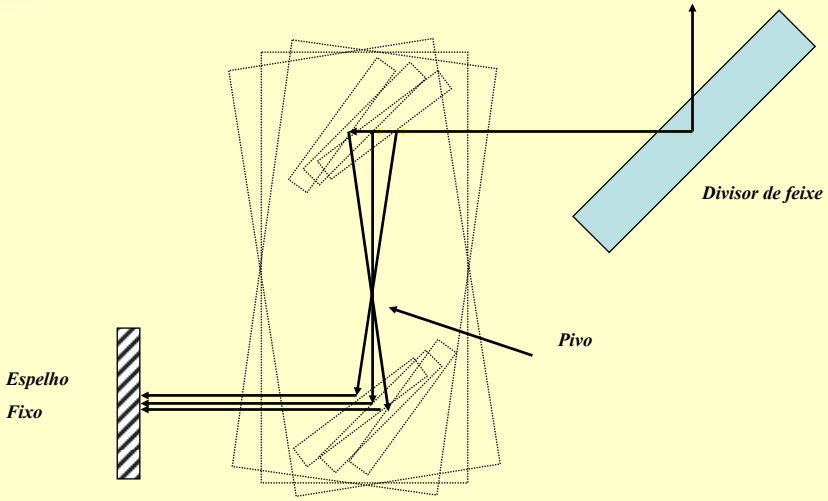


Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool



1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool



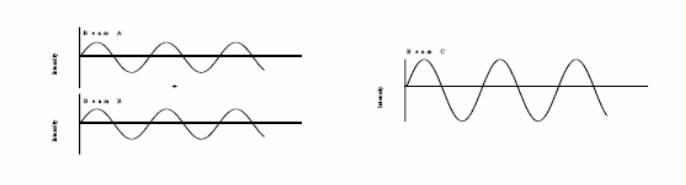
Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

- Energia no Detector
  - Soma dos dois Feixes
  - Se as distâncias dos dois espelhos ao divisor de feixes for a mesma
    - Interferência construtiva, ondas coincidentes
  - Se a distância for variando:
    - Interferência variando
      - construtiva O.P.D. = 0
      - destrutiva O.P.D = $\lambda/2$
      - O.P.D. = optical path diference (diferença de caminho óptico)

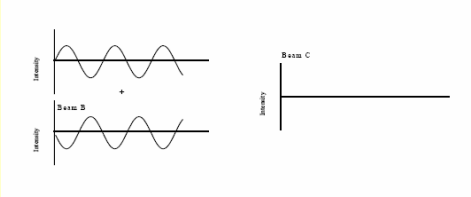
1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

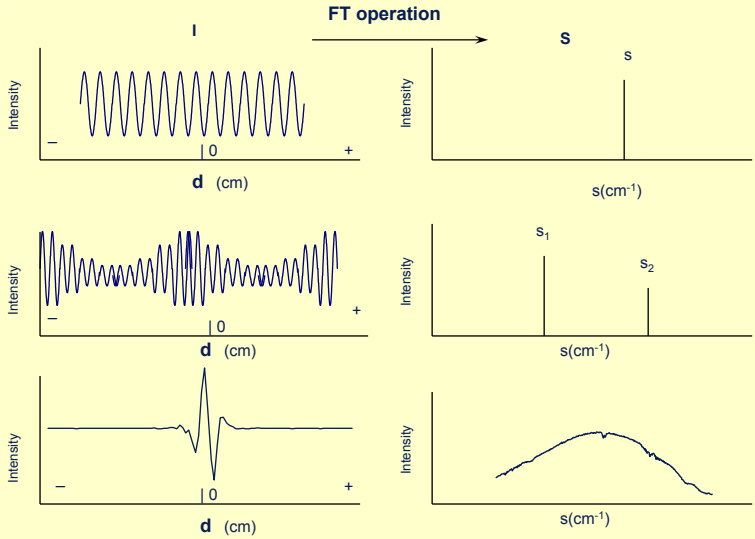
- Interferência Construtiva



- Interferência Destrutiva

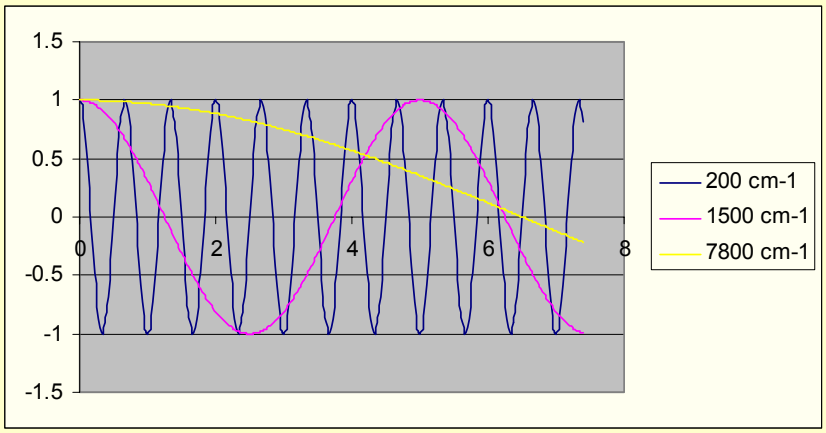


Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool



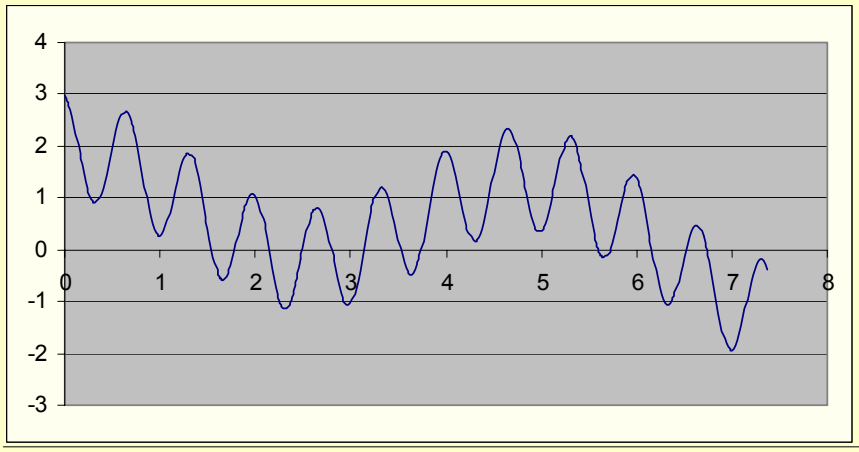
1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Interferogramas isolados para três freqüências



INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

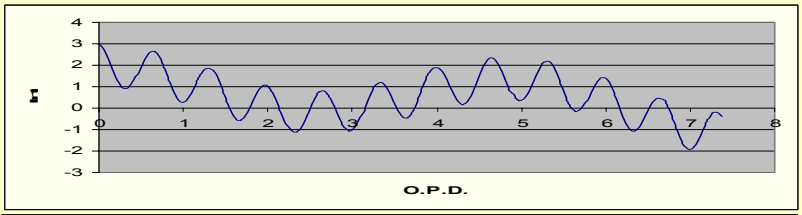
- Interferograma Resultante

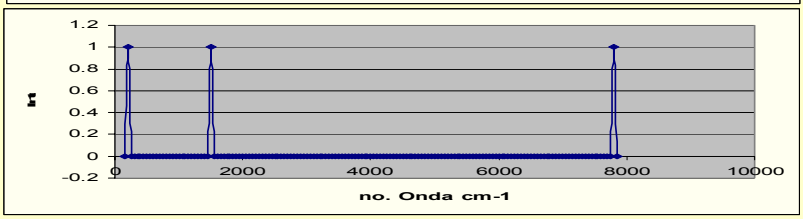


1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

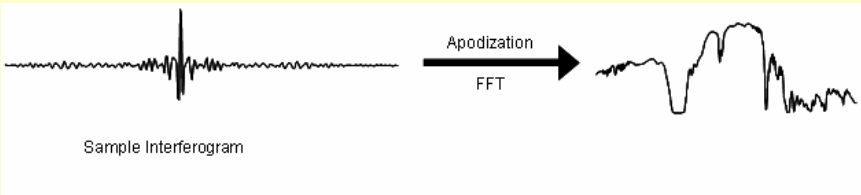
- Cálculo do Espectro (200+1500+7800 cm^{-1})
  - Transformada de Fourier





Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

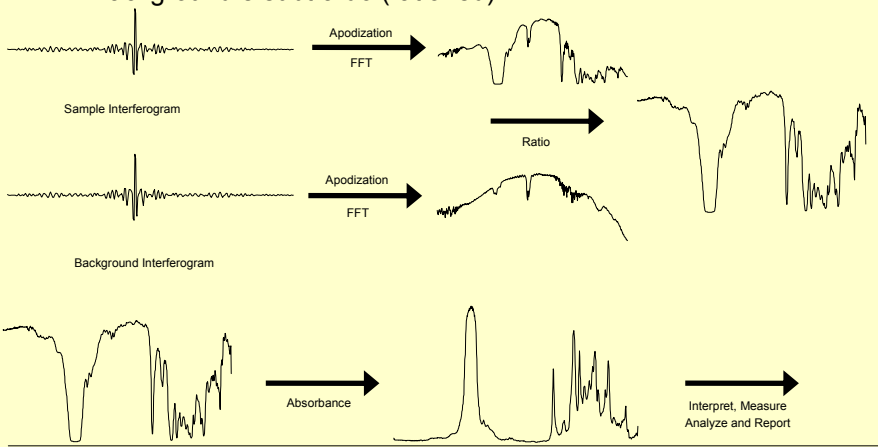
- Introduzindo uma Amostra
  - Freqüências características são absorvidas



1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

- Obtendo o Espectro
  - Background é subtraído (rationed)



Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

- Notas:
  - Um só movimento do espelho é capaz de produzir um espectro, em segundos
  - Quando necessário, pode-se melhorar a relação Sinal/Ruído fazendo-se mais varreduras. O ruído diminui proporcionalmente a raiz quadrada do número de varreduras
  - O melhor background é o obtido imediatamente antes da varredura da amostra
  - Pode-se usar varreduras intercaladas amostra/background
  - Pode-se usar purga com nitrogênio
  - Alguns aparelhos têm correção ativa de efeitos de background

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

- Resolução
  - Quanto maior a diferença de caminho óptico, mais resolução terá o interferograma e consequentemente o espectro
  - Δ = O.P.D. Máx, determina o limite de resolução do equipamento:

$$\Delta\nu = \frac{1}{\Delta} cm^{-1}$$

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

Vantagens do FT-IR sobre o IR Dispersivo

- Energia
  - Relação Sinal/Ruído muito melhor
  - No dispersivo:
    - Um elemento de resolução por vez, definido pelo tamanho da fenda
  - No FT
    - Todo o espectro de uma só vez

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Vantagem de Fellgett

$$VF = \sqrt{\frac{\nu_1 - \nu_2}{\Delta \nu}}$$

- Onde consideramos os limites de varredura dividido pela resolução
- De 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} (típica para FT e Dispersivo) a vantagem é de 30 vezes em Sinal/Ruído

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

- Vantagem na Energia Total (Jacquinot)
  - A energia da fonte atinge a amostra como um todo e não comprimento de onda a comprimento de onda
  - É possível trabalhar com amostras que absorvem pouco
  - No dispersivo, porém, pode-se variar a fenda, aumentando a energia mesmo se em detrimento à resolução

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Vantagem em Energia, na prática

– Num FT-IR:

- Se fixarmos o tempo, obteremos um espectro com uma relação sinal/ruído muito melhor que no dispersivo
- Se fixarmos uma relação sinal/ruído desejada, obteremos um espectro nessa condição muito mais rápido

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

Vantagem em Aplicações

A amostra só existe num curto intervalo de tempo:

- CG-FT-IR
- TA-FT-IR

Num dispersivo, com minutos de varredura, não seria possível monitorar esses processos.

