



II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Solos
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

Documentos 184

**II Escola de Inverno de
Quimiometria**

20 a 24 de julho de 2015

Instituto de Química – Unicamp

*André Marcelo de Souza
Márcia Cristina Breitzkreitz
Ronei Jesus Poppi*
Editores Técnicos

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Solos

Endereço: Rua Jardim Botânico, nº 1.024, Jardim Botânico

CEP: 22460-000, Rio de Janeiro, RJ

Fone: + 55 (21) 2179-4500

Fax: + 55 (21) 2179-5291

<https://www.embrapa.br/solos>

<https://www.embrapa.br/fale-conosco>

Comitê de Publicações da Embrapa Solos

Presidente: *José Carlos Polidoro*

Secretário-Executivo: *Jacqueline Silva Rezende Mattos*

Membros: *Ademar Barros da Silva, Adriana Vieira de Camargo de Moraes, Alba Leonor da Silva Martins, Enyomara Lourenço Silva, Evaldo de Paiva Lima, Joyce Maria Guimarães Monteiro, Luciana Sampaio de Araujo, Maria Regina Capdeville Laforet, Maurício Rizzato Coelho, Moema de Almeida Batista*

Supervisão editorial: *Jacqueline Silva Rezende Mattos*

Revisão de texto: *Andre Luiz da Silva Lopes*

Normalização bibliográfica: *Enyomara Lourenço Silva*

Editoração eletrônica: *Moema de Almeida Batista e
Jacqueline Silva Rezende Mattos*

Foto da capa: *Carlos Eduardo Vasconcellos Diniz Dias*

1ª edição

Publicação digitalizada (2015)

Todos os direitos reservados

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Solos

Escola de Inverno de Quimiometria: 20 a 24 de julho de 2015 Instituto de Química - Unicamp (2. : 2015 : Campinas, SP). / Editores técnicos, André Marcelo de Souza, Márcia Cristina Breitreit, Ronei Jesus Poppi. – Dados eletrônicos. – Rio de Janeiro, RJ: Embrapa Solos, 2015.

95 p.: il. color. – (Documentos / Embrapa Solos, ISSN 1517-2627 ; 184).

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: <<https://www.embrapa.br/solos/publicacoes>>.

Título da página da Web (acesso em 20 dez. 2015).

1. Química – análise - tecnologia. 2. Solo. 3. Capacitação. I. Souza, André Marcelo de. II. Breitreit, Márcia Cristina. III. Poppi, Ronei Jesus. IV. Título.

CDD 661

© Embrapa 2015

Editores Técnicos

André Marcelo de Souza

Químico, doutor em Química Analítica, analista da Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ

Márcia Cristina Breitreitz

Química, doutora em Química, professora da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Campinas, SP

Ronei Jesus Poppi

Químico, doutor em Química, professor da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Campinas, SP

Agradecimentos

A comissão organizadora agradece a todos os professores e pesquisadores da Embrapa e da indústria, pela gentileza em aceitar ao nosso convite para ministrar cursos e palestras na II Escola de Inverno de Quimiometria. Agradecemos pelo longo tempo de viagem que muitos enfrentaram para se juntar a nós, e congratulamos a todos pelo elevado nível dos cursos e palestras ministrados. Agradecemos também à nossa equipe de apoio formada pelos alunos de iniciação científica (IC), mestrado, (M), doutorado (D) e técnicos (T) do Instituto de Química da Unicamp: Carlos Alberto (M), Débora Forchetti (D), Humberto David Machado (T), Guilherme Lionelo Alexandrino (D), Javier Lobatón Villa (D), Lucilia Vilela de Melo (T), Marina De Géa (M), Renan Pimentel de Souza (IC), Willian Dantas (D). Ao Instituto de Química da Unicamp e à Embrapa Solos pela estrutura e apoio, aos órgãos de fomento à pesquisa: Fapesp (Processo 2014/25345-3), FAEPEX (Funcamp/Unicamp - 11815), Embrapa (MP5 05.14.01.001.00), à Funcamp e aos patrocinadores do evento.

Sumário

Introdução	9
Programação do evento	15
Cursos	16
Docentes	16
Curso 1	17
Curso 2	18
Curso 3	19
Curso 4	20
Curso 5	21
Curso 6	22
Palestras	23
Docentes	23
Palestra 1	24
Palestra 2	25
Palestra 3	26
Palestra 4	27
Palestra 5	28
Mesas-redondas	29
Palestras técnicas	29
Trabalhos apresentados na forma de pôster	30
Apresentações orais	33
Resumos	34
Considerações finais	34
Referências	35
Anexo - Resumos dos trabalhos apresentados	43

II Escola de Inverno de Quimiometria 20 a 24 de julho de 2015 Instituto de Química–Unicamp

*André Marcelo de Souza
Márcia Cristina Breitreitz
Ronei Jesus Poppi*

Introdução

A Quimiometria envolve a aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e computacionais para planejar, investigar e fazer previsão de conjuntos de dados de interesse químico (WOLD, 1995). O termo foi introduzido em 1971 pelo Prof. Svante Wold (Umea University) que definiu a arte de extrair a informação química relevante de dados produzidos em experimentos químicos como Quimiometria, em analogia à Biometria e Econometria (WOLD, 1995). Em 1974, o Prof. Svante Wold fundou, em conjunto com o professor Bruce R. Kowalski (University of Washington), a Sociedade Internacional de Quimiometria (*International Chemometrics Society*), instituição pioneira na divulgação desta nova ciência. No Brasil, o Prof. Kowalski ministrou o primeiro curso de Quimiometria no País no Instituto de Química da Unicamp em 1980, a convite do Prof. Roy Edward Bruns, docente desta Instituição e considerado o pioneiro nessa área de pesquisa no País (BARROS NETO et al., 2006).

Atualmente, no Brasil existem apenas alguns grupos de pesquisas dedicados ao desenvolvimento e aplicações de métodos quimiométricos, evidenciando a demanda por formação nessa área. Diante disso, em agosto de 2013 foi realizada em São Carlos (SP) a I Escola de Inverno em Quimiometria, que contou com alguns dos mais renomados

pesquisadores na área de Quimiometria, tanto do Brasil quanto do exterior. O evento, financiado pela Fapesp, contou com mais de 130 participantes, composto prioritariamente por estudantes de graduação, pós-graduação, professores e profissionais de Química e de áreas afins, tais como Ciência de Alimentos, Farmácia, Ciências Agrárias, dentre outras, e foi muito bem avaliado em todos os aspectos.

O elevado número de inscritos na I Escola de Inverno expôs a carência por eventos nesses moldes no Brasil. Este fato motivou a continuação do projeto e culminou na realização da II Escola de Inverno de Quimiometria, que ocorreu em julho de 2015 nas dependências do Instituto de Química da Unicamp, sob a coordenação do Professor Dr. Ronei Jesus Poppi (Instituto de Química da Unicamp), da Professora Dra. Márcia Cristina Breitreitz (Instituto de Química da Unicamp) e do Dr. André Marcelo de Souza (Embrapa Solos). Tal como na primeira edição, o público-alvo do evento foi formado por estudantes de graduação e pós-graduação, docentes e pesquisadores interessados em aprimorar seus conhecimentos na área de Quimiometria. O Instituto de Química da Unicamp gentilmente disponibilizou o auditório e quatro salas de aula. O evento contou com o fundamental apoio da Fapesp (Processo 2014/25345-3), Faepex (Unicamp - 11815) e Embrapa (MP5 05.14.01.001.00) e das empresas Stat-Easy, Bruker e Horiba. A divulgação prévia foi realizada em diversos boletins (boletins informativos do IQ-Unicamp, Fapesp e Sociedade Brasileira de Química, SBQ) e foram distribuídos cartazes e folders em várias universidades do País. Também foram criadas uma homepage (<http://www.iieiquimiometria.iqm.unicamp.br/>) e uma página no Facebook (<https://www.facebook.com/iieiquimiometria>). A página no Facebook teve um alcance (número de pessoas para as quais sua publicação foi exibida) de cerca de 7.000 pessoas durante a realização do evento, e cerca de 320 pessoas curtiram a página.

A organização contou com uma equipe de apoio de 10 pessoas que prepararam os kits para os participantes, auxiliaram nos *coffee breaks* e serviram de apoio nas salas de aula. Os kits foram compostos por bolsa contendo caneca de plástico, caneta, bloco para anotações e material das empresas patrocinadoras. O evento contou com expressiva participação de 149 inscritos de diversas instituições de ensino e pesquisa do País, com a seguinte distribuição por região/instituição:

1. Região Sudeste: 67 inscritos, sendo 31 da Unicamp; 15 da UFSCar; 6 da Unesp; 4 da UENF; 3 da USP; 3 da UFMG e 5 de outras instituições.
2. Região Sul: 37 inscritos, sendo 11 da UFRGS; 7 da UFTPR; 6 da UEL e os demais de outras instituições.
3. Regiões Nordeste/Norte/Centro-Oeste: 25 inscritos, sendo 13 da UFPB; 4 da UFPE; 3 da UnB e 5 de outras instituições.
4. Empresas públicas e do setor privado: 18, sendo 10 da Embrapa, 2 da Souza Cruz, 2 da Natura, 2 da Cargil, 1 da Basf e 1 da Petrobras.
5. Participantes do Exterior: 2 inscritos da Argentina.

