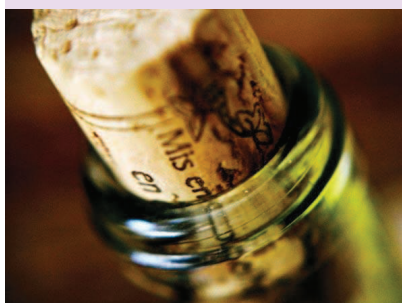




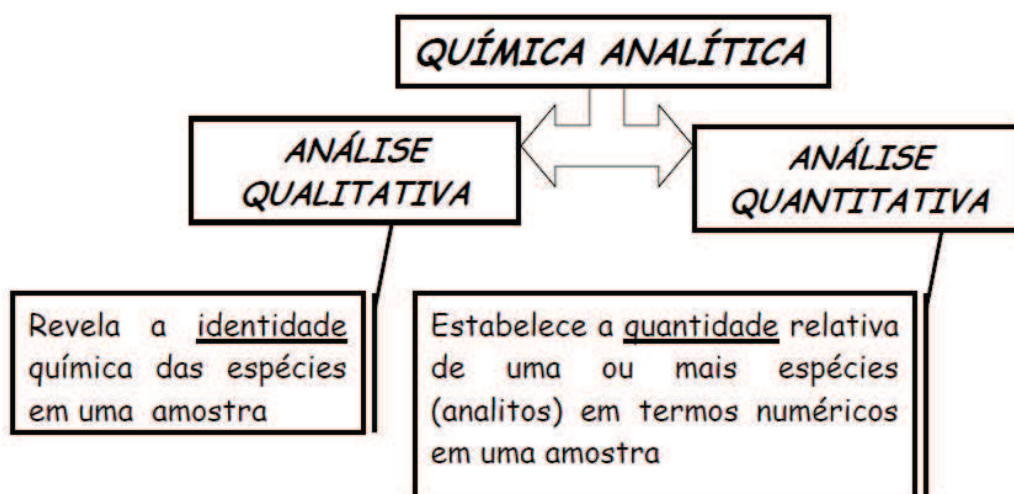
Análises Químicas



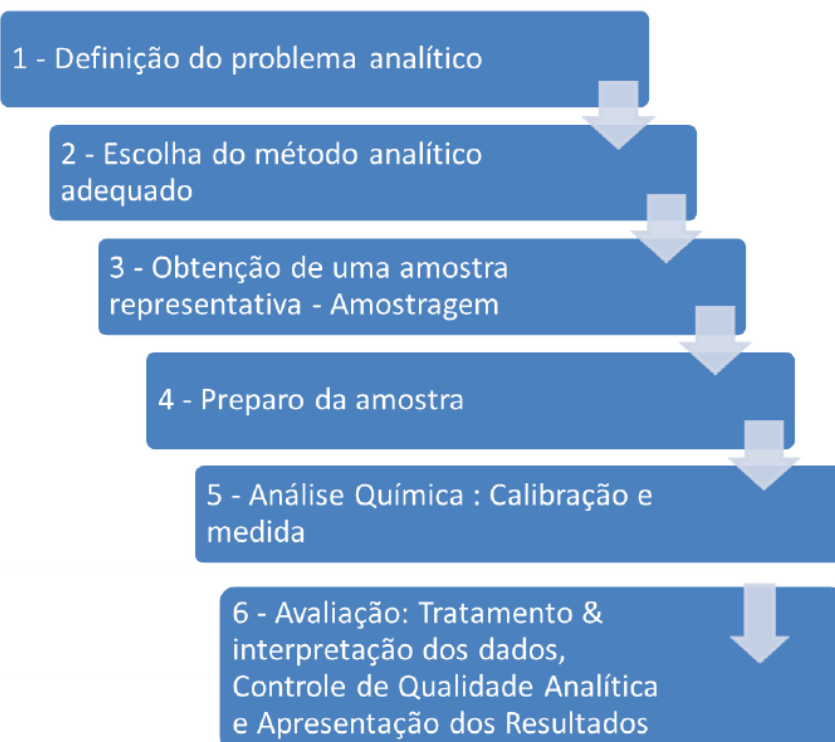
Vinícius Caliari

INTRODUÇÃO À QUÍMICA ANALÍTICA

Química Analítica é o ramo da química que envolve a separação, identificação e determinação das quantidades relativas dos componentes de uma amostra.



De um modo geral, a **análise química quantitativa** pode ser estabelecida em etapas, com grau de importância e influência no resultado final da análise:



DEFINIÇÃO DO PROBLEMA ANALÍTICO

Traduzir questões gerais, em questões específicas acessíveis que possam ser reproduzidas através de **medidas químicas**.

Problema analítico?

Objetivo da análise?

Determinação de cálcio e magnésio na água para avaliação da sua dureza e classificação quanto ao uso ou destinação.

Avaliação dos níveis de concentração de herbicidas em um lote de morangos.

Exemplos:

Controle de qualidade (matéria prima e/ou produto final)

Controle de produção (adição de C, Ni, Cr na fabricação de aço)

Avaliação ambiental (poluentes)

Exposição ocupacional (análise do ambiente ou fluídos biológicos)

FATORES QUE INFLUENCIAM NA ESCOLHA

1) **Faixa de concentração da espécie a ser analisada:** O analito é um componente majoritário (Métodos clássicos) ou um componente traço (Métodos mais sensíveis - instrumentais)?

Quanto menor o nível de concentração analisado, mais crítico será o risco de contaminação a partir de reagente e aparatos.

Componente	Nível de concentração
traço	menor que 0,01%
micro	0,01 a 1%
macro	1 a 100%

2) **Nível de exatidão desejado:** O tempo requerido para a uma análise aumenta de forma exponencial com nível de exatidão desejado.

3) **Componentes presentes na amostra - Interferentes:** É necessário conhecer a composição química aproximada da amostra antes de selecionar um método para a determinação quantitativa de um ou mais componentes. Uma análise qualitativa pode ser realizada para uma triagem da amostra identificando componente que possam interferir no método a ser escolhido.

4) **Propriedade física e química da amostra bruta**

Homogeneização da amostra;

Perdas por volatilidade;

Alteração da composição, durante armazenamento ou sob condições de análise;

5) **Número de amostras & tempo de análise**

Métodos para decomposição ou dissolução da amostra sem perda de analito.

MÉTODO ANALÍTICO OU METODO DE ANÁLISE

Um método em que a quantidade medida é definida pela sequência encontrada em conformidade com o procedimento estabelecido (IUPAC, 1995)

A abordagem utilizada para examinar a amostra e seu analito.



Métodos Clássicos

- Produzem resultados usando quantidades determinadas experimentalmente, como massa ou volume, juntamente com massas atômicas ou moléculares e reações bem definidas.



Métodos Instrumentais

- Utiliza um sinal gerado por um instrumento para detectar a presença de um analito ou determinar a quantidade de um analito em uma amostra.

Mais baratos



Métodos Clássicos

- Ideal para análises esporádicas
- Baixo custo
- Aparelhagem de fácil aquisição
- Macro constituinte



Métodos Instrumentais

- Ideal para rotina
- Custo mais elevado
- Pessoal treinado
- Análise de traços
- Necessita calibração do aparelho
- Grande aplicação em indústria
- Maior sensibilidade

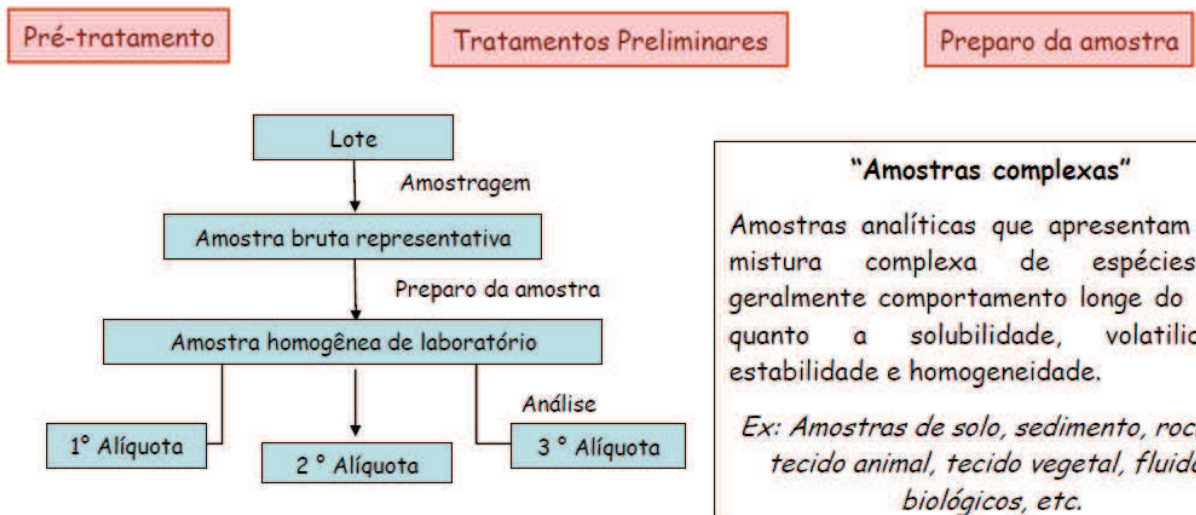
Quais os fatores desejável no método escolhido?

- Método deve ser eficiente e, sempre que possível, simples e rápido;
- Não deve causar danos ao recipiente no qual a amostra será tratada;
- Não deve causar qualquer perda do constituinte de interesse;
- Não deve permitir ou promover contaminação dos constituintes a serem determinados, inserções de interferentes, a não ser que possam ser facilmente removidos.
- Máxima segurança operacional

AMOSTRAGEM

Amostragem é o processo de selecionar uma amostra bruta representativa de um lote ou população a ser investigada, refletindo adequadamente as propriedades de interesse.

Preparo da amostra é o processo que converte uma amostra bruta em uma amostra de laboratório homogênea. Também, referem-se, as etapas que eliminam as espécies interferentes ou que concentram os constituintes em análise.



AMOSTRA
Porção do material
coletado para análise.

MATRIZ
Conjunto de substâncias
que compõem uma amostra.

ANALITO
Substância em particular que
interessa medir ou estudar.

Análise de componentes
Majoritários.
Referi-se a substâncias
que compõem mais de
1 % da amostra



Análise de componentes
Minoritários.
Referi-se a substâncias que
compõem de 0,01 a 1 % da
amostra



Análise de componentes
traços.
Referi-se a substâncias
que compõem menos que
0,01 % da amostra.

Preparação de amostras para análise - Introdução

AMOSTRAGEM

É o conjunto de operações com as quais se obtém, do material em estudo, uma porção relativamente pequena, de tamanho apropriado para o trabalho no laboratório, mas que ao mesmo tempo represente corretamente todo o conjunto da amostra, a maior ou menor dificuldade dependerá da homogeneidade da matriz.

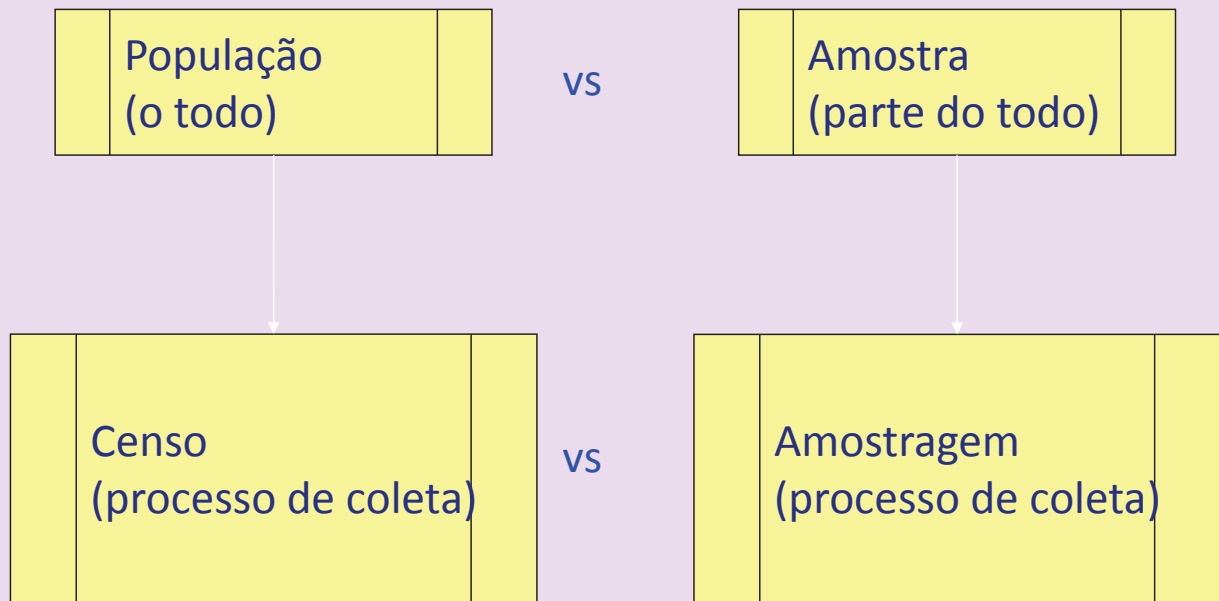
ALGUNS CONCEITOS IMPORTANTES

- **Amostra representativa** Amostra representativa se obtém, do material em estudo, uma porção relativamente pequena, mas que ao mesmo tempo represente corretamente todo o conjunto da amostra.
- **Lote**- É a quantidade de um alimento produzida dentro de um intervalo de tempo de funcionamento de uma linha de produção, sem interrupções
- **Unidade de amostra** - São as entidades individuais de cada lote de uma unidade de amostra

Amostra de lote- É o número (n) de unidades de amostra que será representante de todo o lote para fins de investigação

Unidade analítica - É a quantidade de alimento efetivamente utilizada na análise de uma unidade de amostra

Preparação de amostras para análise - Introdução



Preparação de amostras para análise - Introdução

Vantagens e desvantagens da AMOSTRAGEM

➤ Vantagens

- População infinita
- Menor custo
- Menor tempo
- Testes destrutivos

➤ Desvantagens

- População pequena
- Exigência de 100% de precisão
- Grande variabilidade na população

ANÁLISE QUÍMICA

Medir a concentração do analito em várias alíquotas idênticas (replicatas) para avaliar a incerteza da análise.