Pode-se atingir 20 espectros por segundo num FT-IR equipado com detector MCT

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Vantagem em aplicações

- Amostras difíceis
  - Absorvem muito ou muito pouco
  - Em pequena quantidade
  - Exigem acessórios de menor eficiência

Sinal/Ruído melhor em cada espectro

O ruído diminui proporcionalmente a raiz quadrada do número de varreduras

Menor tempo por varredura

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Vantagem em Exatidão

- Exatidão FT-IR típica de $\cong$ 0.01 cm^{-1}
- Melhor Exatidão de Dispersivos $\cong$ 2 cm^{-1}
- Exatidão obtida pela auto-calibração da posição do espelho, ou O.P.D. por um laser
- O Interferograma do laser (monocromático) pode ser facilmente calculado e o O.P.D. deduzido a partir do cálculo
- O O.P.D. obtido é usado para o cálculo do espectro

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Outras Vantagens

- Resolução Constante
  - No dispersivo, mantém-se a energia constante variando-se a fenda
  - A resolução do dispersivo é função da largura da fenda, que se abre para regiões onde a fonte não é eficiente (extremos), degradando a resolução, de 3 para 10 cm^{-1}, tipicamente)
  - No FT-IR a resolução é função da distância percorrida pelo espelho e da função de apodização e é constante em toda a faixa

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Outras vantagens

- Sem efeitos de Polarização
  - A radiação IR que passa por uma grade de difração sofre polarização e a transmissão passa a ser função da orientação do vetor elétrico da radiação
  - Num FT-IR, não há grade, nem esse efeito

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Espectroscopia NIR

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

O que é Espectroscopia NIR ?

- Está entre as regiões do VISÍVEL e do INFRAVERMELHO MÉDIO do espectro eletromagnético
- Aprox. de 660 nm a 2500 nm (15000 cm^{-1} a 4000 cm^{-1})
    - Número de onda ~$1/\lambda$ em cm
- Deve-se à Interação da radiação com a amostra por:
  - transmissão
  - reflexão difusa/especular
- Mostra harmônicas e bandas de combinação do MIR

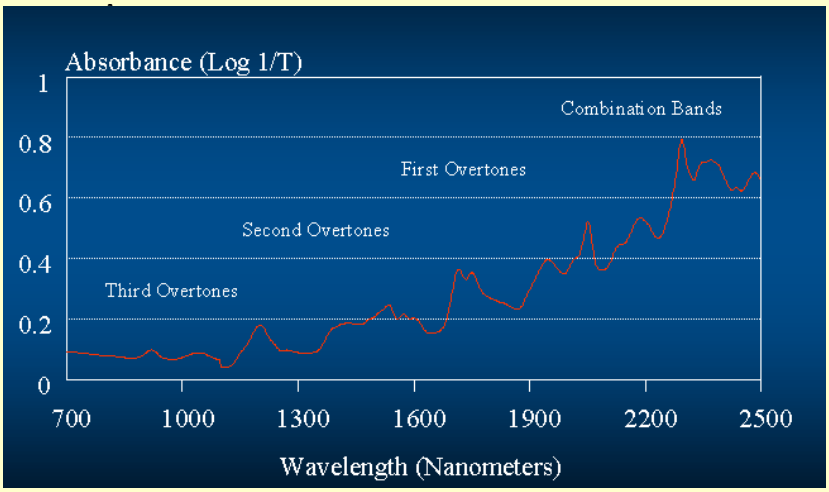
1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Interação do NIR com a amostra

- Moléculas Orgânicas absorvem a Luz NIR que as faz vibrar
- Bandas de Absorção são caracteristicamente largas na região do NIR
  - Maior uso de matemática aplicada para extrair resultados
- Absorções NIR devidas a Harmônicas são fracas e permitem medida direta da amostra
  - Menor preparo de amostra que o MIR
- Vidro é transparente ao NIR, permitindo amostragem no próprio recipiente de embalagem

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

COMBINAÇÕES E



1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Pontos Fortes NIR

- Pouca ou nenhuma preparação da Amostra
- Fácil de usar, dispensa analista experiente
- Minimização de fonte de incertezas analíticas (preparação de amostra)
- Instrumentação rápida, robusta, confiável e flexível
- Informação Química e Física da amostra
- Maioria dos orgânicos absorvem
- Análise qualitativa objetiva e análise de múltiplos constituintes em uma só varredura
- Não destrutiva, sem reagentes
- Fibras ópticas - análise remota

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

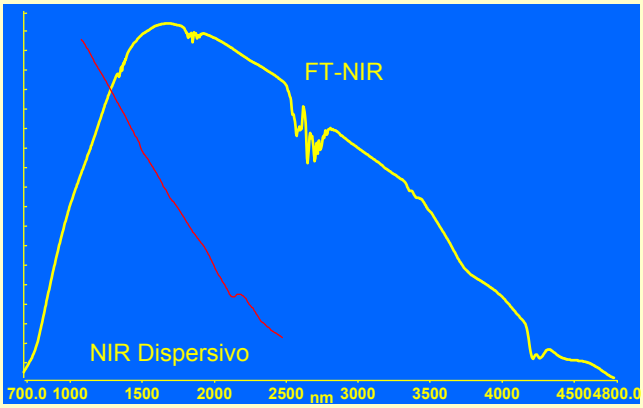
Porém

- Espectros complexos
  - Podem requerer Quimiometria
- Bandas Fracas
  - Não é uma técnica para traços (ppm)
- Robustez das Calibrações
  - Mudança de componentes, processo, estabilidade do Produto, impurezas, granulometria, etc, requer um novo modelo (calibração)
- Nem sempre bem aceita:
  - História (Dispersivo)
  - Requer validação de metodologia