Durante a programação, seis cursos foram oferecidos por professores brasileiros (2) e estrangeiros (4). Os seguintes cursos foram ministrados em língua portuguesa: a) Reconhecimento de Padrões e Classificação, pelo Prof. Marcelo Sena da UFMG (45 inscritos); b) Calibração Multivariada, pelo Prof. Jez W. Batista Braga da UnB (57 inscritos). Esses dois cursos apresentaram conceitos básicos sobre os temas, e o público-alvo foi formado basicamente por iniciantes em Quimiometria. Outros quatro cursos foram ministrados em língua inglesa, sendo um deles voltado para introdução ao Matlab, ministrado pelo Prof. José Amigo, da Universidade de Copenhagen (45 inscritos). A Comissão Organizadora considerou ser importante um curso de Matlab, pois essa linguagem de programação é base para o desenvolvimento e aplicação de muitos métodos em Quimiometria. Os outros 3 cursos foram: a) *Multivariate curve Resolution*, ministrado pela Prof. Ana de Juan da Universidade de Barcelona – Espanha (47 inscritos); b) *Second and higher-order data generation and processing*, ministrado pelo Prof. Hector Goicoechea da Universidade del Litoral – Argentina (39 inscritos); c) *Independent Component Analysis*, ministrado pelo Prof. Douglas Rutledge do AgroParisTech – França (32 inscritos). Esses três últimos cursos possuem um caráter mais avançado e, portanto, foram indicados para aqueles que já tiveram contato com métodos quimiométricos, e estavam com a intenção de se aprofundarem em temas mais recentes da área. Os resumos dos cursos encontram-se na seção pertinente.

Na abertura, houve uma palestra proferida pelo Prof. Dr. Roy Edward Bruns, do Instituto de Química da Unicamp. O Prof. Bruns é o pioneiro no uso de métodos quimiométricos no País e fez um histórico da utilização da Quimiometria no Brasil.

Foram ministradas cinco palestras por pesquisadores brasileiros com reconhecida contribuição na área de Quimiometria, onde foram apresentados temas relacionados com suas linhas de pesquisa. O Prof. Dr. Edenir Pereira Rodrigues Filho (UFSCar) proferiu a palestra: Aplicações da Quimiometria no mestrado profissional: experiências, aplicações e perspectivas. Nesta palestra, o Professor apresentou os resultados alcançados por seus alunos do programa de mestrado profissional em Química da UFSCar, contendo aplicações de uso prático da Quimiometria na indústria. A Prof. Dra. Márcia Miguel de Castro Ferreira (Unicamp) proferiu a palestra Quimiometria em QSAR. Nesta palestra foram apresentadas metodologias quimiométricas utilizadas em estudos de Relação Quantitativa de Estrutura-Atividade (QSAR) desenvolvidas em seu laboratório. A terceira palestra foi proferida pela Prof. Dra. Maria Fernanda Pimentel (UFPE), cujo tema foi Transferência de calibração. A Professora apresentou vários métodos de pré-processamentos e de padronização utilizados na transferência de modelos de calibração multivariada entre equipamentos. A Prof. Dra. Márcia Cristina Breitz (Unicamp) ministrou a palestra *Quality by Design*, em que foram abordados os fundamentos da iniciativa de *Quality by Design*, a qual tem se expandido cada vez mais tanto para o desenvolvimento de medicamentos inovadores quanto na indústria de genéricos. Finalmente o Prof. Dr. Ronei Jesus Poppi (Unicamp) proferiu a palestra Espectroscopia Raman de Imagem e Quimiometria. Nesta palestra foram discutidas aplicações envolvendo a utilização de espectroscopia Raman de imagem em análises farmacêuticas envolvendo o desenvolvimento de formulações semi-sólidas, polimorfismo e análise de pellets. O resumo das palestras encontra-se na seção pertinente.

Também foram apresentadas três palestras técnicas, ministradas pelas empresas patrocinadoras do evento. A primeira palestra técnica,

intitulada Espectroscopia Ótica aplicada à ciência dos materiais – RAMAN, foi proferida pelo Dr. Igor Carvalho (Horiba); a segunda, intitulada Planejamento Experimental aplicado ao desenvolvimento de métodos analíticos, foi proferida pela Prof. Dra. Márcia Cristina Breitzkreitz (Unicamp), representando a StatEasy; e a terceira, intitulada Aplicações da Espectroscopia NIR e Quimiometria na Indústria, foi proferida pela M.Sc. Fabrícia Gasparini (Bruker).

Além disso, a programação contou com duas mesas-redondas, uma sessão coordenada com apresentação oral de quatro trabalhos e sessão de painéis. A mesa-redonda, intitulada Quimiometria aplicada à Ciência de Solos e outras áreas de interesse da Embrapa, contou com a participação de quatro analistas/pesquisadores da Embrapa: Dr. André Marcelo de Souza (Embrapa Solos), Dr. Ebenézer de Oliveira Silva (Embrapa Agroindústria Tropical), Dr. Etelvino Henrique Novotny (Embrapa Solos) e Dra. Maria Lúcia Ferreira Simeone (Embrapa Milho e Sorgo). Nessa mesa-redonda foram discutidos aspectos relacionados à utilização de ferramentas quimiométricas em Ciência de Solos e demais áreas de interesse da empresa, mostrando exemplos de aplicações, vantagens e desvantagens, e projeções para futuros projetos visando fortalecer o emprego da Quimiometria nas atividades de pesquisa desenvolvidas na Embrapa. A outra mesa-redonda intitulada Quimiometria na Indústria teve a participação de três convidados que exercem atividades na indústria e têm aplicado Quimiometria em seus processos. Os convidados foram Dr. André Krell (Ecolab), Dr. José Martins (Nanotimize) e Dr. Júlio César Alves (Petrobras). Nesta mesa-redonda foram apresentadas as suas experiências e visão crítica sobre os possíveis caminhos para uma maior utilização da Quimiometria no meio produtivo.

Foram apresentados 51 trabalhos na forma de pôster (em anexo), divididos em duas sessões com duração de uma hora cada. Esses trabalhos foram avaliados pela Comissão Organizadora e aceitos para apresentação. Deve-se destacar o grande número de trabalhos apresentados como pôster, mostrando a efetiva atividade da área de Quimiometria no País. Os trabalhos apresentados e respectivos autores encontram-se na seção indicada neste documento. Dentre estes trabalhos, quatro foram

selecionados pela Comissão Organizadora para a sessão coordenada com apresentação oral (Tabela 1). Cada trabalho foi apresentado pelo respectivo autor principal e teve duração de 15 minutos, sendo outros 5 minutos reservados para perguntas.

Tabela 1. Trabalhos selecionados para a apresentação oral.

Apresentação	Título	Autor
1	Multicriteria <i>wavenumber</i> selection in cocaine classification	Marcelo C. Alexandre (UFRGS)
2	Otimização de parâmetros instrumentais do <i>Laser-induced breakdown spectroscopy</i> para análise de ligas metálicas	Jeyne Pricylla de Castro (UFSCar)
3	Desenvolvimento de modelos de calibração multivariada para a determinação de gordura total em amostras de carne bovina	Jonas da Silva Sousa (Embrapa)
4	Monitorando transições no estado sólido em dispersões sólidas utilizando espectroscopia de imagem no IR e MCR-ALS	Guilherme L. Alexandrino (Unicamp)

Na cerimônia de encerramento da *II Escola de Inverno de Quimiometria*, foram premiados dois trabalhos apresentados como pôster. Os trabalhos premiados foram:

1) *Aplicação de técnicas quimiométricas associadas à Espectroscopia FT-IR para discriminar tecido sadio de lesões cutâneas potencialmente malignas*, dos autores: Cássio A. Lima, Viviane P. Goulart e Denise M. Zezell (IPEN-SP).

2) *PhotoMetrix: Um aplicativo móvel para análise exploratória de dados multivariados e calibração univariada de imagens digitais*, dos autores: Gilson A. Helfer, Vinicius Magnus, Adilson B. da Costa e Marco F. Ferrão (Ulbra-RS).

Os autores destes trabalhos foram agraciados com os livros *Planejamento Fatorial em Química*, do Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho; e *Quimiometria: Conceitos, Métodos e Aplicações*, da Prof. Dra. Márcia Miguel de Castro Ferreira.

Durante cerimônia de encerramento foi anunciada a terceira edição da *Escola de Inverno de Quimiometria*, que será organizada pela Prof. Dra. Fabíola Manhas Verbi Pereira, do Instituto de Química da Unesp. Esta terceira edição está planejada para agosto de 2017, na cidade de Araraquara, SP.

A parceria da Embrapa foi consolidada através do Projeto CHEMOLABS (MP5 05.14.01.001.00.00) - Capacitação em Quimiometria na Avaliação Simultânea de Vários Atributos do Solo, sob liderança da Embrapa Solos. Conforme exposto acima, a Embrapa foi representada através da capacitação de 10 empregados (isentos da taxa de inscrição) e de uma mesa-redonda (Quimiometria Aplicada à Ciência dos Solos) formada por pesquisadores e analistas de três Unidades da Embrapa.

O evento proporcionou a todos os participantes um fórum extraordinário para o desejável intercâmbio científico entre pesquisadores de instituições do Brasil e do exterior, de forma a manter o País na fronteira do conhecimento.