Para cada método devem ser verificadas todas as variáveis que afetam a análise propriamente dita, além dos interferentes químicos ou não, para que não haja comprometimento do resultado.

TRATAMENTO DE DADOS

Métodos de calibração (instrumentais)

Comparação com padrões analíticos certificados

Tratamento estatístico sempre que necessário, para validar os resultados.

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

O cuidado com todo processo de análise é muito importante, porque o resultado obtido é um número. Este número muitas vezes pode gerar ações imediatas de órgãos oficiais de saneamento básico, saúde pública ou ainda controle ambiental.

- Retirada de produtos do mercado
- Fechamento de indústrias
- Afastamento do trabalho
- Rodízio de automóveis
- Indicação para uma cirurgia

Soluções e Unidades de concentração

CONCENTRAÇÃO QUÍMICA

Solução é uma mistura homogênea de duas ou mais substâncias. A espécie em menor quantidade em uma solução é chamada de **soluto**, e a espécie em maior quantidade é chamada de **solvente**.

Concentração química de uma substância refere-se à quantidade de soluto contida em um dado volume ou massa de solução ou de solvente.

A concentração (em qualquer unidade) é válida para qualquer quantidade da solução, independente da massa e do volume.

1 - Solução 1 mol L^{-1} de HCl
($n^\circ \text{ mol} = 1 \text{ mol}$ em 1000 mL de solução).



2 - Uma alíquota de 10 mL da solução do frasco é transferida para outro recipiente ($n^\circ \text{ mol} = 0,01 \text{ mols}$ em 10 mL de solução).
Concentração da Solução = 1 mol L^{-1} de HCl

CONCENTRAÇÃO QUÍMICA

Solução é uma mistura homogênea de duas ou mais substâncias. A espécie em menor quantidade em uma solução é chamada de **soluto**, e a espécie em maior quantidade é chamada de **solvente**.

Concentração química de uma substância refere-se à quantidade de soluto contida em um dado volume ou massa de solução ou de solvente.

Lembrete!

A concentração (em qualquer unidade) é válida para qualquer quantidade da solução, independente da massa e do volume.

1. Concentração em g/L:

Representa a massa de soluto expressa em gramas por volume da solução expresso em litro.

2. Concentração em mol/L:

É o número de moles de uma substância por litro de solução.

Concentração entre [] é expressa em mol/L - concentração no equilíbrio

Exemplo 1: Uma porção de 100 mL água do mar contém 2,70 g de cloreto de sódio. Qual a concentração em $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl no oceano?

3. Partes por milhão (ppm) e partes por bilhão (ppb):

ppm \Rightarrow gramas de substâncias por 1 milhão de gramas da solução ou mistura total.

ppb \Rightarrow gramas de substâncias por 1 bilhão de gramas de solução ou mistura total.

$$1 \text{ ppm} = 1 \mu\text{g/g}$$

Soluções aquosas e bem diluídas
 1 mg/L ou $1 \mu\text{g/mL}$

$$1 \text{ ppb} = 1 \text{ ng/g}$$

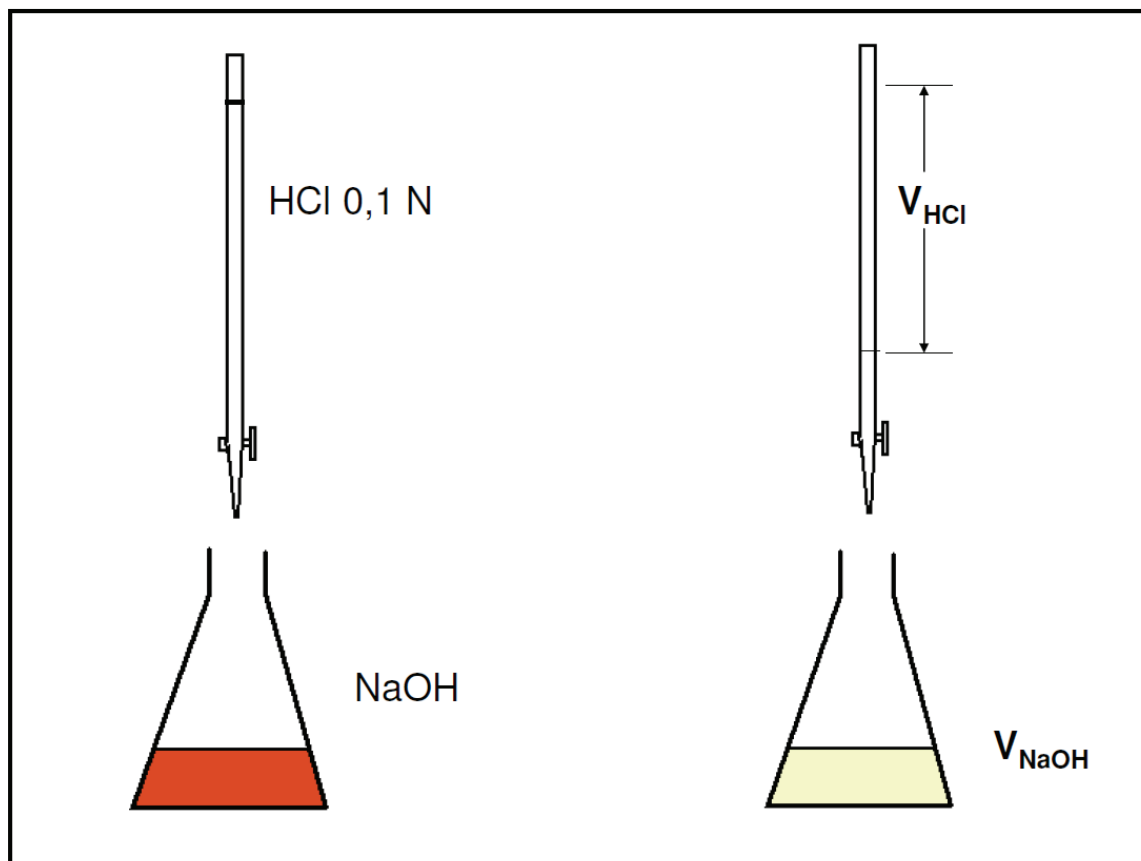
Soluções aquosas e bem diluídas
 $1 \mu\text{g/L}$ ou 1 ng/mL

TITULOMETRIA

Determinação do *título* (concentração) de uma solução, através de reação com uma solução de título conhecido e determinação de volumes de ambas as soluções

HCl
0,1 N

NaOH
?



CONCENTRAÇÃO DAS SOLUÇÕES: em titulometria, empregam-se com mais frequência concentrações expressas em *normalidade*.

SOLUÇÃO 1 N: contém 1 *equivalente-grama* de soluto por *litro* de solução.

$$N = \frac{\text{n}^\circ \text{ eq.g}}{V(\text{L})}$$

Em reações ácido-base, o equivalente-grama é calculado com base no mol e no número de H⁺ ou OH⁻ ionizáveis:



$$\text{Equivalente do HCl} = \frac{\text{Mol}_{\text{HCl}}}{1} = \frac{36,5}{1} = 36,5 \text{ g}$$



$$\text{Equivalente do H}_2\text{SO}_4 = \frac{\text{Mol}_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ g}$$

PREPARO DE 250 mL DE UMA SOLUÇÃO 0,1 N DE NaOH

Questão: qual a massa de NaOH que deverá ser dissolvida nos 250 mL?

Cálculo do equivalente-grama de NaOH:

$$\text{Mol} = 23 (\text{Na}) + 16 (\text{O}) + 1 (\text{H}) = 40$$

$$\text{N}^{\circ} \text{ de OH}^{-} \text{ ionizáveis} = 1$$

$$\text{Equivalente-grama} = 40 / 1 = 40 \text{ g}$$

Massa de NaOH para 250 mL de solução 0,1 N:

$$N = \frac{\text{n}^{\circ} \text{ eq.g}}{V(\text{L})}$$

$$0,1 = \frac{\text{n}^{\circ} \text{ eq.g}}{0,25}$$

$$\text{n}^{\circ} \text{ eq.g} = 0,025$$

$$\text{n}^{\circ} \text{ eq.g} = \frac{\text{massa}}{\text{eq.g}}$$

$$0,025 = \frac{\text{massa}}{40}$$

$$\text{massa} = 1 \text{ g de NaOH}$$

PREPARO DE 250 mL DE UMA SOLUÇÃO 0,1 N DE HCl

Questão: qual a massa de HCl que deverá ser dissolvida nos 250 mL?

Cálculo do equivalente-grama de HCl:

$$\text{Mol} = 35,5 (\text{Cl}) + 1 (\text{H}) = 36,5$$

$$\text{N}^{\circ} \text{ de H}^+ \text{ ionizáveis} = 1$$

$$\text{Equivalente-grama} = 36,5 / 1 = 36,5 \text{ g}$$

Massa de HCl para 250 mL de solução 0,1 N:

$$N = \frac{\text{n}^{\circ} \text{ eq.g}}{V(\text{L})}$$

$$0,1 = \frac{\text{n}^{\circ} \text{ eq.g}}{0,25}$$

$$\text{n}^{\circ} \text{ eq.g} = 0,025$$

$$\text{n}^{\circ} \text{ eq.g} = \frac{\text{massa}}{\text{eq.g}}$$

$$0,025 = \frac{\text{massa}}{36,5}$$

$$\text{massa} = 0,9125 \text{ g de HCl}$$

Problema: o HCl é disponível em solução aquosa concentrada, fumegante. Não se pesam soluções; medem-se volumes de soluções.

Devemos saber a *concentração de HCl* na solução concentrada do ácido.

A concentração nominal é 37% de HCl. Isso significa: 37 g de HCl em 100 g de solução.

Para calcular o volume da solução concentrada que contém 0,9125 g de HCl, precisamos saber a *densidade* da solução. A densidade é igual a 1,2 (i. e., 1,2 g por mL).

HCl conc.

37%

d = 1,2

$$d = \frac{\text{massa (g)}}{V(\text{mL})}$$

Primeiro, precisamos calcular a massa de solução concentrada de HCl que contém 0,9125 g de HCl. Em seguida, calcularemos o volume da solução que contém essa massa.

$$\begin{array}{ccc} 37 \text{ g} & \text{—————} & 100 \text{ g} \\ 0,9125 \text{ g} & \text{—————} & x \text{ g} \end{array} \quad x = 2,4662 \text{ g}$$

Massa de solução de HCl que contém 0,9125 g de HCl

$$d = \frac{\text{massa (g)}}{V(\text{mL})}$$

$$V = 2,05 \text{ mL}$$

$$1,2 = \frac{2,4662}{V(\text{mL})}$$

Volume de solução de HCl que contém 0,9125 g de HCl

OUTROS FATORES QUE DEVEM SER CONSIDERADOS:

1. NaOH é um reagente muito ativo. Absorve CO_2 e H_2O avidamente.
2. Não se sabe *exatamente* qual a concentração de HCl nas soluções comerciais concentradas do produto.

PROCEDIMENTO PADRÃO NO PREPARO DE SOLUÇÕES:

1. Toma-se 10% a mais da massa necessária para o preparo da solução desejada.
2. Titula-se a solução com uma solução de título exatamente conhecido.
3. Dilui-se a solução para o título requerido.

COMO FAZER A DILUIÇÃO?

EXEMPLO: temos 230 mL de uma solução de NaOH 1,1134 N.
Queremos diluí-la para 1,0000 N.

PROCEDIMENTO PARA CÁLCULO DE VOLUMES NAS DILUIÇÕES

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$1,1134 \times 230 = 1,0000 \times V_2 \quad V_2 = 256,08 \text{ mL}$$

AOS 230 mL, DEVEM-SE ACRESCENTAR 26,08 mL (256,08 – 230) de ÁGUA. TEREMOS ENTÃO 256,08 mL DE SOLUÇÃO 1 N.

COMO SE OBTÉM COM PRECISÃO O TÍTULO DE UMA SOLUÇÃO?

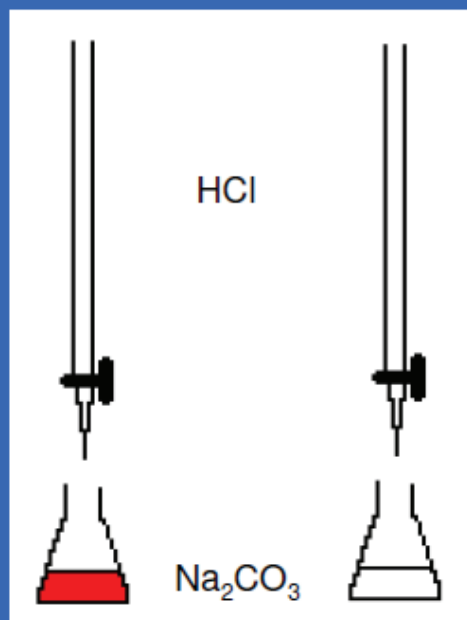
Dificuldade: tanto NaOH quanto HCl não são disponíveis em condições que garantam precisão na medida de suas massas.

RECORRE-SE A SUBSTÂNCIAS QUE TENHAM CARACTERÍSTICAS DE PUREZA E ESTABILIDADE QUE SATISFAÇAM OS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA SEU USO COMO *PADRÕES PRIMÁRIOS*.

Para fins titulométricos com reações ácido-base, usa-se o Na_2CO_3 como padrão primário. Dizemos que soluções de Na_2CO_3 são usadas para a *padronização* das soluções titulantes.

PROCEDIMENTO: prepara-se uma solução de Na_2CO_3 com título precisamente conhecido. Para isso, a massa é medida em balança analítica e o volume é ajustado em balão volumétrico.