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Energia NIR em transmissão: Resposta FT vs Dispersivo



Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

FT-NIR dá mais informação que o dispersivo

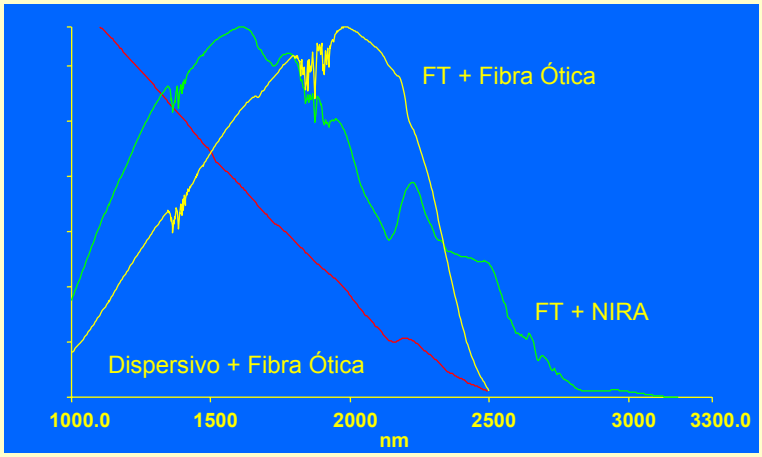
- Faixa NIR estendida
- Melhor resolução
  - No dispersivo, mantém-se a energia constante variando-se a fenda.
  - A resolução do dispersivo é função da largura da fenda, que se abre para regiões onde a fonte não é eficiente (extremos), degradando a resolução, de 3 para 10 cm^{-1}, tipicamente.
  - No FT-IR a resolução é função da distância percorrida pelo espelho e da função de apodização e é constante em toda a faixa.
- Melhor precisão e exatidão de comprimento de onda
  - Exatidão FT-IR típica de $\cong$ 0.01 cm^{-1}
  - Melhor Exatidão de Dispersivos $\cong$ 2 cm^{-1}
- Excelente sinal/ruído com baixas energias
  - Vantagem de Fellget

$$VF = \sqrt{\frac{\nu_1 - \nu_2}{\Delta\nu}}$$

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

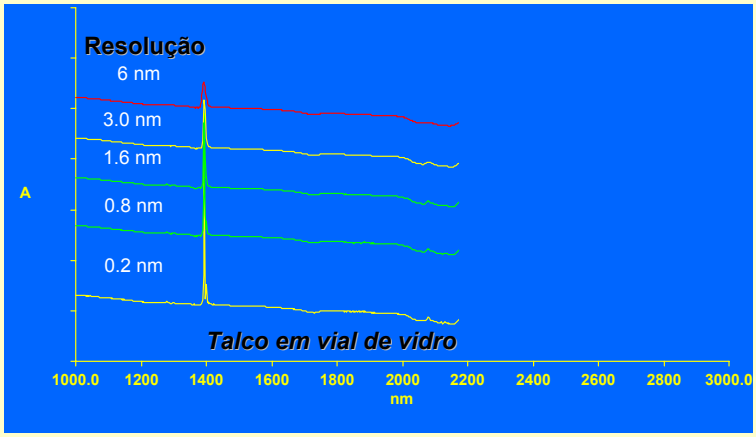
Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Extensão de range usando acessórios



Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

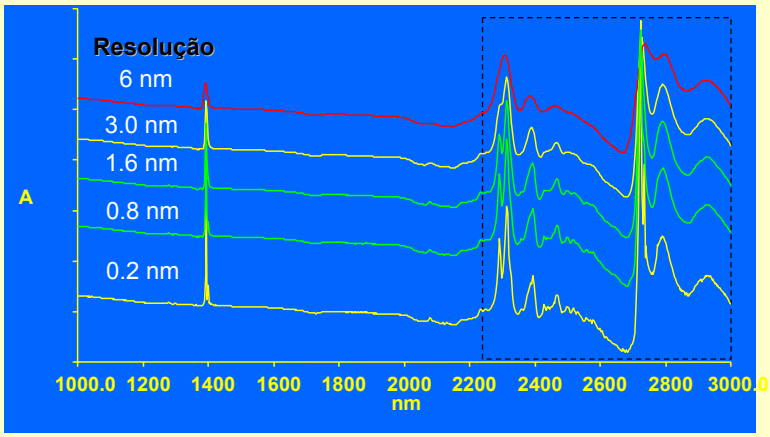
O que o dispersivo vê ?



1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

FT-NIR fornece muito mais informação !