Programação do evento

O presente texto visa documentar a programação do evento, os resumos dos cursos, palestras científicas e técnicas, mesas-redondas, trabalhos apresentados nas formas de pôster e oral, número e identificação dos inscritos no evento. A programação (Tabela 2) contemplou cursos e palestras em diferentes níveis (básico–intermediário–avançado) versando sobre as principais ferramentas quimiométricas, ministrados por pesquisadores do País e do exterior. Duas mesas-redondas foram realizadas: (1) Quimiometria Aplicada à Ciência dos Solos, formada por pesquisadores da Embrapa; e (2) Quimiometria na Indústria, formada por pesquisadores do setor privado. Foram duas as línguas oficiais do evento: Português e Inglês, por esse motivo os cursos apresentados em inglês terão seus resumos documentados na mesma língua empregada pelo professor.

Tabela 2. Programação do evento.

Horário	Segunda 20/7	Terça-feira 21/7	Quarta-feira 22/7	Quinta-feira 23/7	Sexta-feira 24/7
8h30 – 10h30		Cursos 1, 2, 3	Cursos 1, 2, 3	Cursos 1, 2, 3	Cursos 1, 2, 3
10h30 – 10h45	Coffe-break				
10h45 – 12h		Palestra 1	Sessão coordenada (alunos)	Palestra 3	Palestra 3
12h – 13h30	Almoço				
13h30 – 15h30	Credenciamento	Cursos 4, 5, 6	Cursos 4, 5, 6	Cursos 4, 5, 6	Cursos 4, 5, 6
15h30 – 15h45	Coffe-break				
15h45 – 16h15	Abertura	Palestra técnica 1	Palestra técnica 2	Palestra técnica 3	Encerramento
16h15 – 17h15	Palestra de Abertura	Palestra 4	Palestra 5	Mesa Redonda 2: Quimiometria na Indústria	
17h15 – 18h15		Mesa Redonda 1: Quimiometria aplicada à Ciência de Solos e outras áreas de interesse da Embrapa	Sessão de painéis (ímpares)	Sessão de painéis (pares)	

Cursos

Curso 1: Reconhecimento de padrões e classificação.

Curso 2: Second and higher order data generation and processing.

Curso 3: Introduction to Matlab.

Curso 4: Multivariate Curve Resolution (MCR).

Curso 5: Calibração multivariada.

Curso 6: Independent Component Analysis (ICA).

Docentes

Curso 1: Marcelo Martins de Sena (UFMG).

Curso 2: Hector Goicoechea (Universidad Nacional del Litoral – Argentina).

Curso 3: Jose Manuel Amigo (University of Copenhagen, Denmark).

Curso 4: Anna De Juan (University of Barcelona, Spain).

Curso 5: Jez Willian Batista Braga (UnB).

Curso 6: Douglas Rutledge (AgroParis Tech).

Curso 1

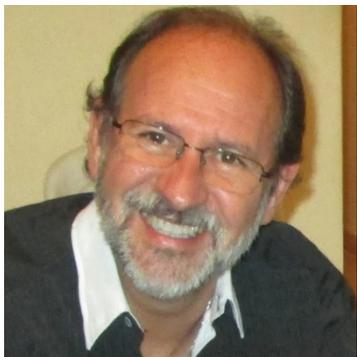


Reconhecimento de padrões e classificação

Marcelo Martins de Sena

Inicialmente, serão apresentados as definições, os objetivos e a história da aplicação de estatística multivariada a dados químicos (Quimiometria). Serão discutidos o pré-processamento dos dados e os métodos de reconhecimento de padrões e classificação não supervisionada, com maior ênfase na análise de componentes principais (*Principal Component Analysis*, PCA). Exemplos de aplicações desse método a dados químicos serão discutidos. Também será apresentada a análise hierárquica de agrupamentos (*Hierarchical Cluster Analysis*, HCA). Na última parte, serão abordados os métodos de classificação supervisionada, com maior destaque para a análise discriminante por mínimos quadrados parciais (*Partial Least Squares – Discriminant Analysis*, PLS-DA) e suas aplicações. O curso será dividido em 6 horas de teoria e 2 horas de prática. A parte prática consistirá no tratamento de dados químicos reais utilizando um software adequado.

Curso 2



Second- and higher-order data generation and processing

Héctor Goicoechea

1) Introduction: Different kind of data that can be generated in the analytical lab. Data: structure and properties.

Calibrations. Characteristics of the most usual algorithms. 2) Parallel Factor analysis (PARAFAC): Building of the models. Obtaining information about the system. Prediction of unknown samples. Figures of merit. Software. 3) Multivariate Curve Resolution with Alternating Least Squares (MCR-ALS): Building of the models. Obtaining information about the system. Prediction on unknown samples with the pseudounivariate curve with areas computed under the concentration profiles. Software. 4) Partial Least Squares followed of Residual Bilinearization (U-PLS/RBL): Building of the models. Prediction of unknown samples. Figures of merit. Software.

Curso 3



Introduction to Matlab

Jose Manuel Amigo

The course is an activity at PhD (candidate) level for participants with an interest in using the programming and analysis software MATLAB (MAtrix LABoratory) for general Data Analysis and Chemometric modeling.

The course offers a platform for students and researchers to start handling and managing their scientific data. The course gives a first impression of the possibilities of MATLAB and its structure, data handling, plotting facilities, and the beginning of programming. Basic linear algebra is used throughout the course as case study.

Curso 4



Multivariate Curve Resolution (MCR)

Anna de Juan

Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares (MCR-ALS) has become a popular chemometric method used for the resolution of multiple component responses in unknown unresolved mixtures. On one hand, this recognition is due to the great variety of data sets that can be analyzed by curve resolution methods. Essentially, any multicomponent system that gives as a result data tables or data matrices that can be described by a bilinear model. This description includes all kinds of processes and mixtures (e.g., chemical reactions, industrial processes, chromatographic elutions, spectroscopic images or environmental data, to mention a few) monitored by diverse multivariate responses, such as spectroscopic measurements, electrochemical signals, composition profiles or others. On the other hand, other reasons for the acceptance of MCR-ALS are its ability to deal with multiple data matrices simultaneously (reducing factor analysis intrinsic ambiguities and and/or data rank deficiencies and the diversity and flexible application of constraints to help and improve the resolution results. This course will encompass theoretical and practical aspects of MCR-ALS using a MCR-ALS toolbox with a user-friendly graphical interface for Matlab[®], developed by our research group.

Curso 5



Calibração multivariada

Jez Willian Batista Braga

A Calibração Multivariada pode ser considerada uma das principais linhas de pesquisa da Quimiometria. Os métodos que empregam Calibração Multivariada possibilitam análises mesmo na presença de interferentes, determinações simultâneas, análises sem resolução, identificação de amostras anômalas, etc. Isso faz com que esses métodos sejam uma alternativa que possibilita a utilização de instrumentação mais simples e de menor curso, por exemplo medidas na região infravermelha ou UV-Vis. Diversos métodos de Calibração Multivariada vêm sendo utilizados em Química Analítica, dos quais pode-se destacar: Regressão Linear Múltipla, Regressão por Componentes Principais e Regressão por Mínimos Quadrados Parciais. Neste minicurso serão abordados os métodos mencionados, dando ênfase para os aspectos mais importantes do seu desenvolvimento e a validação. Será abordado o cálculo das principais figuras de mérito de modelos de calibração multivariada, sua interpretação e relevância para esses métodos. Para ilustrar os conteúdos ministrados, serão abordados exemplos da área forense, farmacêutica e de combustíveis.

Curso 6



Independent Component Analysis (ICA)

Douglas N. Rutledge

Independent Components Analysis (ICA) is a method of signal analysis, developed in the last 20-odd years mainly in the field of telecommunications, but whose applications have spread to many other areas in which the signal processing is necessary (such as in medicine, process control, and recently in analytical chemistry). ICA is a method which aims to extract from a set of mixed signals, the underlying “source signals”, as well as their proportions in each signal mixture. In this course, ICA will be compared to a much more frequently used method, Principal Components Analysis (PCA), which looks for the directions of maximum dispersion of the individuals in the multidimensional space defined by the original variables. The theory behind ICA in general and the JADE algorithm in particular will be presented. Different methods for determining the optimal number of ICs will be discussed. Practical examples of applications in Infrared spectroscopy, 3D-flourescence spectroscopy, hyperspectral imaging and genomics will be given.

Palestras

Palestra 1: Aplicações da Quimiometria no mestrado profissional: experiências, aplicações e perspectivas.

Palestra 2: Espectroscopia Raman de Imagem e Quimiometria.

Palestra 3: Transferência de calibração.

Palestra 4: Quality by Design.

Palestra 5: Espectroscopia Raman de Imagem e Quimiometria.

Docentes

Palestra 1: Edenir Pereira Rodrigues Filho (UFSCar).

Palestra 2: Ronei Jesus Poppi (Unicamp).

Palestra 3: Maria Fernanda Pimentel (UFPE).

Palestra 4: Márcia Cristina Breitzkreitz (Unicamp).

Palestra 5: Ronei Jesus Poppi (Unicamp).

Palestra 1



Aplicações da Quimiometria no mestrado profissional: experiências, aplicações e perspectivas

Edenir Pereira Rodrigues Filho

A Quimiometria apresenta nos dias atuais um forte potencial para ser aplicada em diversas áreas da indústria. Entretanto, em muitas situações não é observada uma boa comunicação entre a academia e o setor produtivo. Em 2008 foi implementado pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos (PPGQ/UFSCar) o curso de mestrado profissional em Química. Um dos principais objetivos desse curso é estreitar as relações entre academia e setor produtivo, possibilitando um ambiente propício para que funcionários possam, por meio do curso de mestrado profissional, tentar identificar soluções para os diversos problemas da indústria onde trabalham. Logicamente, a Quimiometria apresenta um papel fundamental nessa resolução de problemas e o intuito dessa apresentação é mostrar 4 exemplos que foram desenvolvidos com as empresas: Dow Brasil Industrial, Faber-Castell, Biorigin e Monsanto.