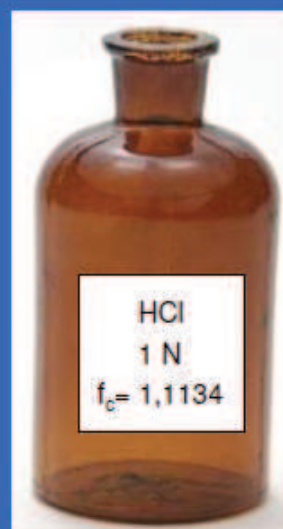
Usa-se essa solução para padronizar a solução de HCl desejada.



NÃO É USUAL EMPREGAREM-SE NÚMEROS FRACIONÁRIOS PARA EXPRESSAR CONCENTRAÇÕES DE SOLUÇÕES (1,1134 N, POR EXEMPLO).

CALCULA-SE UM FATOR DE CORREÇÃO (f_c).

MULTIPLICANDO-SE f_c PELA NORMALIDADE NOMINAL (EX. 0,1 N), OBTÉM-SE A NORMALIDADE REAL.



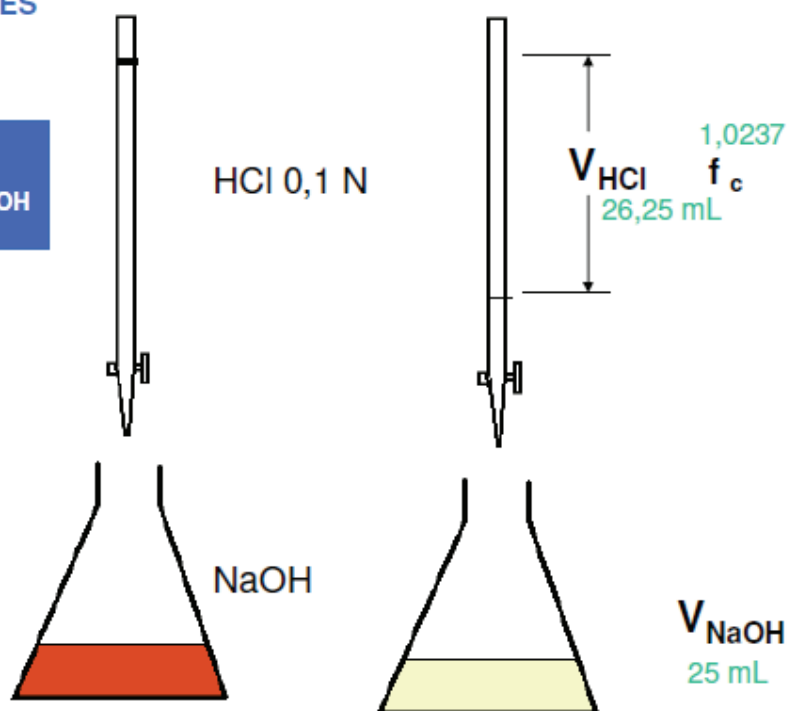
CÁLCULO DE CONCENTRAÇÕES EM TITULOMETRIA

$$N_{\text{HCl}} \cdot f_c \cdot V_{\text{HCl}} = N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot f_c \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}$$

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{0,1 \cdot 1,0237 \cdot 26,25}{25}$$

$$N_{\text{NaOH}} = 0,1075$$



Teoria dos Erros

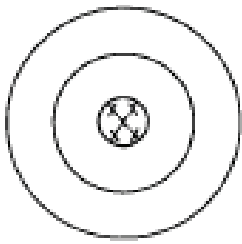
A medida de uma quantidade física envolve sempre 3 elementos:

- # o sistema em estudo;
- # o instrumental usado na realização da medida;
- # o observador.

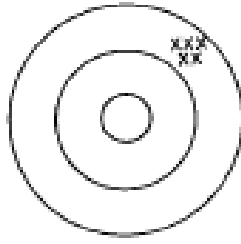
Mesmo quando estes 3 elementos são idênticos, os resultados obtidos nas sucessivas medidas diferirão, em maior ou menor extensão, do valor verdadeiro, de uma parte, e também entre si, de outra parte.

- ◆ Exatidão = fidelidade = concordância entre o valor obtido e o valor verdadeiro.
- ◆ Precisão = reprodutibilidade = concordância entre si de uma série de medidas da mesma qualidade.

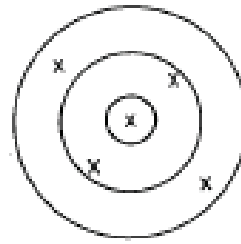
Exemplo:



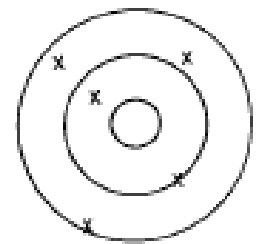
Resultado muito preciso
e muito exato



Resultado muito preciso
e pouco exato



Resultado pouco preciso
e muito exato



Resultado pouco preciso
e pouco exato

Erros Determinados:

- ◆ Erros de método: referem-se ao método analítico propriamente dito. Ex.: uso inadequado do indicador, precipitado parcial (solúvel), reação incompleta, co-precipitação, reações paralelas, volatilização do precipitado numa calcinação, etc.
- ◆ Erros operacionais: são relacionados com a capacidade técnica do analista. A inexperiência e a falta de cuidado podem ocasionar vários erros como, por exemplo, o chamado erro de preconceito.

- ◆ Erros instrumentais: são relacionados com imperfeições e limitações do equipamento. Ex.: peso analítico mal calibrado, vidraria volumétrica mal calibrada, ataque de reagentes sobre a vidraria, etc.
- ◆ Erros aditivos: independem da quantidade do constituinte. Ex.: perda de peso de um cadinho no qual se calcina um precipitado e erros nos pesos.
- ◆ Erros proporcionais: dependem da quantidade do constituinte. Ex.: impureza em uma substância padrão.

Erros Indeterminados ou Acidentais:

São de causa desconhecida, não se consegue prevê-los nem eliminá-los. O resultado pode ser alterado nos dois sentidos.

Minimização dos Erros Determinados:

Os erros determinados podem ser minimizados por um dos seguintes métodos:

calibração do aparelho e aplicação de correções;

corrida de prova em branco;

corrida de uma determinação de controle (ex.: liga padrão);

uso de métodos independentes de análise;

corrida de determinações em paralelo (precisão);

uso do método da adição de padrão;

Análises Pré-colheita

- Concentração de açúcares
- pH
- Potássio e outros minerais
- Compostos fenólicos
- Concentração de Nitrogênio
- Turbidez
- Aroma
- Sólidos Insolúveis
- Acidez titulável
- Álcool potencial

Amostragem vinhedo

A obtenção de amostras de suco ou uva que representem todo o vinhedo é imperativo

Maior representatividade é dada pela colheita de 100 a 200 bagas de diferentes cachos de uvas de todo o vinhedo

- Nunca dois cachos de uvas são iguais devido a diferente floração, fertilização e condições climáticas
- Cachos mais próximos do tronco apresentam níveis mais elevados de açúcar
- Bagas de áreas sombreadas são diferentes de áreas não sombreadas
- Vinhedos irrigados apresentam grande variabilidade devido a distribuição da água
- Uvas passa apresentam grandes concentrações de açúcares devido a desidratação
- A química da baga varia no decorrer do dia, sendo preferível coletar as amostras no mesmo período, preferencialmente pela manhã.

Análise físico-química de uvas e mostos

Objectivo

Parâmetro

Composição em açúcares:

Teor de açúcares (Glucose e Frutose)

Composição em ácidos:

pH

Acidez Total

Ácido Málico

Ácido Tartárico

Maturação fenólica:

IPT (DO280)

Antocianas

I.C.(DO420+DO520+DO620)

Estado sanitário:

Actividade Lacase

Ácido Acético

Ácido Glucónico

Métodos de análise aplicáveis aos mostos

Parâmetro

Método

Açúcares:

Areométrico / Refractométrico / Químico (Luff-Schrool) / Enzimático / FTIR

pH:

Potenciométrico / FTIR

Acidez Total:

Volumétrico ácido-base (com azul de bromotimol ou potenciómetro) / FTIR

Ácido málico:

HPLC / Enzimático / FTIR

Ácido tartárico:

HPLC / Químico / FTIR

Actividade Lacase

Colorimétrico / Enzimático ?

Ácido Glucónico

Enzimático / FTIR

Ácido Acético

Enzimático / FTIR

Antocianas

Químico [Descoloração pelo SO₂ / Variação de cor em função do pH]

IPT

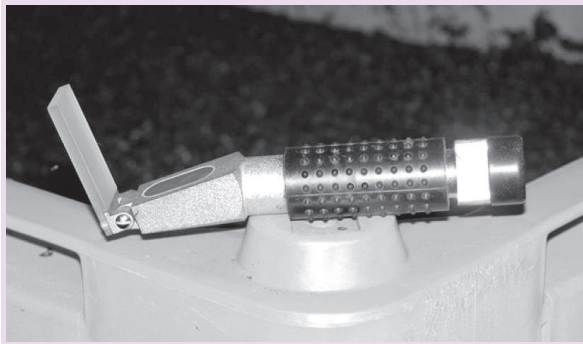
Espectrofotométrico (DO280)

Intensidade Corante

Espectrofotométrico (DO420+DO520+DO620)

Determinação de açúcares mosto ou uvas

Densidade relativa a 20°C



Índice de refração

Relative Apparent Density (20°C)	Degree Oechsle	Degree Baumé	Degree Brix	Refracto- metric Measure (in Percentage Weight of Sucrose)	Sugar Concentra- tion (g/L)	Potential Alcohol (16.83 g of Sugar per Liter for 1% Alcohol)
1.0371	37.1	5.2	9.1	10	82.3	4.9
1.0412	41.2	5.7	10.1	11	92.9	5.5
1.0454	45.4	6.3	11.1	12	103.6	6.2
1.0495	49.5	6.8	12.0	13	114.3	6.8
1.0538	53.8	7.4	13.0	14	125.1	7.4
1.0580	58.0	7.9	14.0	15	136.0	8.1
1.0623	62.3	8.5	15.0	16	147.0	8.7
1.0666	66.6	9.0	16.0	17	158.1	9.4
1.0710	71.0	9.6	17.0	18	169.3	10.1
1.0754	75.4	10.1	18.0	19	180.5	10.7
1.0798	79.8	10.7	19.0	20	191.9	11.4
1.0842	84.2	11.2	20.1	21	203.3	12.1
1.0886	88.6	11.8	21.1	22	214.8	12.8
1.0932	93.2	12.3	22.1	23	226.4	13.5
1.0978	97.8	12.9	23.2	24	238.2	14.2
1.1029	102.9	13.5	24.4	25	249.7	14.8
1.1075	107.5	14.0	25.5	26	261.1	15.5
1.1124	112.4	14.6	26.6	27	273.2	16.2
1.1170	117.0	15.1	27.7	28	284.6	16.9
1.1219	121.9	15.7	28.8	29	296.7	17.6
1.1268	126.8	16.2	29.9	30	308.8	18.4
1.1316	131.6	16.8	31.1	31	320.8	19.1
1.1365	136.5	17.3	32.2	32	332.9	19.8
1.1416	141.6	17.9	33.4	33	345.7	20.5
1.1465	146.5	18.4	34.5	34	357.7	21.3

Valori densimetrici e rifrattometrici dei mosti, contenuto probabile in zucchero e gradazione alcolometrica ottenibile (S. I. M. - Jaulmes).

d_{15}^{15} D ₁₅	d_{20}^{20}	Bé	BRIX	BABO	BIFRAT- TOMETRO 20 °C	ZUCCHERO PROBABILE		ALCOLE PROBABILE I/VI	
						kg/l	kg/hl	(x0,8)	(x0,87)
1,040	1,0396	5,55	9,91	8,42	9,80	7,65	7,95	4,8	4,5
41	406	5,66	10,15	8,63	10,00	7,90	8,20	4,9	4,7
42	416	5,82	10,39	8,83	10,20	8,10	8,45	5,1	4,8
43	426	5,95	10,63	9,04	10,45	8,35	8,70	5,2	5,0
44	436	6,08	10,87	9,24	10,70	8,60	8,95	5,4	5,1
45	446	6,21	11,11	9,44	10,95	8,80	9,20	5,5	5,3
46	456	6,35	11,35	9,65	11,15	9,05	9,45	5,7	5,4
47	466	6,48	11,59	9,85	11,40	9,30	9,70	5,8	5,6
48	476	6,61	11,83	10,06	11,65	9,50	10,00	6,0	5,7
49	486	6,74	12,07	10,26	11,90	9,75	10,25	6,1	5,8
1,050	1,0496	6,87	12,31	10,46	12,10	10,00	10,50	6,3	6,0
51	506	7,00	12,54	10,66	12,35	10,20	10,75	6,4	6,1
52	516	7,13	12,78	10,86	12,60	10,45	11,00	6,6	6,3
53	526	7,26	13,02	11,07	12,85	10,70	11,25	6,8	6,4
54	536	7,39	13,25	11,26	13,05	10,90	11,50	6,9	6,6
55	546	7,52	13,49	11,47	13,30	11,15	11,75	7,1	6,7
56	556	7,65	13,73	11,67	13,55	11,35	12,00	7,2	6,9
57	566	7,78	13,96	11,87	13,75	11,60	12,25	7,4	7,0
58	576	7,91	14,20	12,07	14,00	11,85	12,50	7,5	7,2
59	586	8,04	14,43	12,27	14,25	12,05	12,75	7,7	7,3
1,060	1,0596	8,17	14,66	12,46	14,50	12,30	13,05	7,8	7,4
61	606	8,30	14,90	12,66	14,70	12,50	13,30	8,0	7,6
62	616	8,43	15,13	12,86	14,95	12,75	13,55	8,1	7,7
63	626	8,55	15,36	13,06	15,15	12,95	13,80	8,3	7,9
64	636	8,68	15,60	13,26	15,40	13,20	14,05	8,4	8,0
65	646	8,81	15,83	13,46	15,65	13,40	14,30	8,6	8,2
66	656	8,94	16,04	13,63	15,85	13,65	14,55	8,7	8,3
67	666	9,06	16,27	13,83	16,10	13,90	14,80	8,9	8,5
68	676	9,19	16,50	14,02	16,35	14,10	15,05	9,0	8,6
69	686	9,32	16,73	14,22	16,55	14,30	15,30	9,2	8,7