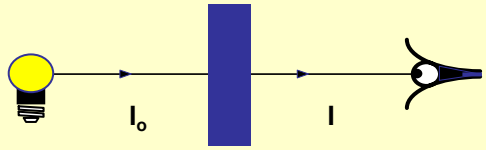
Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Acessórios para amostragem

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Transmissão



Fonte **Amostra** **Detetor**

$$\% T = \frac{I}{I_o} \times 100 \qquad A = -\log_{10}\frac{I}{I_o} = E \times C \times L$$

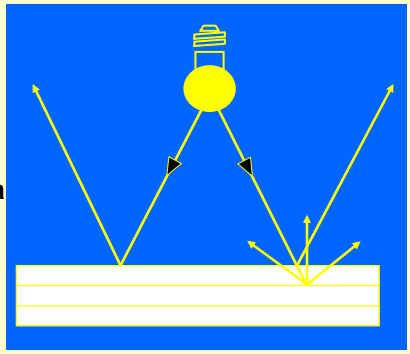
Lei de Beer

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Reflectância

Fonte

Reflectância Especular



Reflectância Difusa

Amostra

O espalhamento não é constante – varia com tamanho de partícula e comprimento de onda

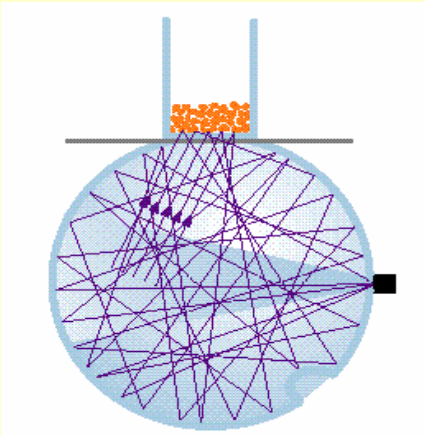
1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

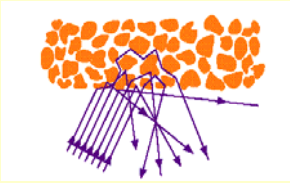
Acessórios para cada tipo de amostra

Forma	Amostra	Métodos de amostragem
Solido	Pós Ceras	Reflectância – no frasco, vial, probe, através da embalagem
	Comprimidos e Capsulas	Transmissão ou reflectância
Liquido	Solventes Soluções Líquidos Viscosos	Transmissão ou transflexão – cela, vial, cela de fluxo, probe de transmissão, vial & refletor, probe de transflectância. CO : aq. 0.5-1mm, não aq. 2-4mm

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

REFLECTÂNCIA - NIRA





1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Reflectância - NIRA

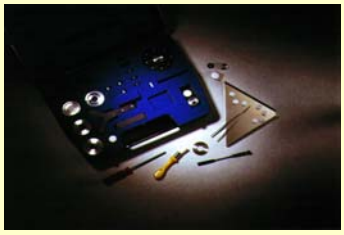
- Amostra ou frasco colocado diretamente sobre a plataforma
- Medida através do frasco vítreo ou por amostragem remota
- Plataforma robusta
  - Sem alinhamentos
- Plug and play
  - sem regulagens
- Auto-verificação
- Para vários tipos de amostra

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

Reflectância - NIRA

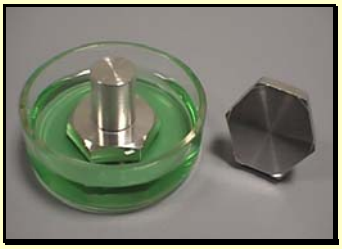
Kit de Acessórios padrão

- Adaptores para vários tipos de amostra
- Placas de Petri
- Ferramentas de limpeza



Acessórios Opcionais para transflectância (líquidos)

- Líquidos, pastas, géis
- Análises Quali e Quantitativas
- CO. ~0.5 mm
- Celas descartáveis



1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Reflectância com rotação de amostra NIRA

- Acessório Spinner
  - partículas grandes
  - pós não homogêneos
  - Porta amostras descartáveis ou de fundo reto
  - Giro automático na varredura

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Amostrador aspirador de líquidos - Sipper

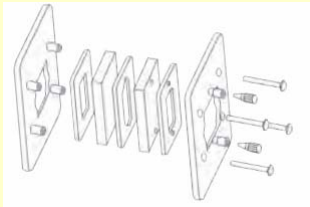
- Sem preparo de Amostra
  - Erro de amostragem minimizado
  - Todas amostras de voláteis a óleos
- Controle por Software integrado
- Ideal para análises quantitativas

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Métodos Clássicos

- Transmissão
  - Celas para líquidos seladas
  - Celas semi-desmontáveis
  - Celas desmontáveis
- A escolha depende da aplicação (quali/quanti) e amostra (viscosidade, emulsões, etc.)



Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Opções para amostragem remota

- Líquidos e Sólidos
- Segurança
  - Sistema completamente passivo para áreas de risco
- Conveniência
  - Fibras longas (6m)
  - Fácil de Usar
  - Leve
  - Operação remota
- Baixa Manutenção
  - Janela de Safira
  - Sem conexão elétrica
  - Fibra substituível

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

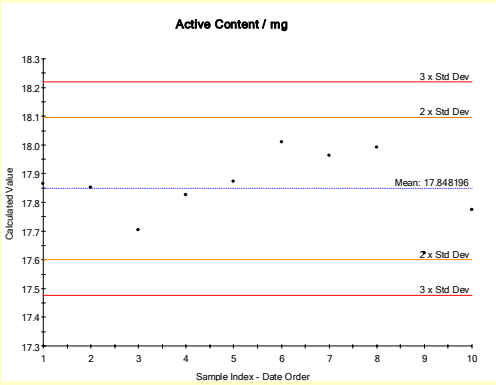
Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Amostrador automático
Tablet Autosampler

- Transmissão ou reflectância
- Diversas posições para amostra
- Roda de amostra intercambiável
- Moldes customizáveis eliminam luz espúria
- Suportes para pó
- Plug-and-play

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

- Gráfico de Concentração de Ativo num Lote típico
- Mostra média, desvio padrão e valores individuais



1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Análise Qualitativa

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

- Análise Qualitativa
  - "Identificação de Materiais"
- Métodos possíveis:
  - Inspeção visual:
    - Superpor espectros
    - Verificar presença de todas as bandas, intensidades relativas, larguras e posições de banda, etc.
    - Considerar influências da atmosfera, ruído, solvente e outros artefatos
  - Subtração:
    - Obter o espectro diferença, otimizando o fator
    - Bandas positivas ou negativas indicam diferenças
    - Decidir se as bandas são efeitos de matriz ou reais