Palestra 2



Quimiometria em QSAR

Márcia Miguel de Castro Ferreira

In this talk I will present the chemometric methods we use in traditional QSAR studies and then, the 4D-QSAR methodology developed in our laboratory: LQTA-QSAR. Our approach uses the GROMACS free package to carry out molecular dynamics simulations and generate a conformational ensemble profile, CEP, for each compound or ligand of the investigated set. The aligned CEP of each ligand is the input to the LQTAgrid module which generates the molecular descriptors (variables). A 3D box of defined size with 1 Å resolution, is used to compute Lennard-Jones and Coulomb interaction energies at each grid point considering different probes. In general thousands of descriptors are generated. The CDDA digital filter also developed in our laboratory is used as an a priori feature selection. QSAR-Modeling is the module used for building and validating PLS regression models. Variable selection is performed with the ordered predictor selection, OPS, algorithm. Models are thoroughly validated applying the leave-N-out cross-validation and y-randomization methods. Applications will be presented. The software is available in our homepage for download at <http://lqta.iqm.unicamp.br/>.

Palestra 3



Transferência de calibração

Maria Fernanda Pimentel

O desenvolvimento de um modelo de calibração multivariada geralmente é trabalhoso e quase sempre exige dados obtidos em um grande número de amostras representativas da variabilidade do espaço experimental. Entretanto, variações não incluídas na etapa de calibração podem tornar o modelo inválido. As principais razões para isto são mudanças na constituição física e/ou química das amostras, alterações nas condições de medida (temperatura e umidade, por exemplo) e variações na função de resposta do equipamento. Se um determinado modelo de calibração puder ser aplicado a condições ambientais e instrumentais diferentes daquelas em que foi desenvolvido, poupam-se o esforço e os custos envolvidos em um novo processo de calibração. O problema da transferência de calibração tem recebido considerável atenção na literatura, que descreve vários pré-processamentos e métodos de padronização utilizados na transferência de modelos de calibração multivariada entre equipamentos. Nesta apresentação será fornecida uma visão geral das técnicas quimiométricas desenvolvidas neste campo, bem como apresentação de estudos de casos envolvendo transferência de modelos construídos em diferentes equipamentos de infravermelho.

Palestra 4



Quality by Design

Márcia Cristina Breikreitz

Com o intuito de modernizar o desenvolvimento farmacêutico e garantir flexibilidade regulatória às empresas farmacêuticas, o ICH (*International Conference on Harmonization of Technical Requirements for Regulation of Pharmaceuticals for Human Use*), em conjunto com agências regulatórias do mundo inteiro, lançou em 2005 um guia denominado ICH Q8 *Pharmaceutical Development*. Este guia descreve o conceito de *Quality by Design* (QbD), que tem por objetivo o entendimento mecanístico de como fatores de formulação e de processo afetam o desempenho do produto, garantindo a sua qualidade final. Em outras palavras, a iniciativa *Quality by Design* propõe que a qualidade seja construída no produto e não apenas testada ao final da cadeia produtiva, como é feito atualmente na indústria farmacêutica. Para isto a Quimiometria tem um papel fundamental, especialmente em relação aos métodos de planejamento e otimização experimental (*Design of Experiments, DOE*), uma vez que os mesmos fornecem a compreensão nas relações de causa e efeito entre as variáveis medidas (controláveis) e os atributos do produto final de forma multivariada e permite identificar interações entre as variáveis envolvidas.

Nesta palestra serão abordados os fundamentos da iniciativa de *Quality by Design*, que tem se expandido cada vez mais tanto para o desenvolvimento de medicamentos inovadores quanto na indústria de genéricos.

Palestra 5



Espectroscopia Raman de Imagem e Quimiometria

Ronei Jesus Poppi

A espectroscopia Raman de Imagem vem ganhando cada vez mais atenção da comunidade científica devido à possibilidade de acoplar conhecimento químico à superfície analisada. Devido à natureza dos dados e amostras complexas, para que se possa extrair as informações químicas de todos os compostos presentes nas amostras é necessário o uso de técnicas quimiométricas para o processamento da informação obtida. Nessa apresentação serão discutidas aplicações com a utilização de espectroscopia Raman de imagem em análises farmacêuticas envolvendo o desenvolvimento de formulações semi-sólidas, polimorfismo e análise de pellets. Também serão apresentadas aplicações envolvendo Química Forense no estudo de falsificação de notas e identificação de explosivos.

Mesas-Redondas

Mesa-redonda 1: Quimiometria aplicada à Ciência de Solos e outras áreas de interesse da Embrapa.

Convidados

Dr. André Marcelo de Souza (Embrapa Solos).

Dr. Ebenézer de Oliveira Silva (Embrapa Açoindústria Tropical).

Dr. Etelvino Henrique Novotny (Embrapa Solos).

Dra. Maria Lúcia Ferreira Simeone (Embrapa Milho e Sorgo).

Mesa-redonda 2: Quimiometria na Indústria.

Convidados

Dr. André Krell (Oxiten).

Dr. José Martins (Nanotimize).

Dr. Julio César Alves (Petrobras).

Palestras técnicas

Palestra técnica 1: Espectroscopia Ótica aplicada a ciência dos materiais - RAMAN.

Palestra técnica 2: Planejamento Experimental aplicado ao desenvolvimento de métodos analíticos.

Palestra técnica 3: Aplicações da Espectroscopia NIR e Quimiometria na Indústria.

Responsáveis

Palestra técnica 1: Dr. Igor Carvalho (Horiba).

Palestra técnica 2: Prof. Dra. Márcia Cristina Breikreitz (Unicamp, representando a StatEasy).

Palestra técnica 3: M.Sc. Fabrícia Gasparini (Bruker).

Trabalhos apresentados na forma de pôster

Tabela 3. Lista dos trabalhos apresentados.

Autores	E-mail	Título
Gilson A. Helfer, Fernanda Bock, Luciano Marder, João C. Furtado, Adilson B. da Costa, Marco F. Ferrão	ghelfer@gmail.com	ChemoStat, um software gratuito para análise exploratória de dados multivariados
Fernanda C. Böck, Daniel Assmann, Gilson A. Helfer, Adilson B. da Costa	adilson@unisc.br	Uma proposta didática para PCA de imagens utilizando ChemoStat
Fernanda C. Böck, Ricardo Kessler, Adilson B. da Costa	fernanda.c.bock@gmail.com	Análise de componentes principais por intervalos de espectros de infravermelho de Diesel S10 e S500
Gilson A. Helfer, Fernanda Bock, Luciano Marder, Adilson B. da Costa, Marco F. Ferrão	mfferrao@gmail.com	Quimiometria de Imagens na Diferenciação de Diesel Comercial
Carla Felippi Chiella Ruschel, Chun Te Huang, Dimitrios Samios, Marco Flôres Ferrão, Carlos Itsuo Yamamoto, Rubia Carla Barato Plocharski	carlaruschel@gmail.com	Determinação da massa específica de blends de biodiesel/Diesel utilizando FTIR e regressão multivariada
Vanessa Rodrigues de Camargo, Fabiola Manhas Verbi Pereira	fabiola@iq.unesp.br	Análise direta em amostras intencionalmente fortificadas utilizando ressonância magnética nuclear no domínio do tempo e quimiometria
Marcelo C. A. Marcelo, Michel J. Anzanello, Alessandro Kahmann, A. Kristiane C. Mariotti, Marco F. Ferrão, Rafael S. Ortiz	marcelocamarcelo@gmail.com	Multicriteria wavenumber selection in cocaine classification
Paloma A.M. Nascimento, Paulo L. Barsanelli, Fabiola M.V. Pereira	pa81anna@gmail.com	Modelos multivariados para previsão do teor de lipídios e umidade em amostras lácteas pela técnica NIR
André M. Rech, Marco F. Ferrão	andre.rech@ufrgs.br	Avaliação do potencial da espectroscopia no infravermelho e quimiometria para identificação da adulteração de bebidas à base de soja por adição de água
Manuella Schneider, Bernardo B. Vacaro, Marcelo C. A. Marcelo e Marco F. Ferrão	manuellasch@hotmail.com	Análise Exploratória Aplicada ao Ensino da Espectroscopia no Infravermelho
Vitoria H. Cauduro, Adilson B. da Costa	adilson@unisc.br	Aplicação da espectroscopia no infravermelho e quimiometria na investigação da saturação carvão ativado de osso por ions fluoreto
Layane Lenardon, Marco Flôres Ferrão, Ana Maria Bergold	layane.farmacia@hotmail.com	Estudo da Viabilidade de Identificação da Adulteração do Leite por Soro Empregando a Espectroscopia no Infravermelho
Correa, C.; Vacaro, B.B.; Bento, F.M.; Ferrão, M. F.	camila.correa@ufrgs.br	Aplicação de Cartas de Controle Multivariadas e espectros de ATR-FTIR para Controle de Qualidade do Biodiesel
João Guilherme M. Pontes, Matheus R. Cruz, Rafael N. de Souza, Ljubica Tasic	jgquimico@yahoo.com.br	Busca de biomarcadores da linfadenite: RMN e quimiometria

Tabela 3. Continuação.