Valori densimetrici e rifrattometrici dei mosti, contenuto probabile in zucchero e gradazione alcolometrica ottenibile (S. I. M. - Jaulmes).

d_{15}^{15} D ₁₅	d_{20}^{20}	Bé	BRIX	BABO	BIFRAT- TOMETRO 20 °C	ZUCCHERO PROBABILE		ALCOLE PROBABILE I/VI	
						kg/l	kg/hl	(x0,8)	(x0,87)
1,070	1,0695	9,44	16,96	14,42	16,80	14,55	15,55	9,3	8,9
71	705	9,57	17,19	14,61	17,00	14,75	15,80	9,5	9,0
72	715	9,69	17,42	14,81	17,25	15,00	16,10	9,6	9,2
73	725	9,82	17,65	15,00	17,45	15,20	16,35	9,8	9,3
74	735	9,94	17,88	15,20	17,70	15,45	16,60	9,9	9,5
75	745	10,07	18,10	15,38	17,90	15,65	16,85	10,1	9,6
76	754	10,19	18,31	15,56	18,15	15,90	17,10	10,3	9,8
77	764	10,32	18,54	15,76	18,35	16,10	17,35	10,4	9,9
78	774	10,44	18,76	15,95	18,60	16,35	17,60	10,6	10,1
79	784	10,57	18,99	16,14	18,80	16,55	17,85	10,7	10,2
1,080	1,0794	10,69	19,22	16,34	19,05	16,75	18,10	10,9	10,4
81	804	10,81	19,44	16,52	19,25	17,00	18,35	11,0	10,5
82	814	10,94	19,67	16,72	19,50	17,20	18,60	11,2	10,6
83	824	11,06	19,89	16,91	19,70	17,40	18,85	11,3	10,8
84	834	11,18	20,12	17,10	19,95	17,65	19,10	11,5	10,9
85	844	11,31	20,34	17,29	20,15	17,85	19,40	11,6	11,1
86	854	11,43	20,57	17,48	20,40	18,10	19,65	11,8	11,2
87	864	11,55	20,79	17,67	20,60	18,30	19,90	11,9	11,4
88	874	11,67	21,02	17,87	20,85	18,50	20,15	12,1	11,5
89	884	11,79	21,24	18,05	21,05	18,75	20,40	12,2	11,7
1,090	1,0894	11,92	21,46	18,24	21,25	18,95	20,65	12,4	11,8
91	903	12,04	21,66	18,41	21,50	19,15	20,90	12,5	11,9
92	913	12,16	21,88	18,60	21,70	19,35	21,15	12,7	12,1
93	923	12,28	22,10	18,78	21,95	19,60	21,40	12,8	12,2
94	933	12,40	22,33	18,98	22,15	19,80	21,65	13,0	12,4
95	943	12,52	22,55	19,17	22,35	20,00	21,90	13,2	12,5
96	953	12,64	22,77	19,35	22,55	20,20	22,10	13,3	12,6
97	963	12,76	22,99	19,54	22,75	20,40	22,35	13,4	12,8
98	973	12,88	23,21	19,73	22,95	20,60	22,60	13,6	12,9
99	983	13,00	23,43	19,92	23,20	20,80	22,85	13,7	13,1

Determinação de pH

Calibração 4,0 e 7,0



ACIDEZ TOTAL TITULÁVEL

MATERIAIS E REAGENTES

Erlenmeier de 250 ml.

Pipeta volumétrica de 25 mL

Bureta

Suporte universal

Arra para suporte universal

Solução alcoólica de fenolftaleína

Solução de hidróxido de sódio 0,1N.

DETERMINAÇÃO DE ACIDEZ TOTAL TITULÁVEL

Pipeta-se 25 mL da amostra no erlenmeier, adiciona-se 25 mL de água destilada e 2 gotas de fenolftaleína. Coloca-se a solução de NaOH 0,1N na bureta e titula-se com a amostra até coloração rósea. Anota-se o volume gasto de NaOH.

$$\text{Acidez total (meq/L)} = \frac{n \times N \times V_c \times 1000}{V}$$

onde

N = normalidade da solução de hidróxido de sódio.

n = volume da solução de hidróxido de sódio gastos na titulação em mL.

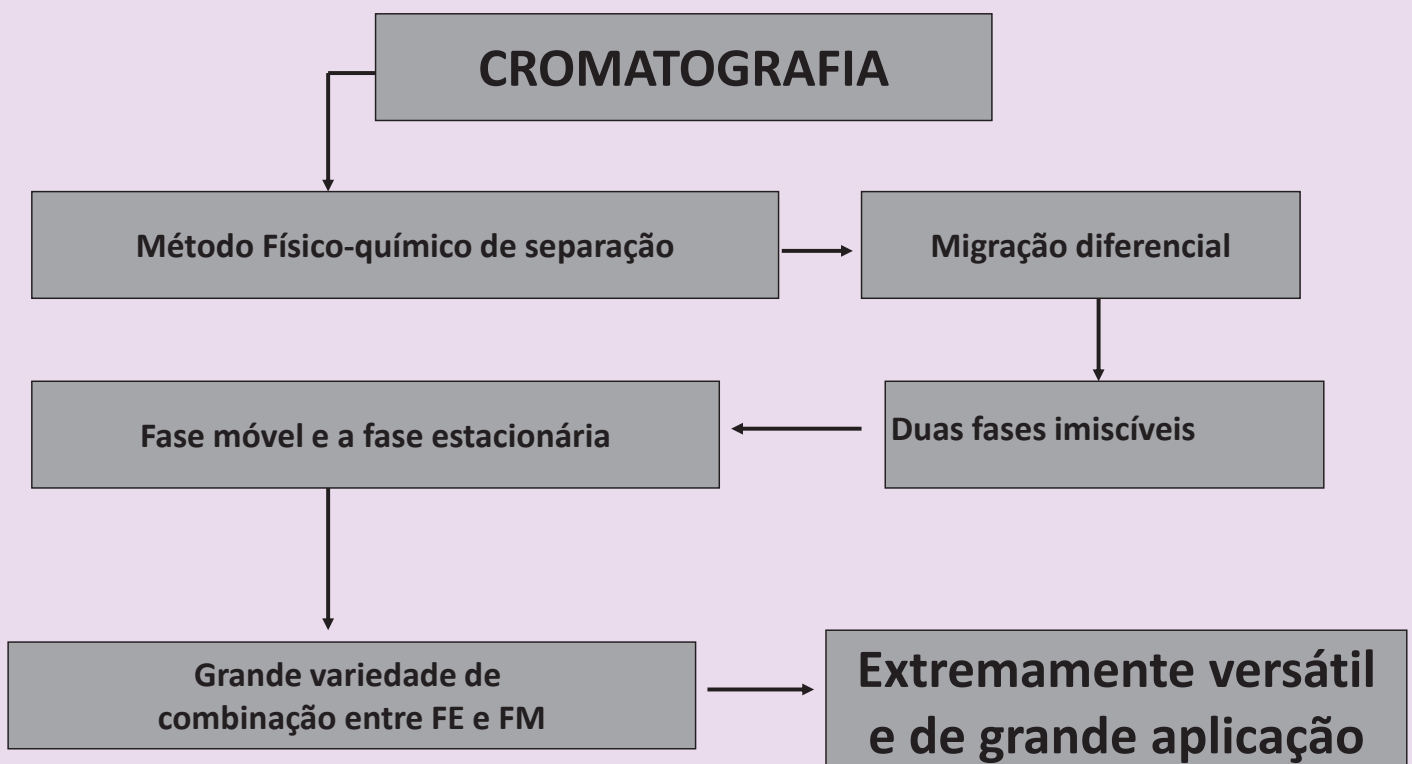
V_c = fator de correção da solução de hidróxido de sódio

V = volume da amostra em mL.

CROMATOGRAFIA

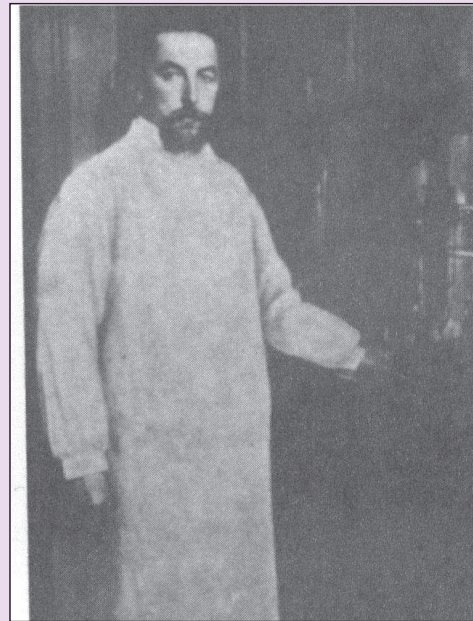
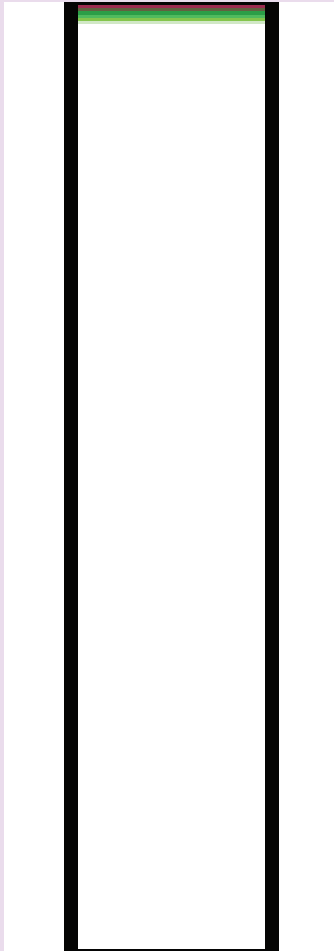
As técnicas cromatográficas são de larga aplicação em química e bioquímica, na pesquisa e na indústria. Estas técnicas cromatográficas variam desde as de extrema simplicidade, que podem ser facilmente manipuladas por não peritos, até as de alta sofisticação, usadas só por especialistas. Entre estes dois extremos existem muitas variações de maior ou menor complexidade.

Entre os métodos modernos de análise, a cromatografia ocupa um lugar de destaque devido a sua facilidade em efetuar a separação, identificação e quantificação das espécies químicas, por si mesma ou em conjunto com outras técnicas instrumentais de análise, como, por exemplo, a espectrofotometria ou a espectrofotometria de massas.



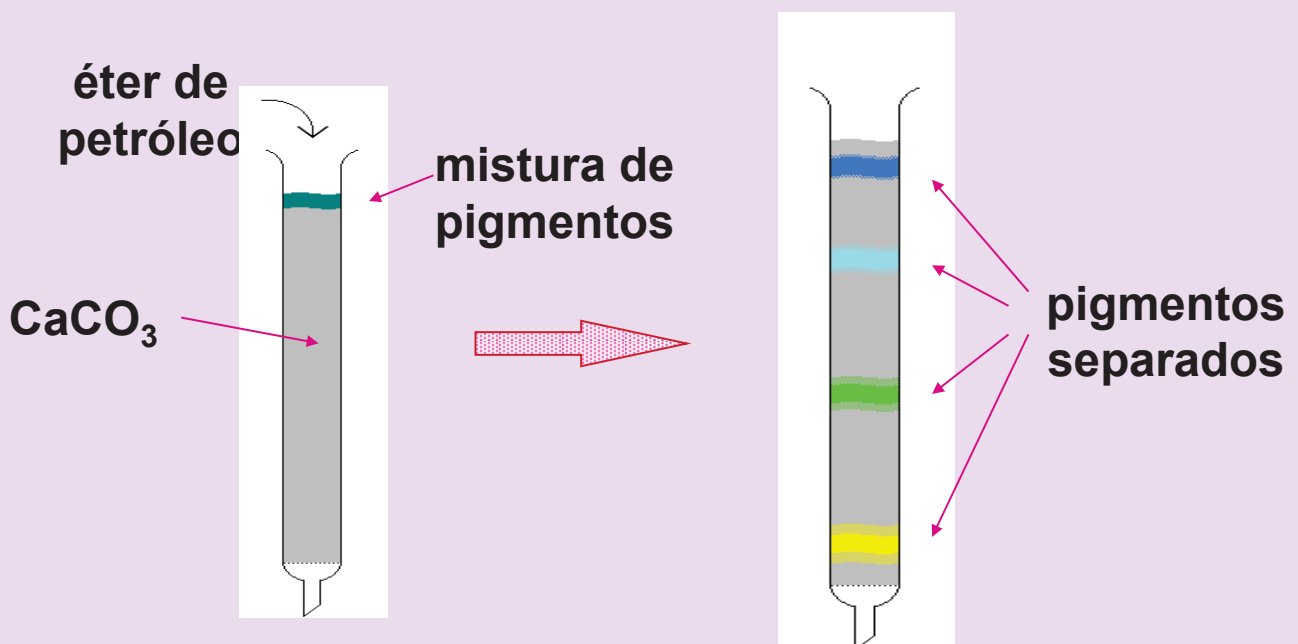
PRIMEIRAMENTE EMPREGADO

TSWETT - 1906



**CHROM-COR
GRAPHIE-ESCREVER**

M. TSWEET Separação de misturas de pigmentos vegetais em colunas recheadas com adsorventes sólidos e solventes variados.



SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA

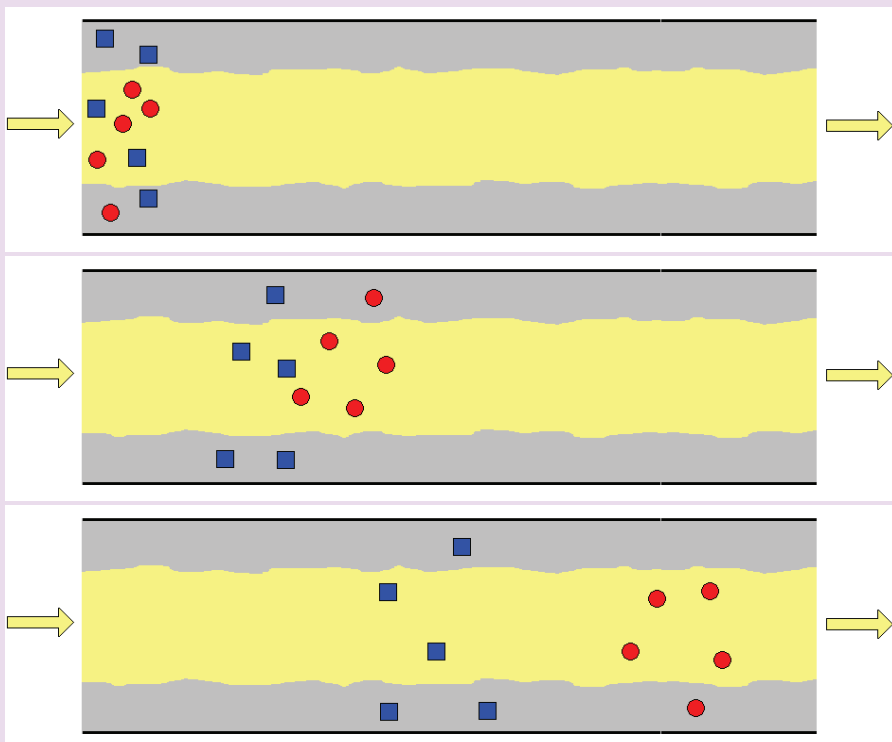
MIGRAÇÃO DIFERENCIAL

Composição Fase móvel

Composição Fase estacionária

Temperatura de Separação

Separação de misturas por interação diferencial dos seus componentes entre uma **FASE ESTACIONÁRIA** (líquido ou sólido) e uma **FASE MÓVEL** (líquido ou gás).