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Compare

- Compara um espectro
  - A qualquer espectro salvo anteriormente
  - A um padrão
  - A um diretório de espectros obtidos nas mesmas condições
  - Pode indicar diferenças de concentração
  - Pode fornecer a identificação da amostra

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

Compare

- Usa filtros que maximizam a informação Química sobre a amostra e minimizam ou eliminam as demais
- Informa um coeficiente de Correlação, que pode ser usado em especificações do tipo passa/não passa
- Espectros devem ser obtidos/comparados com resolução (data interval), apodização e faixa espectral idênticas

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

- Compare

$$Correlação = \frac{\sum w_i A_i B_i}{\sqrt{\sum w_i A_i A_i} * \sqrt{\sum w_i B_i B_i}}$$

- Onde:
  - Ai e Bi são as Absorbâncias nos números de onda i
  - wi são fatores fornecidos pelos filtros, variando entre 0 ou 1

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

- Compare
- Filtros
  - Intensidade
    - Diminui a influência das regiões onde a relação sinal/ruído é ruim devido à intensidade menor da emissão da fonte, isto é, os extremos do espectro
  - Ruído
    - Diminui a influência de regiões onde a absorção é muito elevada e consequentemente o ruído é alto
  - Esses dois filtros só funcionam simultaneamente

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

- Compare
- Filtros
  - Gás Carbônico e água
    - Eliminam ou minimizam as características espectrais nas regiões onde esses compostos produzem bandas
    - 2390 a 2280 cm^{-1} (CO_2)
    - 7450 a 6950 cm^{-1} ,5600 a 5100 cm^{-1} , 4000 a 3500 cm^{-1} e 1900 a 1300 cm^{-1} (H_2O)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

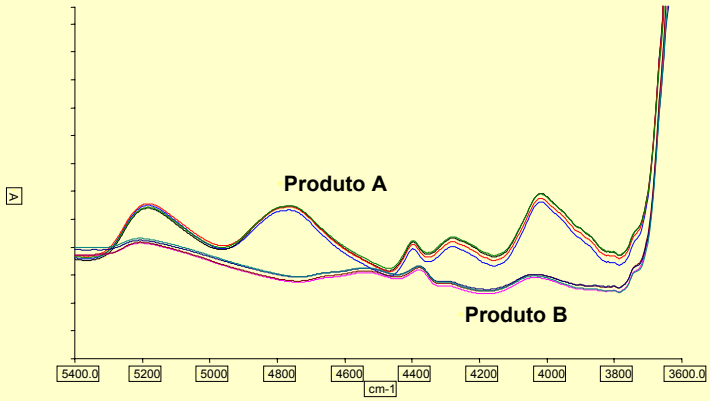
- SIMCA
  - Soft Independent Modeling of Class Analogy
  - Casos mais complexos
- Compare – método por similaridade
- SIMCA – método por distância
  - Distância entre o espectro em análise e um grupo de espectros referência
  - Verifica se o espectro pertence ou não ao grupo

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

- SIMCA ou COMPARE ?
  - Avaliar as fontes de variabilidade:
    - Entre lotes diferentes da mesma amostra
    - Entre amostragens diferentes da mesma amostra (temperatura, empacotamento da amostra para reflectância difusa, etc.)
    - Entre amostras diferentes que devem ser discriminadas

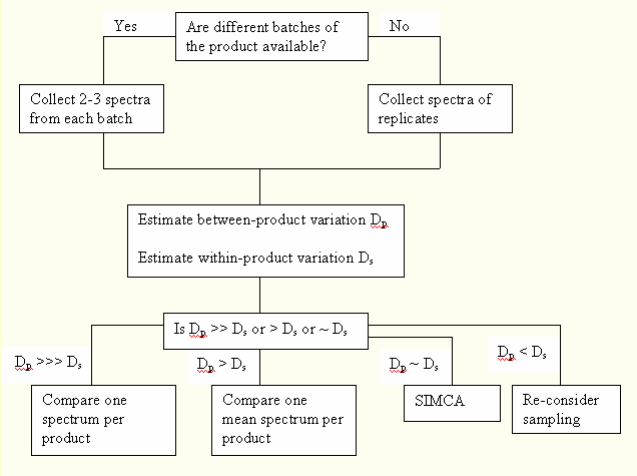
Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool



- **Dp: diferenças entre produtos**
- **Ds: diferenças no mesmo produto**

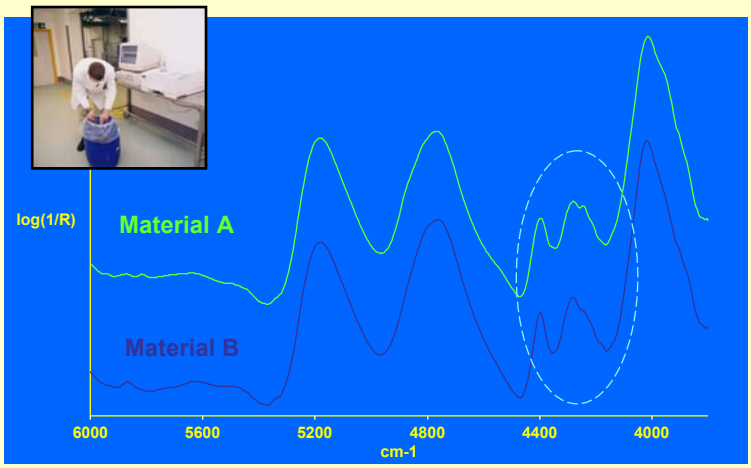
1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool



Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Problema Típico de Discriminação