Autores	E-mail	Título
João Paulo Rodrigues Romera, Fabíola Manhas Verbi Pereira	jppromera@gmail.com	Otimização multivariada dos parâmetros instrumentais da espectroscopia de emissão com plasma induzido por laser (LIBS) para medidas diretas em amostras vegetais
Saulo Rodrigues e Silva, José Luís Domingos, Fernando Schmidt	schimidt99@gmail.com	Modelagem de Oxigênio Dissolvido no Rio Paraíba do Sul utilizando Redes Neurais Artificiais
Jeyne Pricylla de Castro, Edenír R. Pereira Filho	jeyne.castro@hotmail.com	Otimização de parâmetros instrumentais do <i>Laser-induced breakdown spectroscopy</i> para análise de ligas metálicas
Gilson A. Helfer, Vinicius Magnus, Adilson B. da Costa, Marco F. Ferrão	ghelfer@gmail.com	PhotoMetrix: Um Aplicativo Móvel para Análise Exploratória de Dados Multivariados e Calibração Univariada de Imagens Digitais
Carlos A Teixeira, Ronei J. Poppi	cteixeira89@gmail.com	Aplicação da Análise de Componentes Independentes por Sinergismo (SI-ICA) e Espectroscopia Raman de imagem em documentoscopia
Daniel L. R. Simas e Antonio J. R. da Silva	danielsimas16@gmail.com	Controle de qualidade de óleos essenciais de frutas cítricas através de ATR/FT-IR e PLS
Suzamar Moura Costa Rosa, Larissa Bach, Patricio Guillermo Peralta Zamora	suzamar_moura@yahoo.com.br	Desenvolvimento de modelos multivariados para quantificação simultânea de diclofenaco, ibuprofeno e sulfametoxazol via espectrofotometria UV-VIS
Daniele Scheres Firak, Diego Maciel Geronimo, Noemi Nagata	dani.firak@gmail.com	Aplicação do método PLS-DA para determinar a origem da massa base de sabonetes em barra
Jozemir M. dos Santos, Jomarc A. O. Coelho, Rodrigo R. V. de Carvalho, Francisco W. B. Aquino, Edenír R. Pereira Filho	jozemir.santos@ifgoiano.edu.br	Uso de ferramentas quimiométricas na avaliação de elementos químicos em amostras de placas de circuito impresso
Eduardo L. Lopes, Juliano C. Casagrande, Bernardo B. Vacaro, Tânia Mara Pizzolato, Marco F. Ferrão	eduluzlopes@gmail.com	Determinação Simultânea dos Índices de Acidez e de Iodo em Oleos de Soja Utilizando ATR-FTIR e Regressão Multivariada
Marco A. Sperança, Alejandro L. Castillo, Marcelo A. Fernandes, Francisco W. B. de Aquino, Edenír R. Pereira Filho	marcosperanca@gmail.com	Determinação de Al, Fe, K, Mg, Ca, P e K em coprólitos por ICP OES e correlação com imagens hiperespectrais em LIBS
Juliana Mônica da Costa, Marco F. Ferrão, Camila Corrêa, Carla F. C. Ruschel	julianac@unisc.br	Análise Exploratória de Biodiesel de Origem Animal e Vegetal Empregando a Espectroscopia no Infravermelho
Daniel F. de Andrade, Edenír R. Pereira Filho	daniel.f.andrade12@gmail.com	Avaliação de parâmetros instrumentais do <i>Laser-induced breakdown spectroscopy</i> (LIBS) para determinação de Cd, Cr e Pb em fertilizantes
Henrique Hesse, Rejane Frozza, Hildegard Hedwig Pohl, Miriam Beatris Reckziegel, Valeriano Antonio Corbellini	henriquehesse@me.com	Estudo preliminar para a quantificação de colesterol total no sangue por rede neural artificial

Tabela 3. Continuação.

Autores	E-mail	Título
Amanda dos Santos Augusto, Edenír Rodrigues Pereira Filho	amanda_augusto@ymail.com	Análise de suplementos alimentares empregando a técnica LIBS: Otimização dos parâmetros instrumentais
Leonardo Valderrama, Thays R. Gonçalves, Rhayanna P. Gonçalves, Paulo H. Março, Patrícia Valderrama	leovalderrama6@gmail.com	Análise de componentes independentes: Aplicação no estudo da degradação térmica de azeites de oliva argentinos
Leonardo Valderrama, Larissa Fantinati Guimarães, Paulo H. Março, Patrícia Valderrama	leovalderrama6@gmail.com	Experimento didático para o ensino de MCR-ALS empregando absorção no UV-Vis dos corantes alaranjado de metila e vermelho do congo
Amanda B. Kondratovich, William V. R. Valença, Flávia V. S. Medeiros, Patrícia Valderrama	akondratovich@hotmail.com	Determinação de fósforo e nitrogênio total em estações de tratamento de água para abastecimento urbano utilizando espectroscopia e calibração multivariada
Thálisson S. Souza, Jussara V. Roque, Mariana N. Catrinck, Efraim L. Reis, Reinaldo F. Teófilo	jussararoque@live.com	Monitoramento da eletrodegradação de atrazina e carbofurano em diamante dopado com boro utilizando UV-MCR-ALS
João Elias Vidueira Ferreira, Jardel Pinto Barbosa	joao.elias@yahoo.com.br	Chemometric study of air pollution emitted by light-duty passenger vehicles in Brazil
Géssica M. Ribeiro, Daniel A. Madivadua, Suzana M. M. Curti, Leonardo P. Pantean, Paulo H. Março, Patrícia Valderrama	gessicaribeiro18@gmail.com	Análise de componentes independentes: Aplicação em calibração pseudo-univariada na determinação de carbendazim
Débora A. P. Forchetti, Ronei J. Poppi	deboraforchetti@yahoo.com.br	Uso de Espectroscopia de Imagem NIR e PLS para detecção e quantificação de adulterantes em leite em pó
Ariane M. Neiva, Carlos E. M. Braz, Manuel A. C. Jacinto, Edenír R. Pereira Filho, Ana R. A. Nogueira	arianeneiva@hotmail.com	Uso da PCA na avaliação físico-mecânicas de couros de ovinos
Mónica B. Mamián-López, Márcia L. A. Temperini, Paola Corio	monikml@gmail.com	MCR-ALS e espectroscopia SERS no estudo da adsorção do par adenina-timina sobre nanopartículas de ouro
Jonas da S. Sousa, Gilberto B. de Souza, Ana Rita de A. Nogueira	jss4891@hotmail.com	Desenvolvimento de modelos de calibração multivariada para a determinação de gordura total em amostras de carne bovina
Letícia F. Silva, Celito C. Guerra, Fabio R. Cavalcanti, Ana M. Bergold	leticia.flores@embrapa.br	Perfil de Polifenóis Bioativos de Vinhos Tintos da Campanha Gaúcha
Guilherme L. Alexandrino, José Manuel Amigo, Anders Friderichsen e Ronei. J. Poppi	alexandrino@gmail.com	Monitorando transições no estado sólido em dispersões sólidas utilizando espectroscopia de imagem no IR e MCR-ALS
Thálisson S. Souza, Mariana N. Catrinck, Jussara V. Roque, Efraim L. Reis, Reinaldo F. Teófilo	maricatrinc@yahoo.com.br	Comparação entre os métodos UV-MCR-ALS e HPLC-DAD para monitoramento da eletrodegradação de carbofurano com diamante dopado com boro
Victoria S. Amador, Evandro Piccin, Marcelo M. Sena	vicamador@hotmail.com	Modelo de baixo custo para a diferenciação de tintas de canetas esferográficas utilizando imagens digitais e classificação não supervisionada

Tabela 3. Continuação.

Autores	E-mail	Título
Rafael Teixeira Freire; Arthur S. Edison; Ian. Castro-Gamboia	rafaeltfreire@gmail.com	Isolation of signals from the same spin system in crude extract based on PLS/PCA loadings values
Derly A. Dias; Pedro A. A. de Castro; Cassio Lima; Marcelo N. Veloso ; Denise Maria Zezell	derlydrias@gmail.com	Estudo in vitro dos efeitos da radiação ionizante em tecidos ósseos por espectroscopia vibracional
Denise Medeiros Selegato, Ian Castro-Gamboia	denisemselegato@gmail.com	Otimização do Método Cromatográfico de Extratos Fúngicos Isolados da Rizosfera da <i>Senna spectabilis</i> por Planejamento Fatorial Completo
Pedro A. A. de Castro; Cassio Lima; Derly A. Dias; Denise Maria Zezell	pedrocastro297@gmail.com	Espectroscopia de absorção no Infravermelho (FT-IR) no acompanhamento de queimadura de pele
Juliana Mônica da Costa, Marco F. Ferrão, Marcelo C. A. Marcelo, Carla F. C. Ruschel	julianac@unisc.br	Análise Exploratória de Biodiesel de Origem Animal e Vegetal Empregando Análise de Imagens
Cássio A. Lima, Viviane P. Goulart, Denise M. Zezell	cassiolima@usp.br	Aplicação de técnicas quimiométricas associada a Espectroscopia FT-IR para discriminar tecido sadio de lesões cutâneas potencialmente malignas
Marcelo C. A. Marcelo, Kristiane C. Mariotti, Marco F. Ferrão, Rafael S. Ortiz	marcelocamarcelo@gmail.com	Profiling Cocaine by ATR-FTIR
Marina De Géa Neves, Ronei J. Poppi	marina.neves@iqm.unicamp.br	Deteção e quantificação de contaminantes e adulterantes em leite em pó , empregando espectroscopia de imagem Raman e resolução de curvas multivariadas (MCR)

Apresentações orais

Tabela 4. Lista dos trabalhos selecionados para apresentação oral.