FORMA FÍSICA DA FASE MÓVEL:

LÍQUIDA

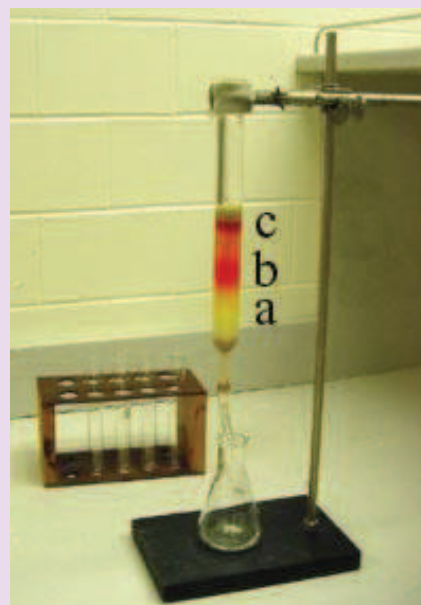
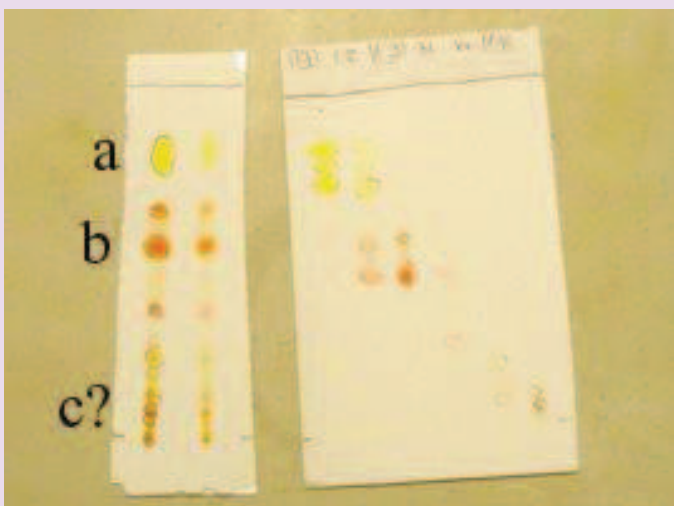
GASOSA

FLUÍDO SUPERCRÍTICO

FORMA FÍSICA DO SISTEMA:

PLANAR

COLUNA



Cromatografia aplicada em alimentos



**RECHEIA-SE A COLUNA,
DISSOLVENDO O ADSORVENTE
NO SOLVENTE QUE SERÁ
UTILIZADO**

27

Cromatografia aplicada em alimentos



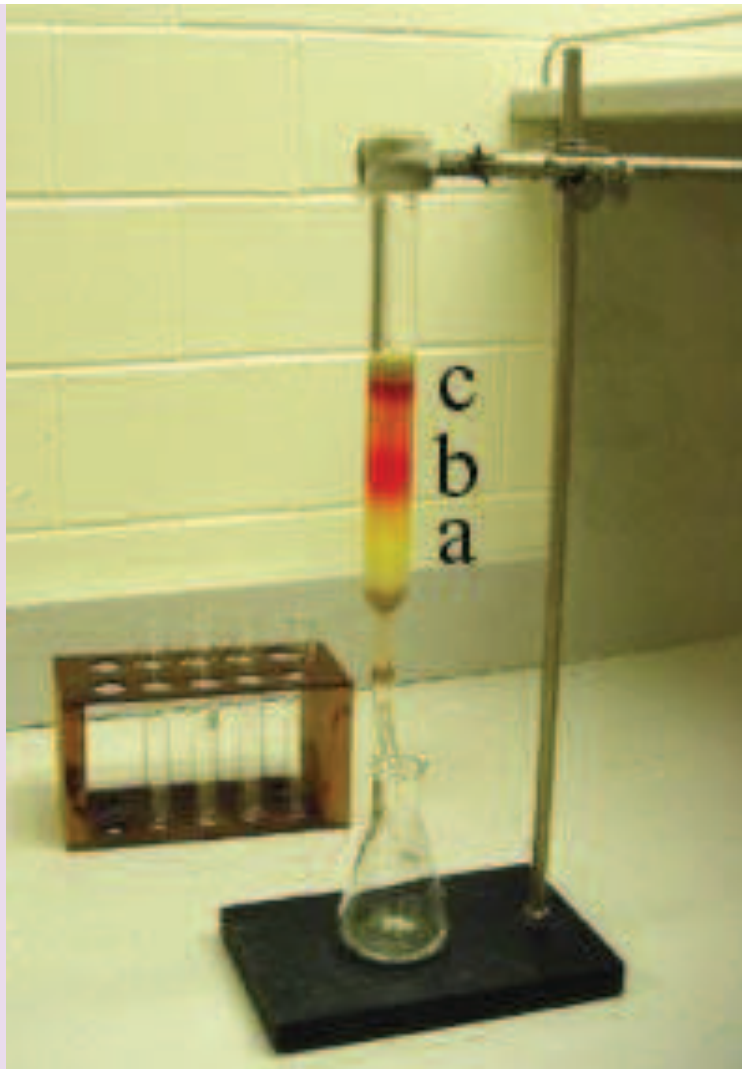
28



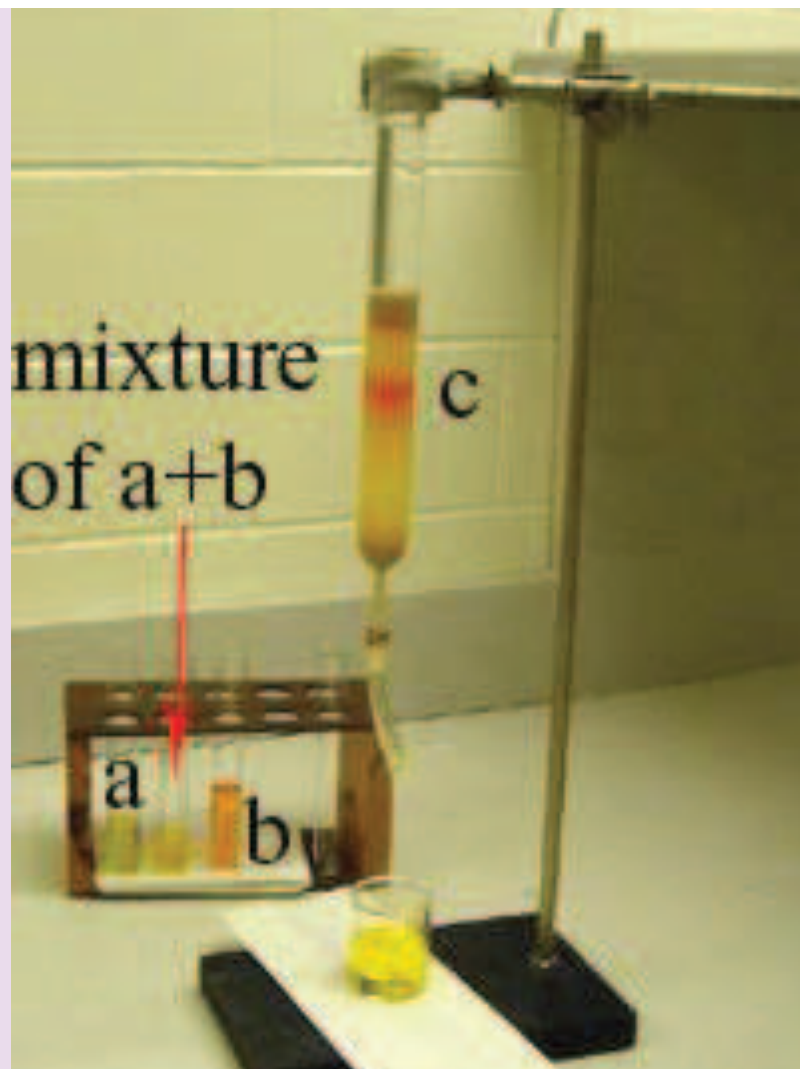
22



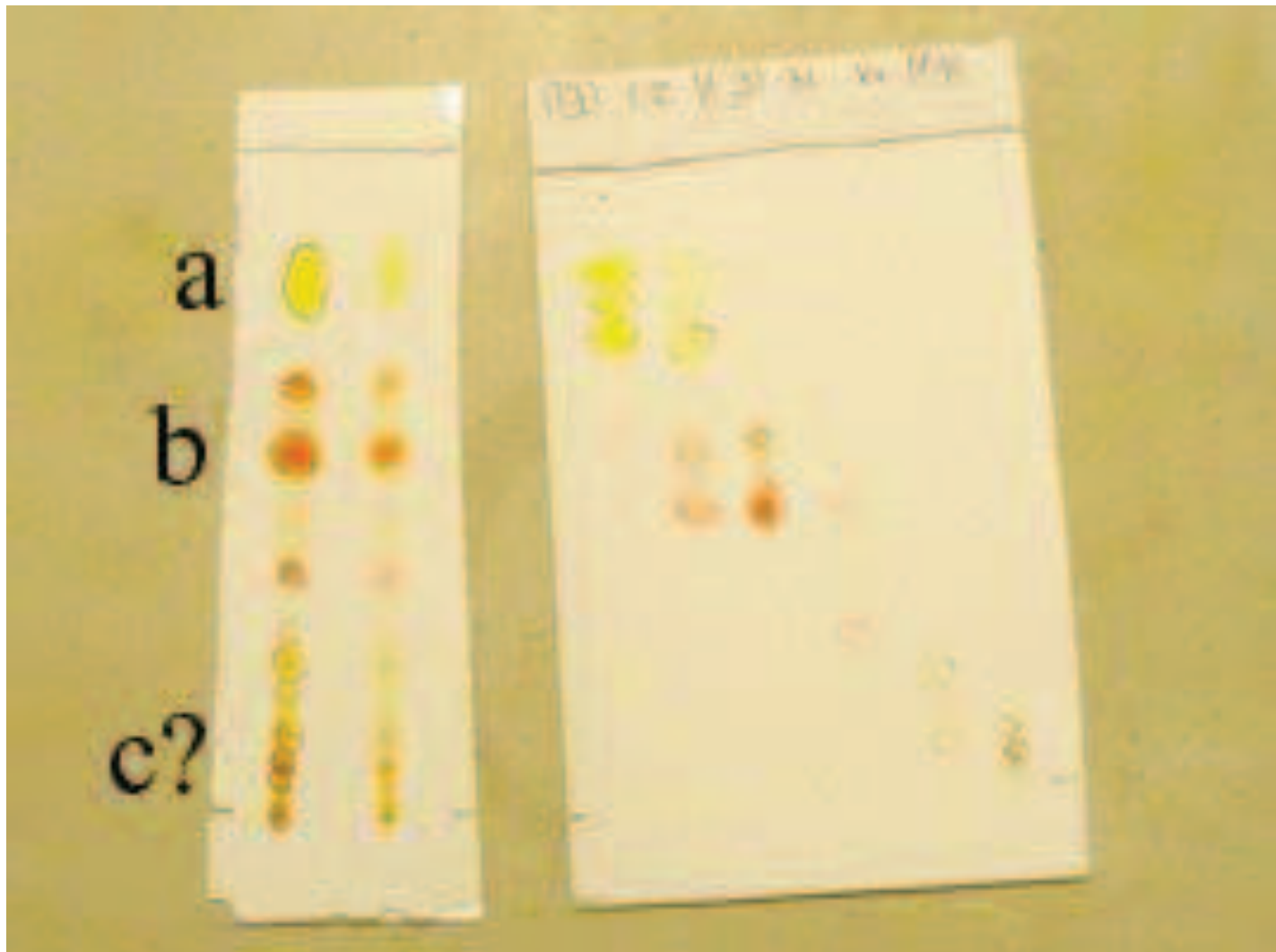
23



22

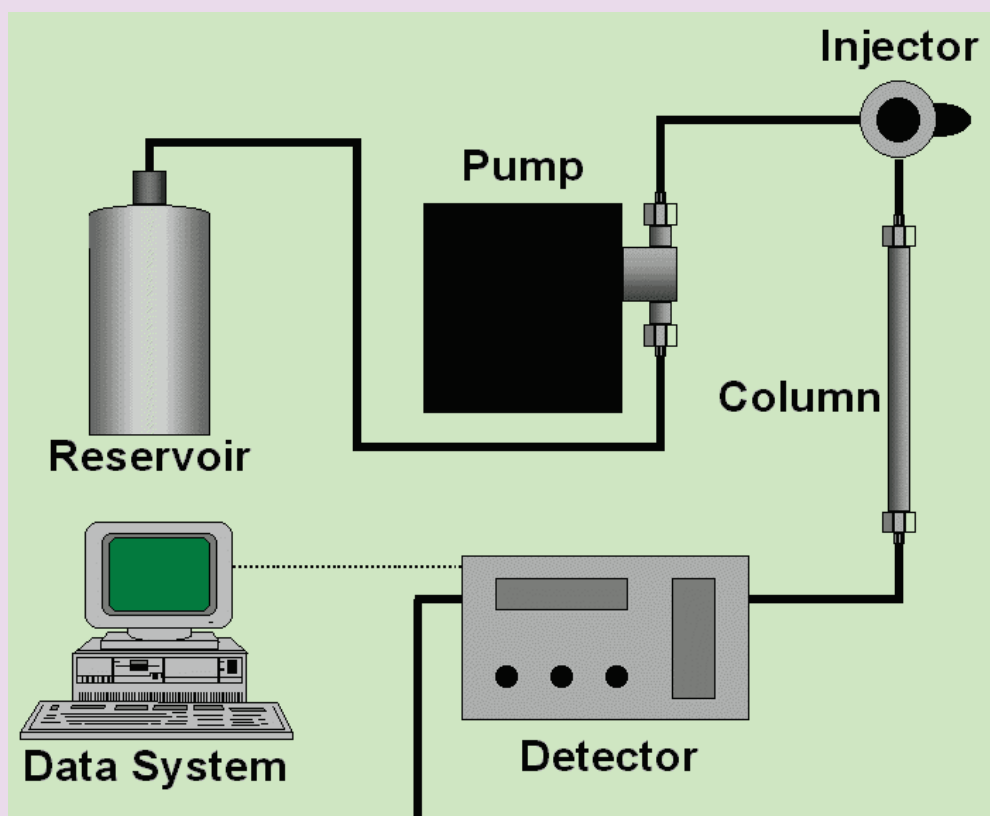


23



CLAE-Fundamentos e aplicação-Instrumentação

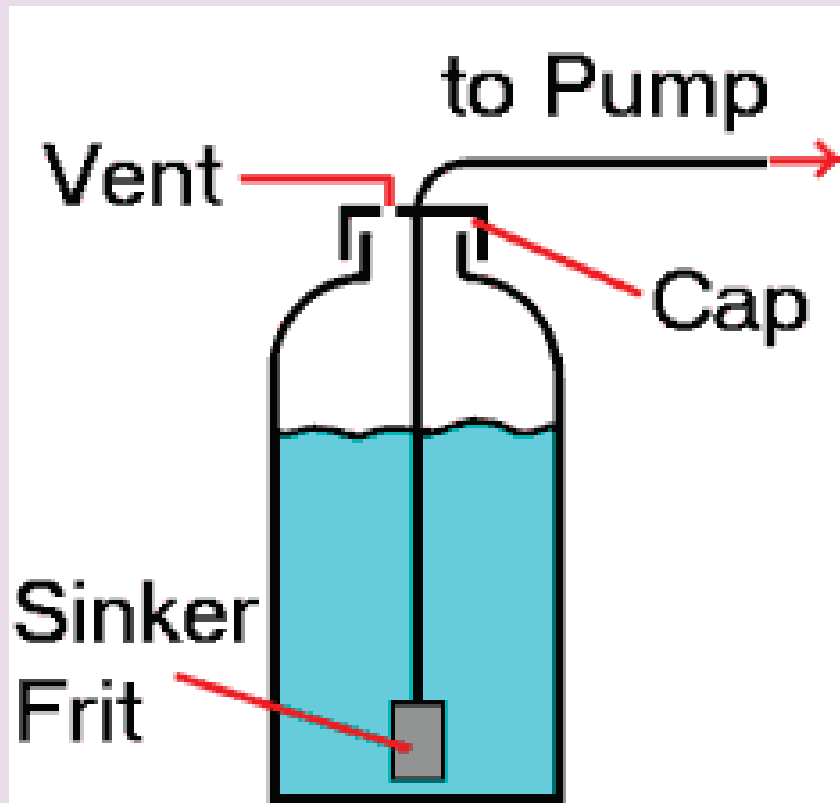
INSTRUMENTAÇÃO



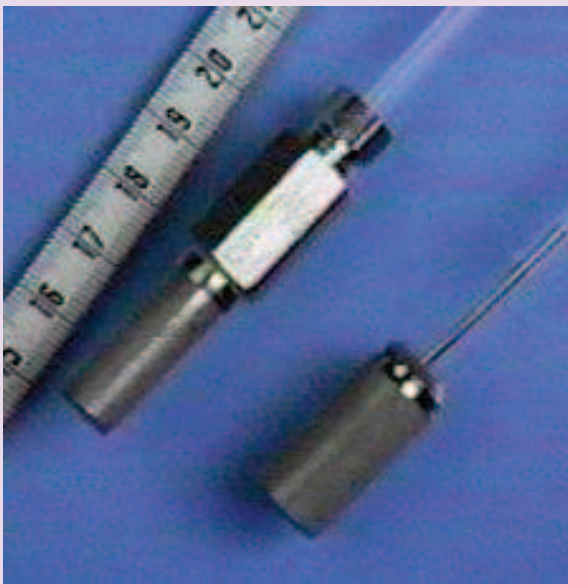


RESERVATÓRIO DA FASE MÓVEL

- Não pode contaminar o solvente: teflon, vidro ou aço inoxidável
- Protegido da entrada de sujidades (papel alumínio)
- Não pode ser completamente fechado



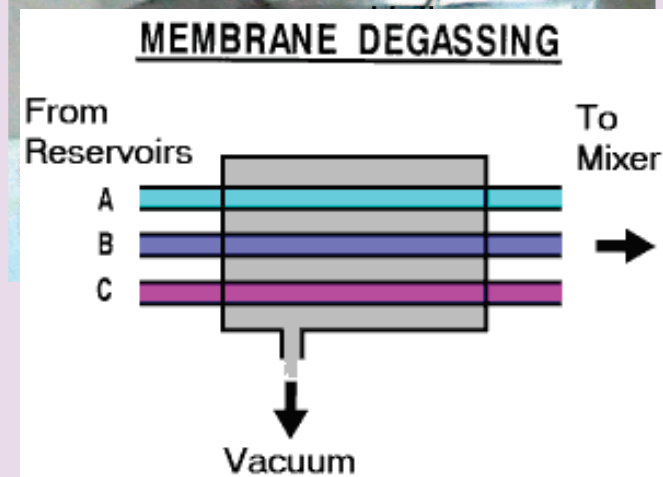
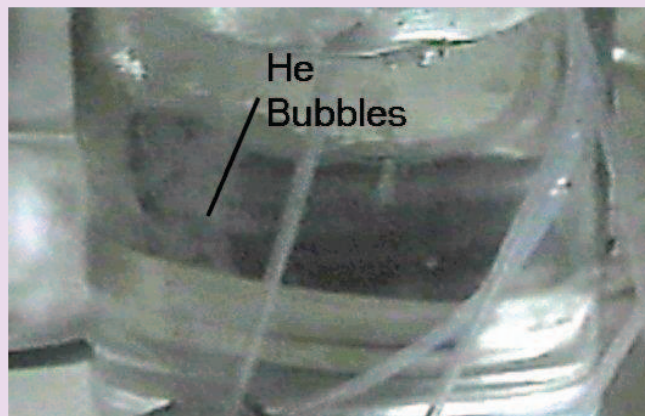
O sinker frit não substitui a filtração da fase móvel, pois sua porosidade é em torno de 5 a 10 μ , a fase móvel é geralmente filtrada com membranas de 0,45 μ .

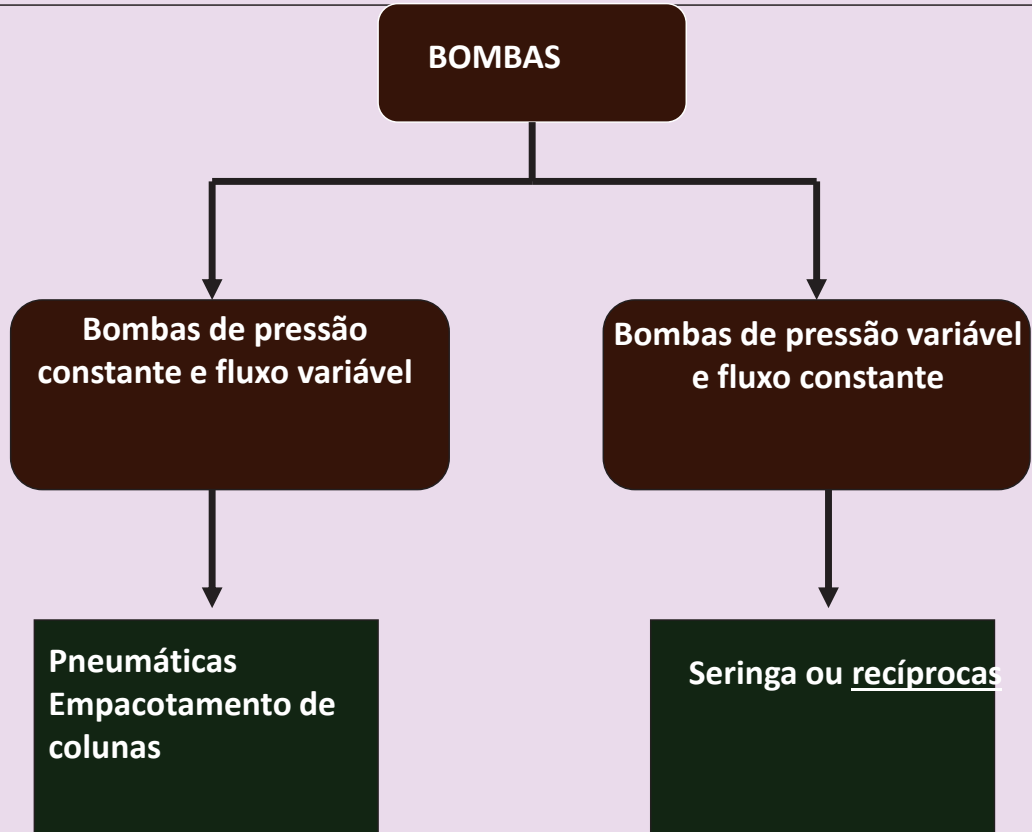


A Fase móvel sempre deve ser degaseificada (degassing) ou seja a remoção do gás dissolvido

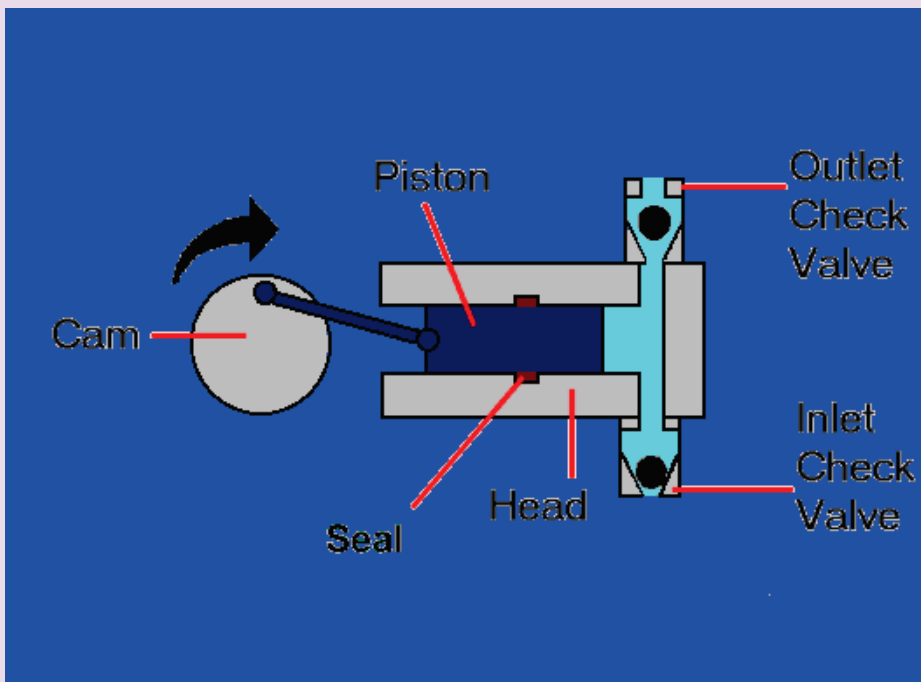
O gás dissolvido provoca flutuações em baixa pressão, prejudica a confiabilidade da análise

O gás dissolvido é removido por um sonicador (banho de ultra-som), por uma membrana ou pelo borbulhamento com Hélio