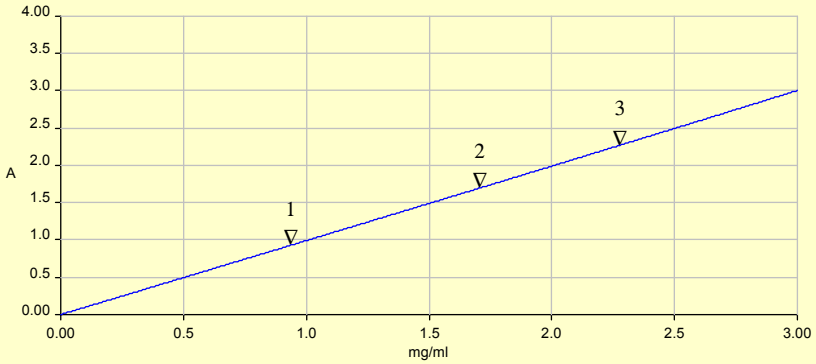


1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Análise Quantitativa

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

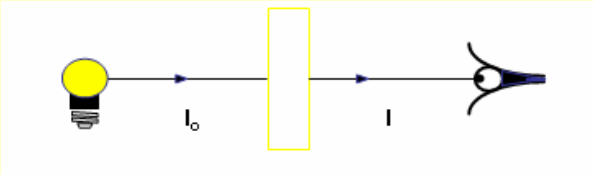
Análise Quantitativa



1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Análise Quantitativa

- **O Que é medido**



Luminosidade Transmitida = I
Luminosidade Incidente = Io

Transmitância = I/Io

%T = Transmitância x100

Absorbância = log(1/Transmitância)

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

Lei de Lambert-Beer

Absorbância = ε c *l*

ε = Absortividade Molar

c = Concentração (moles/L)

***l* = Caminho ótico (cm)**

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

- A Lei de beer é função do comprimento de onda (λ)
- Deve-se escolher um λ analítico
- Pode-se também trabalhar por área de uma banda (como cromatografia)
- Pode-se trabalhar com relação entre intensidades ou áreas de bandas
  - Desconta-se assim pequenas variações de caminho óptico, por exemplo

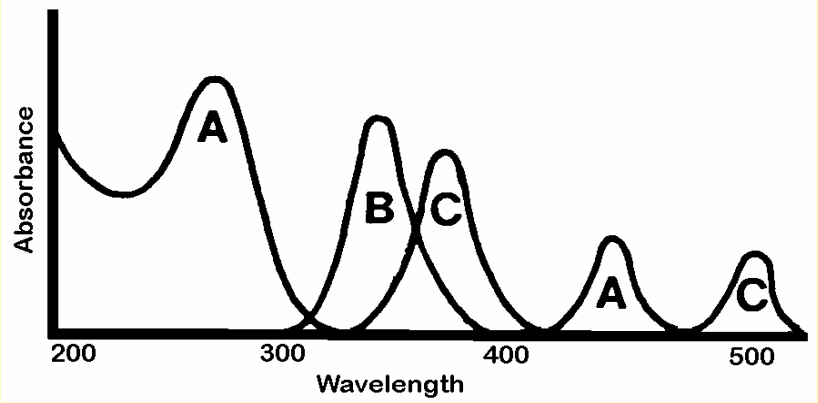
Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Curva de Calibração

- Varra a amostra no solvente para determinar o comprimento de onda analítico
- Inicialmente, varra uma diluição em série para estabelecer os limites de detecção superior e inferior
- Mantenha a absorbância entre 0.2 e 2.0 A
- Use pelo menos três padrões para construir a curva de calibração

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Escolha dos λs analíticos



INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

Uma vez definidos os parâmetros analíticos podemos utilizar um programa para quantificação com base em lei de Beer, como o Spectrum Beer's Law

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

- Métodos Quimiométricos
  - Nem todas as quantificações são simples
    - Mistura de picos (interferência)
    - Desvios da Lei de Beer
    - Pequena variação espectral com a propriedade em estudo
    - Correlação de concentração com intensidade imperceptível visualmente
    - Misturas muito complexas, com muitas variáveis mudando ao mesmo tempo

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA PARA O SETOR DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

- Métodos Quimiométricos
  - Deixe o programa escolher para você !
  - Usa-se um pacote quimiométrico como o Spectrum Quant+
  - Muito utilizado no NIR, onde as variações espectrais são relativamente pequenas
  - As propriedades medidas não se limitam a concentrações, podem ser quaisquer, basta que de alguma forma influam no espectro (ex. espessura de filme, densidade) e que possam ser modeladas pelos padrões.
  - Importante ferramenta analítica

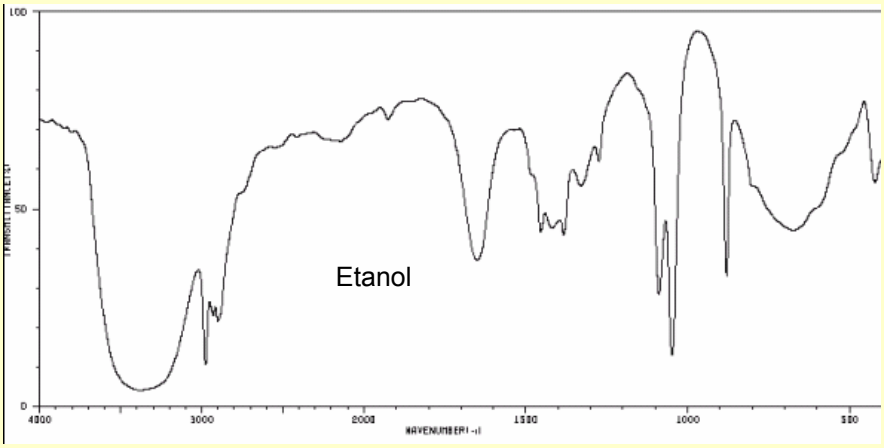
1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Aplicações