Autor principal	Título do trabalho
Marcelo Caetano Alexandre Marcelo	Multicriteria wavenumber selection in cocaine classification
Jeyne Pricylla de Castro	Otimização de parâmetros instrumentais do <i>Laser-induced breakdown spectroscopy</i> para análise de ligas metálicas
Jonas da Silva Sousa	Desenvolvimento de modelos de calibração multivariada para a determinação de gordura total em amostras de carne bovina
Guilherme L. Alexandrino	Monitorando transições no estado sólido em dispersões sólidas utilizando espectroscopia de imagem no IR e MCR-ALS

Resumos

Os resumos dos trabalhos apresentados estão no Anexo.

Considerações finais

A realização da *II Escola de Inverno em Quimiometria* representou a consolidação deste tipo de evento no Brasil e pretende continuar em uma nova edição em 2017. O evento proporcionou aos alunos de graduação, pós-graduação, pesquisadores da Embrapa e professores de instituições públicas e privadas a oportunidade de capacitação em Quimiometria através da troca de experiência com renomados profissionais do Brasil e do exterior. Um excelente fórum foi criado para discussão da inserção da Quimiometria nos ramos produtivos e acadêmicos, buscando pavimentar o caminho para a constante busca pela excelência científica.

O interesse neste tipo de evento também foi demonstrado através da rapidez com que foram preenchidas as vagas, em apenas 3 semanas após o início das inscrições. A procura por vagas continuou após o encerramento das inscrições, e só não foram abertas novas vagas devido à limitação de espaço para acomodar todos os pesquisadores confortavelmente. O compartilhamento de conhecimentos entre pesquisadores brasileiros e estrangeiros foi outro ponto positivo do evento, que chamou a atenção da comissão organizadora para a importância desse tipo de intercâmbio. Como resultado das experiências acumuladas, surgiu a oportunidade de realizar um evento internacional, que possa catalisar ainda mais esse intercâmbio denominado *Workshop Internacional de Capacitação em Quimiometria*.

Este workshop contará com a parceria da Embrapa, consolidada através do Projeto CHEMOLABS (MP5 05.14.01.001.00.00) - Capacitação em Quimiometria na Avaliação Simultânea de Vários Atributos do Solo, sob a liderança da Embrapa Solos. O evento deverá ocorrer em anos intercalados com a Escola de Inverno em Quimiometria, visando aumentar a oferta de eventos desse tipo no Brasil, fortalecer a inserção da Quimiometria nas atividades de pesquisa da Embrapa e pavimentar o caminho para a

criação de uma sociedade brasileira de Quimiometria. Outra novidade que será introduzida por esse novo formato é a possibilidade de realizar os workshops no Rio de Janeiro, onde existem 3 Unidades da Embrapa, com o intuito de facilitar a divulgação da Quimiometria nesse estado e no Espírito Santo, além de facilitar o acesso pelos demais estados situados nas regiões Centro-Oeste, Norte e Nordeste.

Referências

BARROS NETO, B. de; SCARNIO, I.; BRUNS, R. 25 anos de quimiometria no Brasil. **Química Nova**, São Paulo, SP, v. 29, n. 6, p. 1401-1406, 2006.

WOLD, S. Chemometrics; what do we mean with it, and what do we want from it? **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Philadelphia, v. 30, p. 109–115, 1995.

Literatura recomendada

ABREU, C. R. A.; CARVALHO, J. M.; MAIA, G. A.; PINHEIRO, A. M.; SOUSA, P. H. M. Avaliação química e físico-química de bebidas de soja com frutas tropicais. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, SP, v. 18, n. 3, p. 291-296, 2007.

ALCARÁZ, M. R.; SIANO, G. G.; CULZONI, M. J.; MUÑOZ DE LA PEÑA, A. GOICOECHEA, H. C. Modeling four and three-way fast high-performance liquid chromatography with fluorescence detection data for quantitation of fluoroquinolones in water samples. **Analytica Chimica Acta**, Philadelphia, v. 809, p. 37–46, 2014.

AMIGO, J. M. Practical issues of hyperspectral imaging analysis of solid dosage forms. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, New York, v. 398, p. 93-109, 2010.

ANDERSSON, C. A.; BRO, R. The N – way toolbox for MATLAB 3-6. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Philadelphia, v. 52, n. 1, p. 1-4, 2000.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 3. ed. Campinas, SP: Unicamp, 2007. 80 p.

BARROS NETO, B.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas, SP: Unicamp, 2003. 401 p.

BENETTI, C. **Estudo in-vitro dos efeitos do laser de Er,Cr:YSGG em tecido ósseo por espectroscopia ATR-FTIR**. 2010. 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, Ottawa, v. 37, p. 911-917, 1959.

BOUVERESSE, D. J. –R.; BENABID, H.; RUTLEDGE, D. N. Independent component analysis as a pretreatment method for parallel factor analysis to eliminate artefacts from multiway data. **Analytica Chimica Acta**, Philadelphia, v. 589, p. 216–24, 2007.

BRAGA, J. W. B.; SANTOS JÚNIOR, A. A. dos; MARTINS, I. S. Determination of viscosity index in lubricant oils by infrared spectroscopy and PLSR. **Fuel**, Philadelphia, v. 120, p. 171-178, 2014.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 50, de 2013. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 23 dez. 2013.

BRAZIL. Brazilian Ministry for Environment. Secretary of Climate Changes and Environmental Quality. Department of Climate Changes. **Management of air quality**: first national report on atmospheric emissions from motor vehicles. Brasília, DF, 2011.

BRASIL. Instrução Normativa nº 69, de 13 de dezembro de 2006 - Institui critério da qualidade do leite in natura, concentrado e em pó, reconstituídos, com base no método analítico oficial físico-químico denominado “índice de CMP”, de que trata Instrução normativa nº 68, de 12 de dezembro de 2006. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 15 dez. 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 1469, de 2000. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 29 dez. 2000.

BREITKREITZ, M.; SOUZA, A. de; POPPI, R. Experimento didático de quimiometria para planejamento de experimentos: avaliação das condições experimentais na determinação espectrofotométrica de Ferro II com O-fenatrolina: um tutorial, parte III. **Química Nova**, São Paulo, SP, v. 37, n. 3, p. 564-573, 2014.

BRERETON, R. G. **Applied Chemometrics for scientists**. Chichester: Wiley, 2007. 396 p.

CALCERRADA, M.; RUIZ, C. G. Analysis of questioned documents: a review. **Analytica Chimica Acta**, Philadelphia, v. 853, p. 143-166, 2014.

CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M. C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos **Química Nova**, São Paulo, SP, v. 30, n. 2, p. 481-487, 2007.

COSTA, A. B. da; LOBO, E. A.; SOARES, J.; KIRST, A. Desfluoretação de águas subterrâneas utilizando filtros de carvão ativado de osso. **Águas Subterrâneas**, São Paulo, SP, v. 27, n. 3, p. 60-70, 2013.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, Wisconsin, v. 12, n. 4, p. 214-218, 1980.

DO, T. K. T.; HADJI-MINAGLOU, F.; ANTONIOTTI, S.; FERNANDEZ, X. Authenticity of essential oils. **Trends in analytical chemistry**, Philadelphia, v. 66, p. 146–157, 2015.

EATON, A. D.; FRANSON, M. A. H. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington: APHA, 2005. 1200 p.

ESCANDAR, G. M.; GOICOECHEA, H. C.; MUÑOZ DE LA PEÑA, A.; OLIVIERI, A. C. Second-and higher-order data generation and calibration: a tutorial. **Analytica Chimica Acta**, Philadelphia, v. 806, p. 8-26, 2014.

ESCANDAR, G. M.; OLIVIERI, A. C.; FABER, N.; KLAAS, M.; GOICOECHEA, H. C.; MUÑOZ DE LA PEÑA, A.; POPPI, R. J. Second - and third - order multivariate calibration: data, algorithms and applications. **TrACTrends in Analytical Chemistry**, Philadelphia, v. 26, n. 7, p. 752–765, 2007.

FAN, H.; WU, Q.; SIMON, E. J.; LOU, S.; HO, C. Authenticity analysis of citrus essential oils by HPLC-UV-MS on oxygenated heterocyclic components. **Journal of food and drug analysis**, Philadelphia, v. 23, p. 30-39, 2015.

FERREIRA, P. S.; SILVA, D. F. A.; AUGUSTI, R.; PICCIN, E. Forensic analysis of ballpoint pen inks using paper spray mass spectrometry. **Analyst**, Cambridge, v. 140, p. 811-819, 2015.

FUKUNAGA, K. **Introduction to statistical pattern recognition**. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 1990. 591 p.

GOICOECHEA, H. C.; CULZONI, M. J.; GARCÍA, M. D. G.; GALERA, M. M. Chemometric strategies for enhancing the chromatographic methodologies with second-order data analysis of compounds when peaks are overlapped. **Talanta**, Maryland, v. 83, n. 4, p. 1098–10107, 2011.