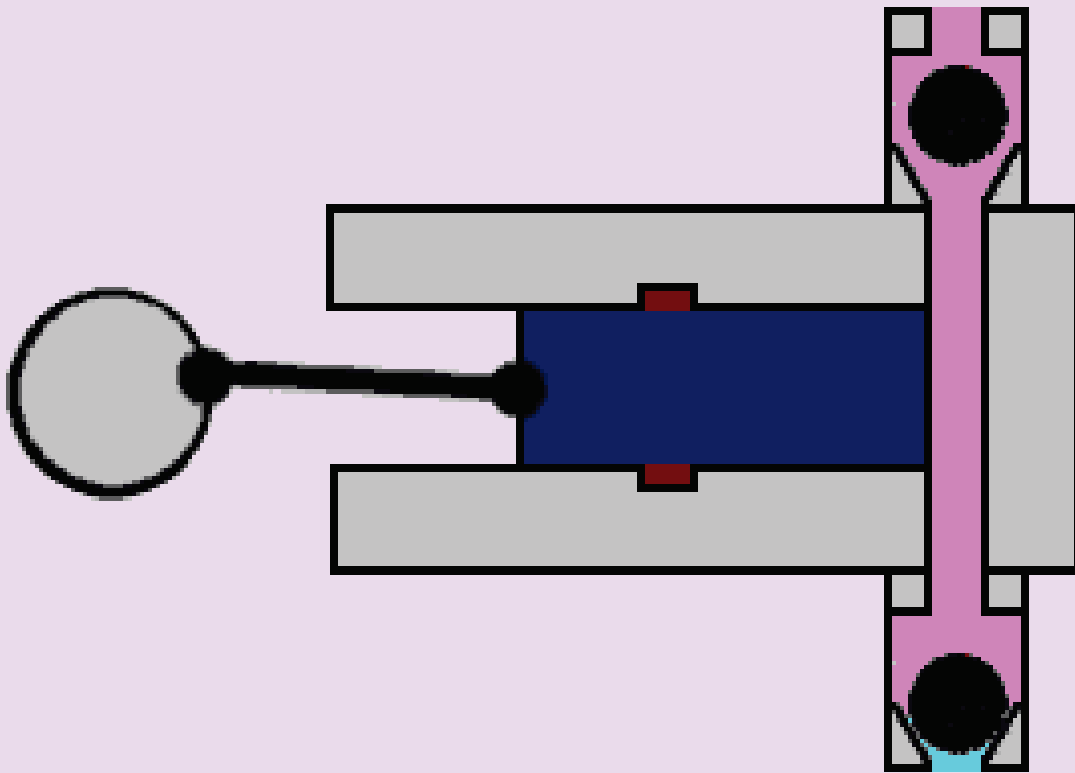




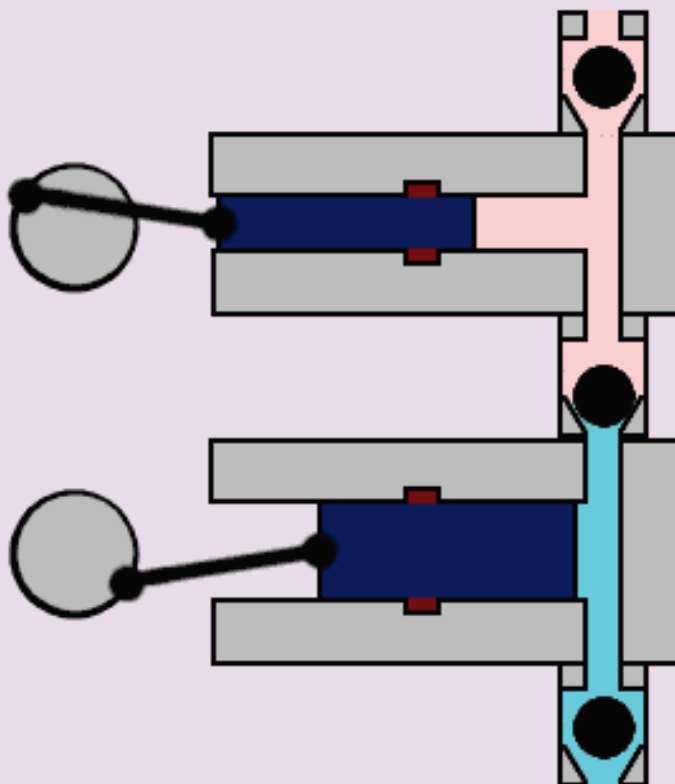
BOMBAS RECÍPROCAS

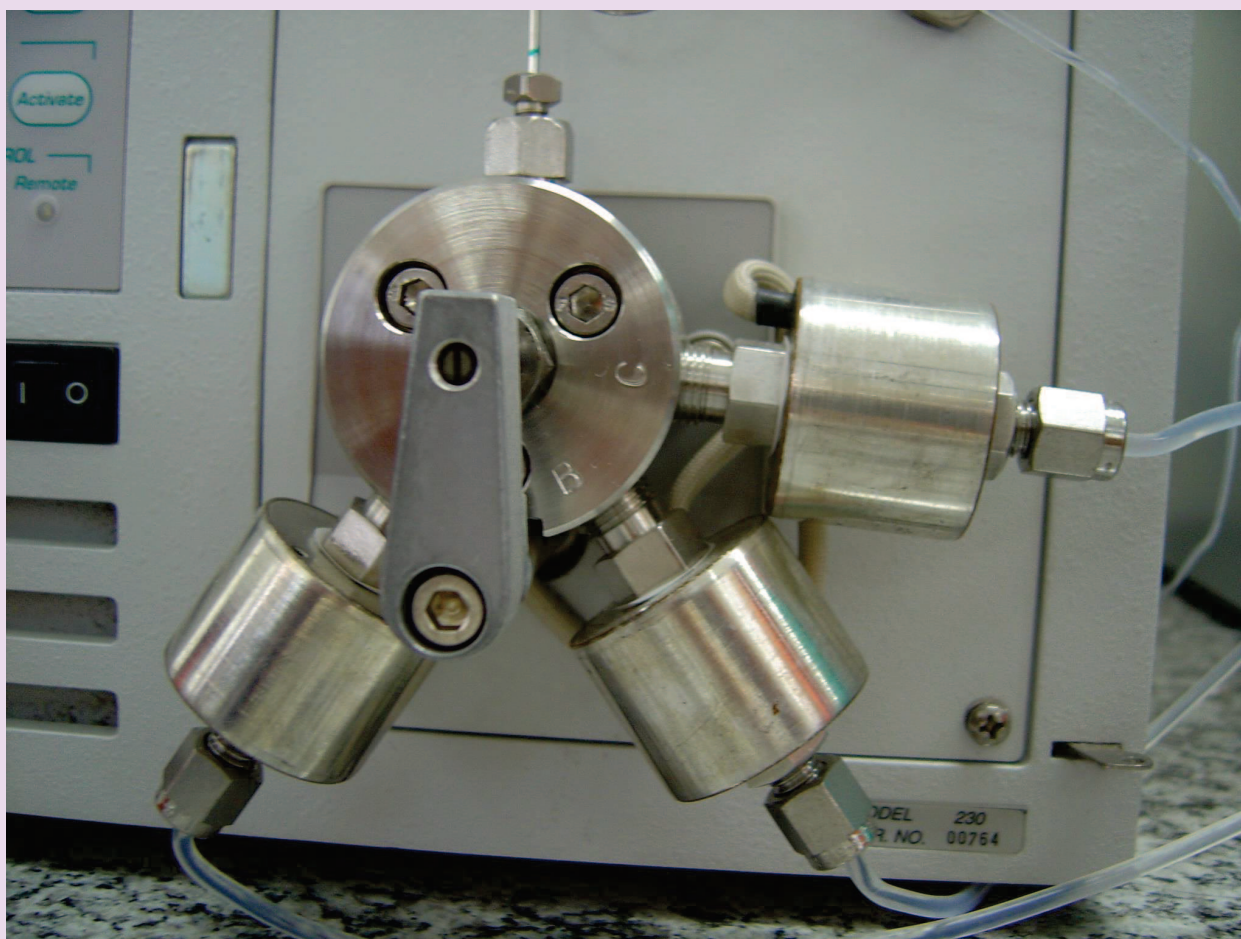


FUNCIONAMENTO



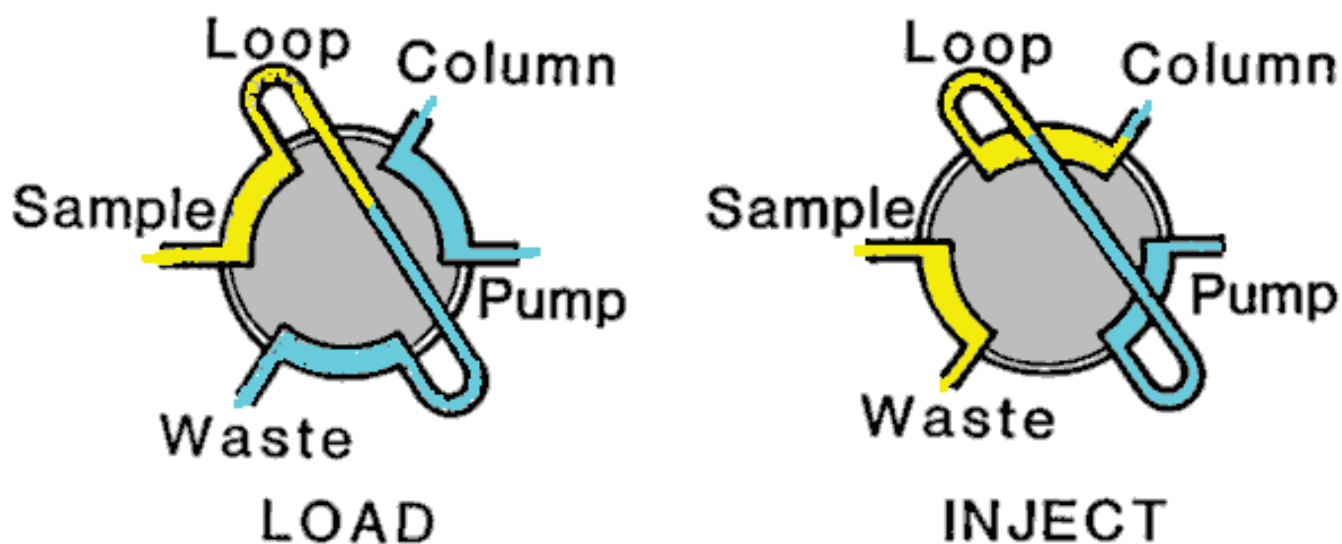
Bomba com Pistão tipo TANDEM

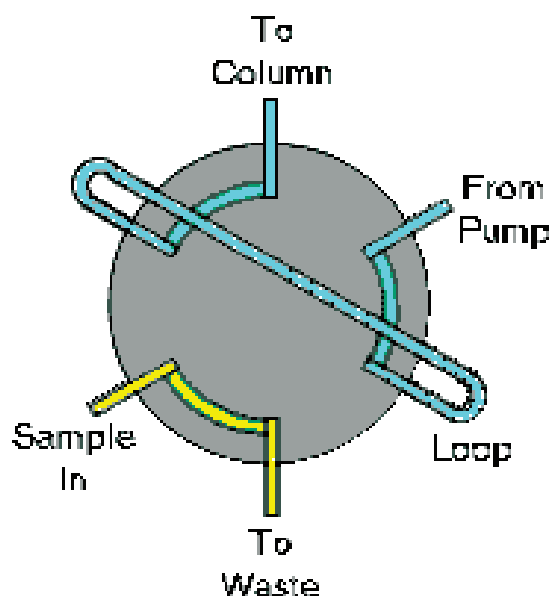
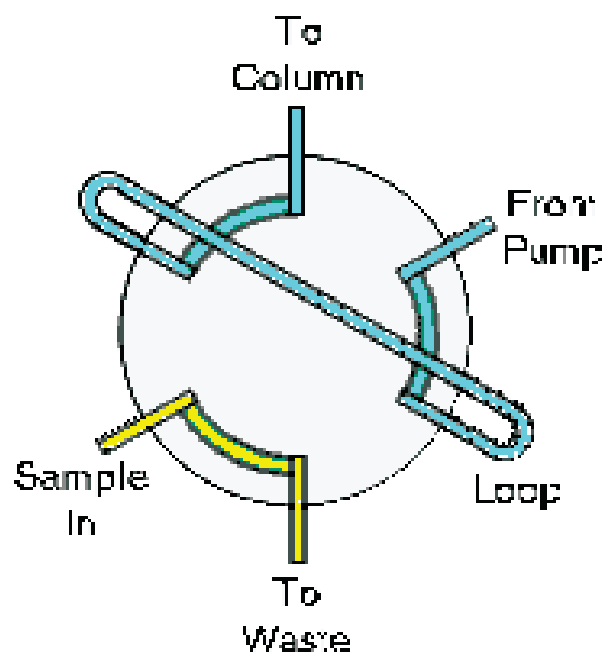




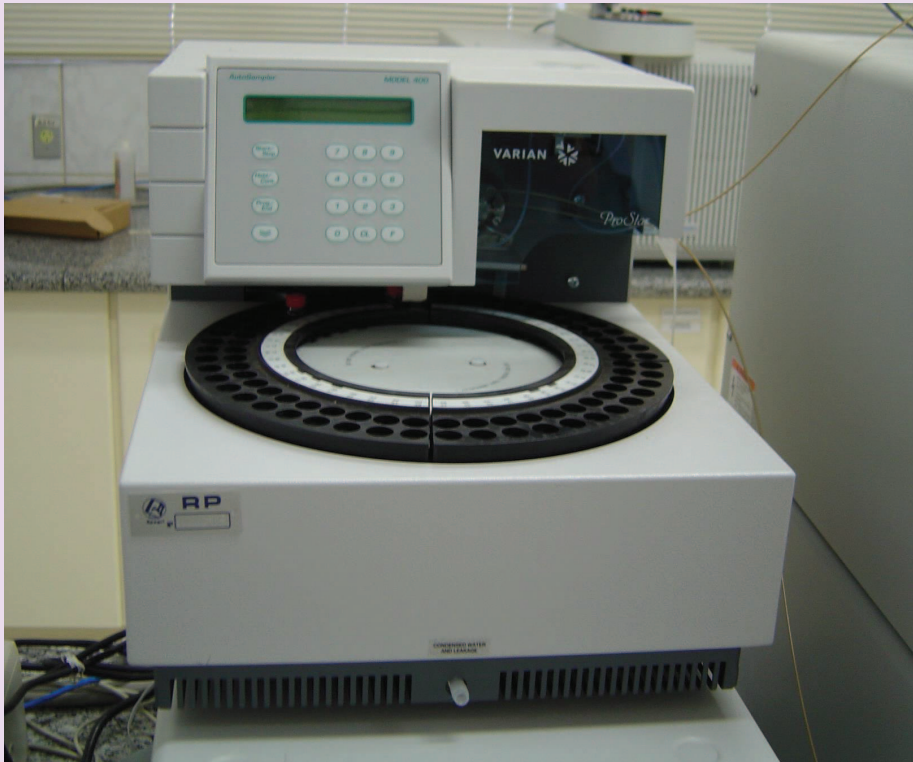
INJETORES

No princípio a introdução era feita com microsseringas, como na CG
Atualmente são utilizados injetores de válvula, e embora existam
diversos modelos, o princípio de operação de todos é o mesmo.