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

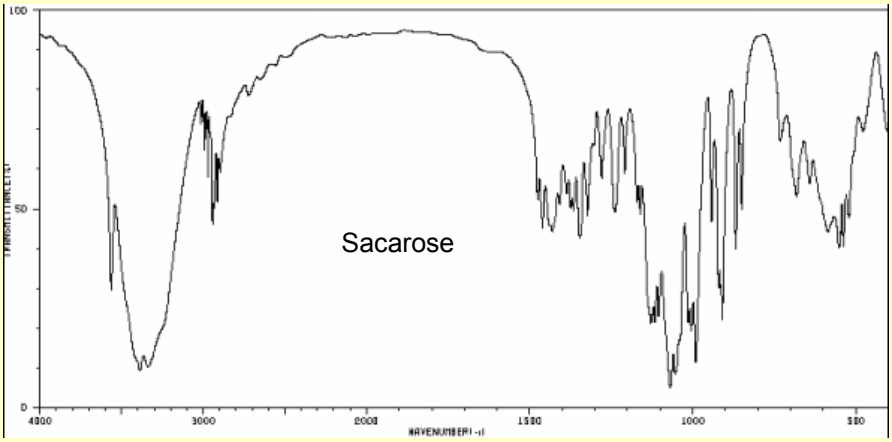
Identificação



1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

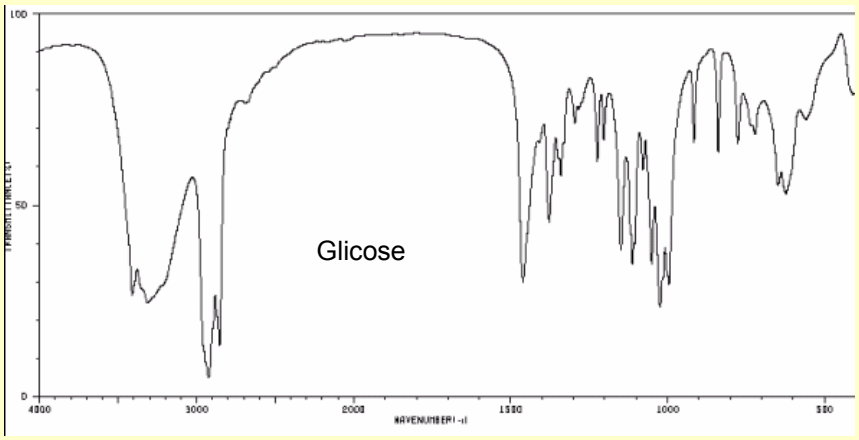
Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Identificação



Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

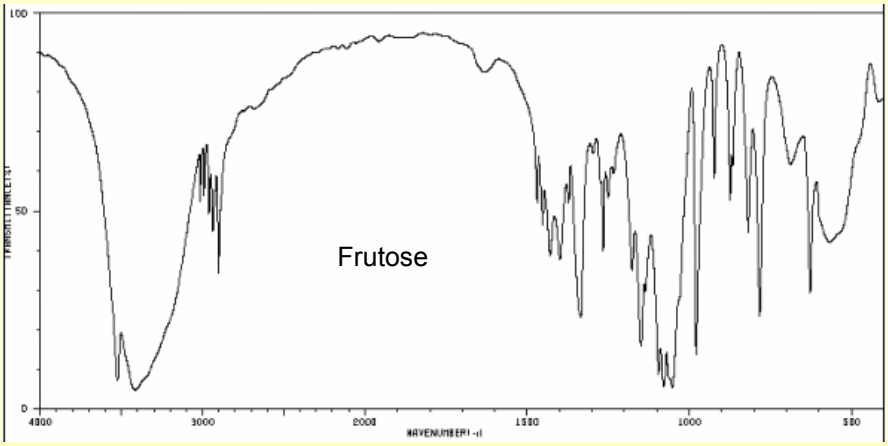
Identificação



1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Identificação



Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Controle da fermentação

A fermentação é um processo muito complexo que possui muitos parâmetros que podem afetar o produto final (álcool). Por isso é importante a sua monitoração através das medidas de açúcar, ácidos, álcool, etc...
É possível fazer essas análises por NIR de maneira rápida e simultânea, substituindo técnicas como o HPLC.

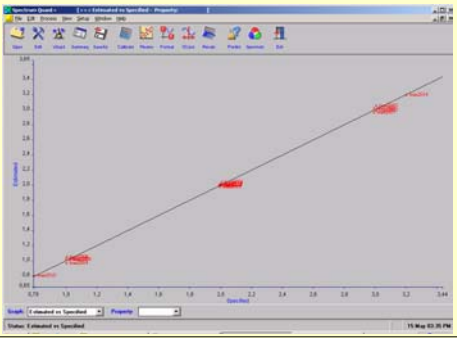
Component	Approximate RMSECV
Ethanol	0.14
Dextrins	0.5
Dextrose	0.46
Maltose	0.52
Lactic Acid	0.11
Glycerol	0.07

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Controle do processo de fabricação do açúcar

A técnica de reflectância tem sido empregada na determinação de açúcar, umidade, quantidade de fibra, teor de lignina e cera em cana de açúcar.
A quantidade de matéria seca e açúcar, por exemplo, são detectadas com um erro de 0,3 – 0,4% usando NIR.



Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Dúvidas???????

PerkinElmer do Brasil
Perdizes - São Paulo

1957 – 2007 Cinqüentenário de criação do Conselho Regional de Química IV Região (SP/MS)

Instrumentação analítica para o setor de açúcar e álcool

Obrigado pela atenção!

Thiago Fatobene
Especialista de Aplicação
thiago.fatobene@perkinelmer.com

PerkinElmer do Brasil
Perdizes - São Paulo