GONÇALVES, M. L. C.; ARAÚJO, A.; FERREIRA, L. F. Paleoparasitologia no Brasil. **Ciência e Saúde Coletiva**, Manginhos, RJ, v. 7, n. 1, p. 191-196, 2002.

GONZALEZ, R. C.; WOODS, R. E. **Processamento de imagens digitais**. São Paulo, SP: Edgard Blücher, 2000. 509 p.

GROMSKI, P. S.; MUHAMADALI, H.; ELLIS, D. I.; XU, Y.; CORREA, E.; TURNER, M. L.; GOODACRE, R. A tutorial review: metabolomics and partial least squares-discriminant analysis - a marriage of convenience or a shotgun wedding. **Analytica Chimica Acta**, Philadelphia, v. 16, n. 879, p. 10-23, 2015.

GRUBE, A.; DONALDSON, D.; KIELY, T.; WU, L. **Pesticides industry sales and usage**. Washington: U. S. Environmental Protection Agency, 2011. 33 p.

HARMON, R. S.; RUSSO, R. E.; HARK, R. R. Applications of laserinduced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis: a comprehensive review. **Spectrochim Acta**, Philadelphia, v. 87, p. 11-26, 2013.

HELPER, G. A.; BOCK, F. C.; MARDER, L.; FURTADO, J. C.; COSTA, A. B. da; FERRÃO, M. F. Chemostat: exploratory multivariate data analysis software. **Química Nova**, São Paulo, SP, v. 38, n. 4, p. 575-579, 2015.

HELPER, G. A.; BOCK, F. C.; MARDER, L.; FURTADO, J. C.; COSTA, A. B. da; FERRÃO, M. F. Chemostat, um software gratuito para análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, São Paulo, SP, v. 38. n. 4, p. 575-579, 2015.

HORWITZ, W. D. (Ed.). **Official Methods of Analysis of Association of Official Analytical Chemists**. 18th ed. Arlington: Association of Official Analytical Chemists, 2006. 3000 p.

HORWITZ, W. D. (Ed.). **Official Methods of Analysis of Association of Official Analytical Chemists**. 13th ed. Washington: Association of Official Analytical Chemists, 1980.

HRYDZIUSZK, O.; WRONA, A.; BALBUS, J. Mathematical model of human cholesterol transport in application to high blood cholesterol diagnosis and treatment. **Electronic Notes in Theoretical Computer Science**, Philadelphia, v. 306, p. 19-30, 2014.

INMETRO. **Informação ao consumidor – leite em pó integral**. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/leitepo.asp>>. Acesso em: 05 maio 2015.

JAUMOT, J.; GARGALLO, R.; DE JUAN, A.; TAULER, R. A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: a new tool for multivariate curve resolution in MATLAB. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Philadelphia, v. 76, n. 1, p. 101-110, 2005.

KENNARD, R. W.; STONE, L. A. Computer aided design of experiments. **Technometrics**, Abigdon, v. 11, n. 1, p. 137-148, 1969.

LARINI, L. **Fármacos e medicamentos**. Porto Alegre, RS: Artmed, 2008. 408 p.

LYRA, W. da. S.; SILVA, E. C. da; ARAÚJO, M. C. U. de; FRAGOSO, W. D. Classificação periódica: um exemplo didático para ensinar análise de componentes principais. **Química Nova**, São Paulo, SP, v. 33, n. 7, p. 1594-1597, 2010.

MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P.; ALEXANDRINO, G. L.; POPPI, R. J.; TAULER, R. Resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes: descrição, funcionamento e aplicações. **Química Nova**, São Paulo, SP, v. 37, n. 9, p. 1525-1532, 2014.

MAS, S.; DE JUAN, A.; TAULER, R.; OLIVIERI, A. C.; ESCANDAR, G. M. Application of chemometric methods to environmental analysis of organic pollutants: a review. **Talanta**, Maryland, v. 80, p. 1052-1067, 2010.

MELLITI, W.; ERRAMI, M.; SALGHI, R.; ZARROUK, A.; BAZZI, L.; ZARROK, H.; HAMMOUTI, B.; AI-DEYA, S. S.; FATTOUCH, S.; RABOUDI, F. Electrochemical treatment of aqueous wastes agricole containing oxamyl by BDD-anodic oxidation. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrade, v. 8, n. 9, p. 10921-10931, 2013.

MIZUTORI, I. S. **Caracterização da qualidade das águas fluviais em meios periurbanos**: o caso da bacia hidrográfica do Rio Morto – RJ. 2009. 162 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro de Tecnologia e Ciências, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

NESPECA, M. G. **Desenvolvimento de modelos quimiométricos associados à espectros no infravermelho para determinação de parâmetros físico-químicos do óleo diesel**. 2013. 113 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP.

NICHOLSON, J. K.; LINDON, J. C. Systems biology: Metabonomics. **Nature**, London, v. 455, n. 7216, p. 1054-1056, 2008.

OLIVIERI, A. C.; WU, H, -L.; YU, R. -Q. MVC2: a MATLAB graphical interface toolbox for second-order multivariate calibration. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Philadelphia, v. 96, p. 246-251, 2009.

OTURAN, M. A.; BRILLAS, E. Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for environmental applications. **Portugaliae Electrochimica Acta**, Lisboa, v. 25, p. 1-18, 2007.

PATON, M. W.; ROSE, I. R.; HART, R. A.; SUTHERLAND, S. S.; MERCY, A. R.; ELLIS, T. M.; DHALIWAL, J. A. New infection with *Corynebacterium pseudotuberculosis* reduces wool production. **Australian Veterinary Journal**, New Jersey, v. 71, n. 2, p. 47-49, 1994.

PEREIRA FILHO, E. R. **Planejamento fatorial em química**: maximizando a obtenção de resultados. São Carlos, SP: EdUFSCar, 2015.

PIANTAVINI, M. S.; PONTES, F. L. D.; UBER, C. P.; STREML, D. P.; SENA, M. M.; PONTAROLO, R. Chemometric quality inspection control of pyrantel pamoate, febantel and praziquantel in veterinary tablets by mid infrared spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Maryland, v. 125, p. 396–403, 2014.

RUTLEDGE, D. N.; BOUVERESSE, D. J. –R. Independent component analysis with JADE algorithm. **Trends in Analytical Chemistry**, Philadelphia, v. 50, p. 22-32, 2013.

SAMIOS, D.; PEDROTTI, F.; NICOLAU, A.; REIZNAUTT, Q. B.; MARTINI, D. D.; DALCIN, F. M. A Transesterification Double Step Process—TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. **Fuel Process Technology**, Philadelphia, v. 90, n. 4, p. 599–605, 2009.

SAVCI, S. Investigation of effect of chemical fertilizers on environment. **APCBEE Procedia**, Hong Kong, v. 1, p. 287-292, 2012.

SCHWABER, K. **Guia do Scrum**. Disponível em: <http://www.training.com.br/download/GUIA_DO_SCRUM.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2015.

SENA, M. M.; FREITAS, C. B.; SILVA, L. C.; PÉREZ, C. N.; PAULA, Y. O. Determinação espectrofotométrica simultânea de paracetamol e ibuprofeno em formulações farmacêuticas usando calibração multivariada. **Química Nova**, São Paulo, SP, v. 30, n. 1, p. 75-79, 2007.

SILVA, L. F.; GUERRA, C. C.; CAVALCANTI, F. R.; BERGOLD, A. M. Nutraceutical evaluation of red wines from ‘Campanha Gaúcha’ by a feasible HPLC-DAD method for bioactive polyphenols. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE CROMATOGRAFIA Y TÉCNICAS AFINES-COLACRO, 15., 2014, Cartagena de Indias, Colombia. **Anais...** Bogotá: Sociedad Colombiana de Ciencias Químicas, 2014.

SKIBSTED, E. T. S.; BOELEN, H. F. M.; WESTERHUIS, J. A.; SMILDE, A. K.; BROAD, N. W.; REES, D. R. WITTE, D. T. Net analyte signal based statistical quality control. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 77, p. 7103-7114.

SOARES, I. P.; REZENDE, T. F.; FORTES, I. C. P. Determination of sulfur in diesel using ATR/FTIR and multivariate calibration. **Eclética Química**, Araraquara, SP, v. 32, n. 2, p. 71-78, 2010.

SOUZA, A. de; BREITKREITZ, M.; FILGUEIRAS, P.; POPPI, R. Experimento didático de quimiometria para calibração multivariada na determinação de paracetamol em comprimidos comerciais utilizando espectroscopia no infravermelho próximo: um tutorial, parte II. **Química Nova**, São Paulo, SP, v. 36, p. 1057–1065, 2013.

SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. **Química Nova**, São Paulo, SP, v. 35, n. 1, p. 223–229, 2012.

TIEN, C. J.; LIN, M. C.; CHIU, W. H.; CHEN, C. S. Biodegradation of carbamate pesticides by natural river biofilms in different seasons and their effects on biofilm community structure. **Environmental Pollution, Philadelphia**, v. 179, p. 95-104, 2013.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. J. Variable selection, outlier detection, and figures of merit estimation in a partial least-squares regression multivariate calibration model: a case study for the determination of quality parameters in the alcohol industry by near-infrared spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 55, n. 21, p. 8331-8338, 2007.