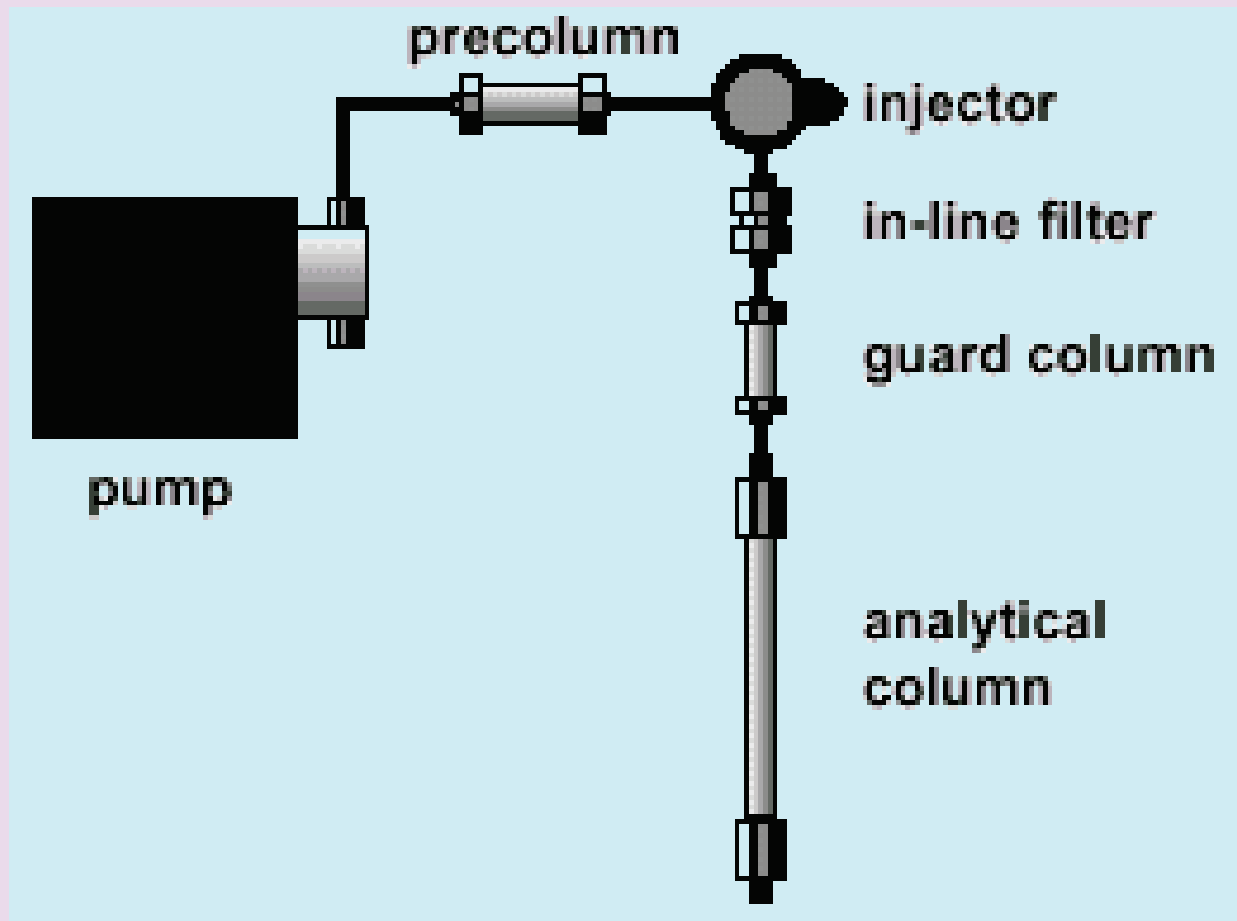


AUTO-SAMPLER



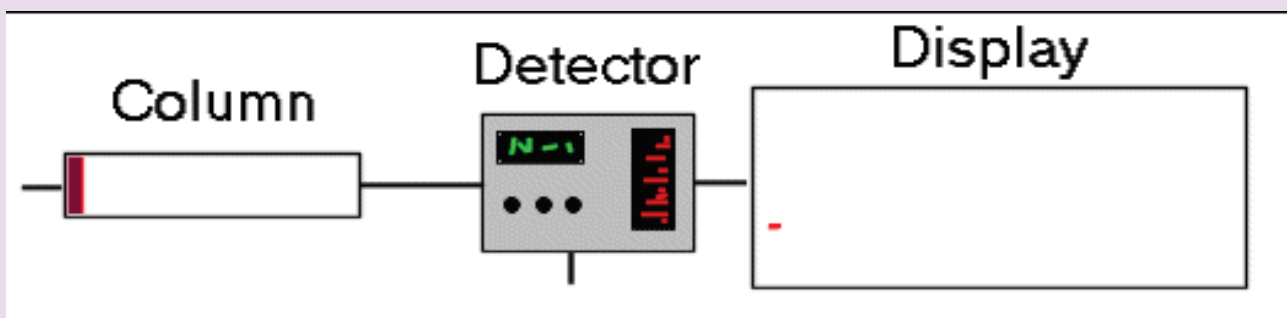
ALGUMAS COLUNAS





DETECTORES

Detecção de compostos vindos do eluente



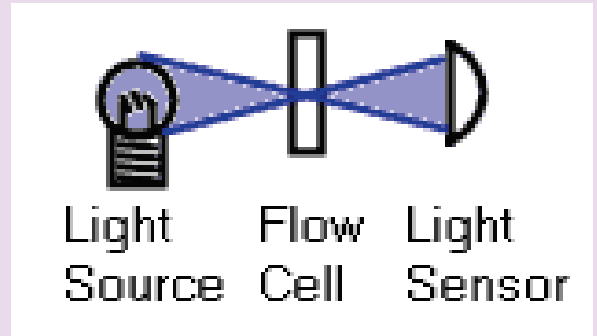
UV-VISÍVEL

DETECTOR MAIS UTILIZADO EM CLAE

PRINCÍPIO:

ABSORÇÃO DA LUZ ULTRAVIOLETA OU VISÍVEL

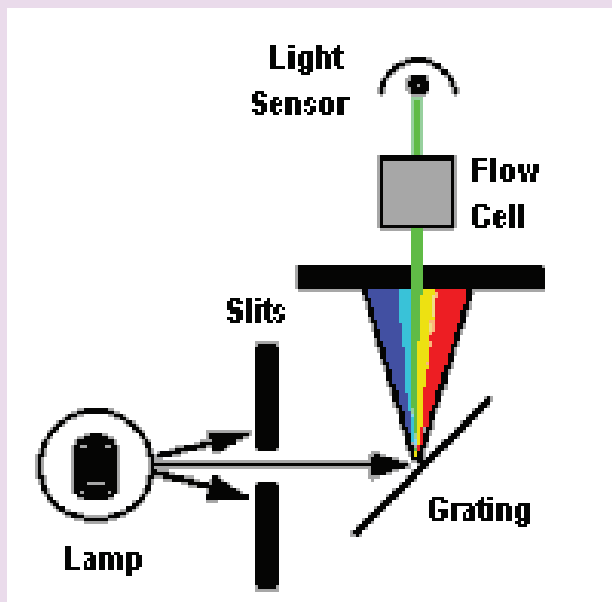
DETECTOR SELETIVO PARA MOLÉCULAS QUE APRESENTEM GRUPOS CROMÓFOROS



EXISTEM TRÊS TIPOS DE APARELHO:

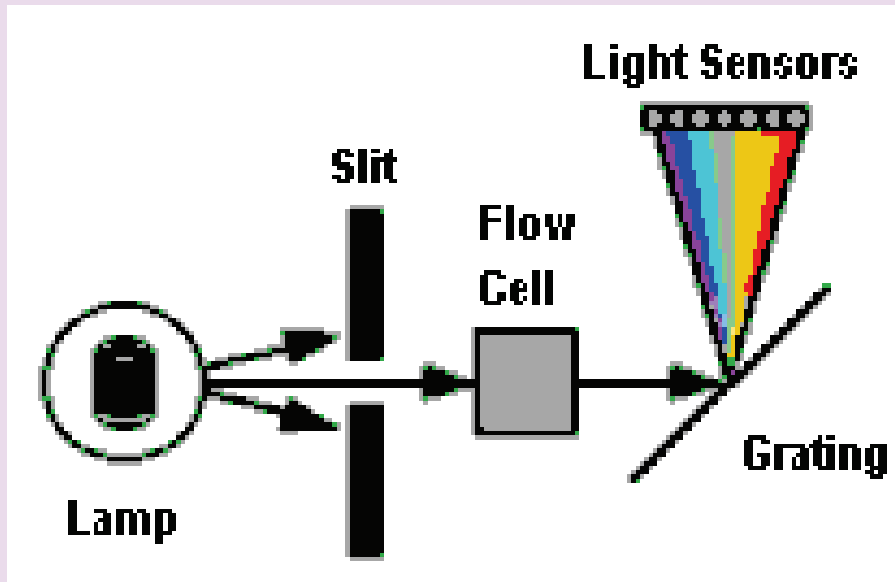
FOTÔMETRO-COMPRIMENTO DE ONDA FIXA

ESPECTROFOTÔMETRO-MAIS VERSÁTIL, PERMITE A ESCOLHA DO COMPRIMENTO DE ONDA



ARRANJO DE FOTODIODOS

ESPECIALMENTE ÚTEIS PARA DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS



FTIR

Etapas da técnica:

1 - Aquisição do espectro infra-vermelho: O espectro obtido situa-se entre os C.O. 10 000 e 2 000 nm (infravermelho próximo e médio)

2 - Tratamento da informação do espectro (processo estatístico): A base de dados de calibração é constituída por um banco de espectros de vinhos, para cada um dos quais foi atribuído um valor de referência para cada parâmetro pretendido, obtido por um método de referência.

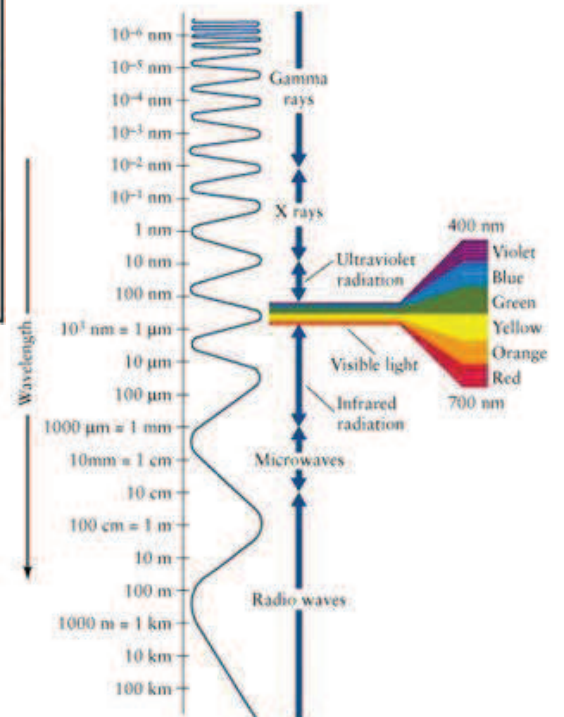
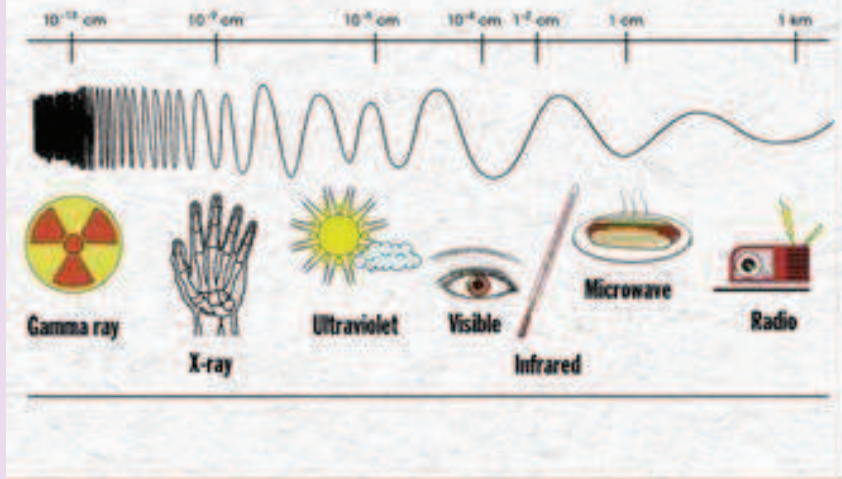
O software procura uma eventual correlação entre cada C.O. e os valores de referência. Para cada parâmetro são retidos cerca de 15 C.O., que apresentam as melhores correlações entre a absorção e a concentração do composto em questão. Geralmente, com 15 C.O. obtém-se mais de 97% da informação sobre um dado composto.

A partir destes valores de intensidade a certos CO e das concentrações de referência é criado um modelo polinomial de calibração por via estatística. O método estatístico mais usado é o PLS (Partial Least Square).

A análise:

Uma agulha associada a uma bomba peristáltica toma 7 a 8 ml de amostra, fazendo-se a leitura após a paragem da bomba. Procede-se à aquisição e tratamento do espectro segundo os parâmetros estabelecidos na calibração e os resultados são afixados no ecrã.

The Electromagnetic Spectrum



Análisis de vino



Parámetros que pueden analizarse

Tiempo estimado: 2 minutos

- En mosto de uva: Brix, pH, acidez total, acidez volátil
- En mosto en fermentación: etanol, glucosa+fructosa, ácido málico, pH, acidez total, acidez volátil
- En vino terminado: A420, A520, A620, etanol, glucosa+fructosa, ácido málico, pH, acidez total, acidez volátil

Espectros NIR de agua y etanol