VELOSO, M. N. **Avaliação in vitro dos efeitos da radiação ionizante em tecido ósseo bovino por espectroscopia ATR-FTIR e análise dinâmico-mecânica**. 2013. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

WIENOLD, J.; RECKNAGEL, S.; SCHARF, H.; HOPPE, M.; MICHAELIS, M. Elemental analysis of printed circuit boards considering the ROHS regulations. **Waste Management**, Philadelphia, v. 31, n. 3, p. 5-530, 2010.

YAMANE, L. H.; MORAES, V. T.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Recycling of WEEE: characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. **Waste Management**, Philadelphia, v. 31, n. 12, p. 8-2553, 2011.

ZHANG, A.; SUN, H.; YAN, G.; WANG, P.; WANG, X. Mass spectrometry-based metabolomics: applications to biomarker and metabolic pathway research. **Biomedical Chromatography**, New Jersey, v. 30, n. 1, p. 7-12, 2016.

Anexo

Resumos dos trabalhos apresentados

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



ChemoStat, um software gratuito para análise exploratória de dados multivariados

Gilson A. Helfer¹, Fernanda Bock¹, Luciano Marder¹, João C. Furtado¹, Adilson B. da Costa¹, Marco F. Ferrão².

¹Programa de Pós-Graduação em Sistemas e Processos Industriais, Universidade de Santa Cruz do Sul, 96815-900 Santa Cruz do Sul – RS, Brasil

²Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970 Porto Alegre – RS, Brasil.

Palavras-chave: *software; análise exploratória multivariada, quimiometria, PCA, HCA.*

Introdução

O termo Quimiometria, desde seu surgimento, sempre esteve atrelado ao avanço tecnológico e à demanda na área da pesquisa¹. Muitos aplicativos comerciais surgiram, porém, todos tendo como requisito a compra de licenças, inviabilizando, muitas vezes, seu uso acadêmico generalizado. Recentemente surgiu o Chemoface®, um aplicativo gratuito tendo como requisito principal a instalação do MCR (*Matlab Compiler Runtime*) exigindo no mínimo 447 Mb de instalação. Neste sentido, buscou-se neste trabalho desenvolver um software desktop de fácil adoção, instalação e manuseio, destinado a alunos, professores e pesquisadores, e que abrangesse, primeiramente, a análise exploratória de dados. Além disso, uma solução online básica, destinada aos dispositivos móveis, como *tablets*, também foi desenvolvida.

Parte Experimental

O software foi gerado num ambiente de desenvolvimento integrado (IDE, do inglês, *Integrated Development Environment*) cuja função é reunir características e ferramentas de apoio à construção de softwares. Para tanto foi utilizada a IDE Microsoft Visual Studio 2010® versão Professional, que possui um alto nível de abstração de controles e classes, decorrente do uso do pacote Microsoft .NET Framework 4. As linguagens de programação adotadas foram C# (*C-Sharp*) e VB (*Visual Basic*), e foram utilizados algoritmos e bibliotecas de terceiros, todos de código aberto. A solução online também foi desenvolvida na mesma IDE e contou com a vantagem de reuso dos algoritmos da versão desktop. O sistema desktop é compatível com o Windows XP SP3, Windows 7,

8.1, e o sistema online para qualquer browser, sendo o mais indicado o Internet Explorer.

Resultados e Discussões

O software possui ferramentas matemáticas de transformação e pré-processamento de sinais, como correções, suavizações e normalizações de acordo com os métodos da 1ª e 2ª derivadas, MSC, SNV e método de Savitky-Golay, a partir de dados centrados na média ou escalonados. O software também gera médias para replicatas e organiza classes de amostras por nome. As técnicas desenvolvidas para espectroscopia foram: HCA, PCA, iPCA e detecção de *outliers* por T2 de Hotelling. Quimiometria de imagens pela análise de pixels também foi desenvolvida. As funcionalidades do software foram exploradas utilizando espectros no infravermelho médio e próximo de óleos vegetais e imagens digitais de diferentes tipos de óleo diesel, e como forma de validar os resultados do software, os mesmos conjuntos de dados foram analisados no Matlab®.

Conclusões

O desenvolvimento deste trabalho permitiu criar um software gratuito contemplando as principais técnicas da análise exploratória, em um tamanho máximo de 10Mb, não necessitando de uma instalação "formal" do Windows. São aceitos como entradas de dados os arquivos com as seguintes extensões: sp, asc, bmp, jpg, png, além da área de transferência (Ctrl + V). Todos os dados das amostras utilizadas foram também analisados no Matlab® e os resultados em ambas as ferramentas coincidiram nas mais diversas combinações.

¹BRERETON, R. G. *Applied Chemometrics for scientists*. Chichester: Wiley, 2007. 396 p.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Uma proposta didática para PCA de imagens utilizando ChemoStat®

Fernanda C. Böck¹, Daniel Assmann¹, Gilson A. Helfer¹, Adilson B. da Costa¹

¹Programa de Pós-graduação em Sistemas e Processos Industriais, Universidade de Santa Cruz do Sul, RS, CEP 96815-900, adilson@unisc.br.

Palavras-chave: Imagens, PCA, ChemoStat

Introdução

Este estudo apresenta uma estratégia lúdica adotada para auxiliar na compreensão das ferramentas multivariadas, particularmente na análise de componentes principais de imagens (PCA de imagens), com o objetivo de tornar as aulas de quimiometria mais dinâmicas e interessantes. Além disto, este trabalho divulgou, entre os acadêmicos, o software *ChemoStat*^{®1}, um dos raros softwares gratuitos aptos à PCA de imagens, desenvolvido pelo Programa de Pós-graduação em Sistemas e Processos Industriais da UNISC (<http://www.quimiometria.com.br/>).

Parte Experimental

As imagens utilizadas neste trabalho foram adquiridas, em triplicata, de 57 amostras de placas de MDF (do inglês, *Medium-Density Fiberboard*) disponibilizadas por diferentes fornecedores, utilizando o escâner de uma impressora multifuncional HP (modelo PSC 1350). Após a aquisição das imagens essas foram processadas no software *ChemoStat*[®], conforme o seguinte roteiro: 1) importar imagens escaneadas; 2) selecionar a ROI; 3) importar imagens da ROI; 4) selecionar o modelo para segregar pixel; 5) gerar matriz (importar dados); 6) pré-processamento; e 7) gerar PCA de imagens. Após a avaliação dos gráficos de *scores* e *loadings*, as imagens adquiridas foram impressas e recortadas com auxílio de uma tesoura. Assim, de posse das imagens, os estudantes montaram manualmente, sobre um quadro, a distribuição das amostras no gráfico de PC1 *versus* PC2.

Resultados e Discussões

A Figura 1 apresenta o gráfico dos *scores* da PC1 x PC2 com os dados autoescalados, com variância acumulada de 93,03%. Já, a Figura 2 apresenta o

mesmo gráfico preparado de forma manual, onde as características que são responsáveis pela distribuição das amostras são mais facilmente compreendidas.

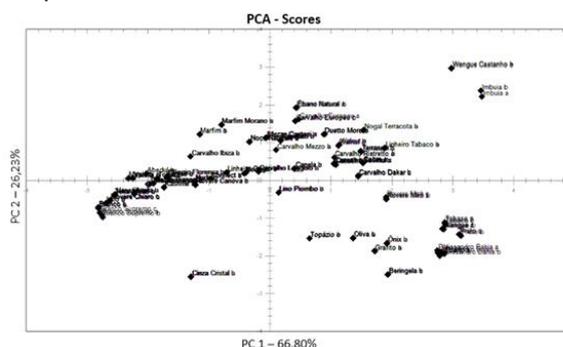


Figura 1. Gráfico de *scores* PC1 x PC2, produzido pelo software *ChemoStat*.



Figura 2. Gráfico de *scores* PC1 x PC2 produzidos manualmente, com imagens.

Conclusões

Este estudo possibilitou uma maior compreensão quanto as características das amostras responsáveis por sua distribuição na PCA de imagem, bem como mobilizou os estudantes na utilização do software *ChemoStat*[®].

¹ HELFER, G. A.; BÖCK, F. C.; MARDER, L.; FURTADO, J. C.; COSTA, A. B. da; FERRÃO, M. F. *Chemostat: exploratory multivariate data analysis software*. *Química Nova*, São Paulo, SP, v. 38, n. 4, p. 575-579, 2015.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Análise de componentes principais por intervalos de espectros de infravermelho de Diesel S10 e S500

Fernanda C. Böck¹, Ricardo Kessler¹, Adilson B. da Costa¹

¹Programa de Pós-graduação em Sistemas e Processos Industriais, Universidade de Santa Cruz do Sul, RS, CEP 96815-900, fernanda.c.boeck@gmail.com

Palavras-chave: Diesel, iPCA, Enxofre.

Introdução

O óleo diesel é um importante constituinte da matriz energética nacional, apresentado em formulações denominadas de S10 e S500 em função da quantidade de enxofre, 10 mg/kg e 500 mg/kg respectivamente¹, ainda acrescidos da adição de Biodiesel. Este trabalho teve como objetivo aplicar a análise de componentes principais por intervalos aos espectros de infravermelho destes combustíveis com o propósito de separá-los em função da concentração de enxofre.

Parte Experimental

Ao todo foram coletadas 48 amostras de óleo diesel S10 e S500 com e sem adição de biodiesel, fornecidos pela Ipiranga Produtos de Petróleo S.A. Os espectros foram adquiridos em triplicata (144 espectros) e as amostras foram identificadas como: DS10, DS10_6, DS500 e DS500_6 (o número 6 indica as amostras com 6% de Biodiesel). Um espectrofotômetro PERKIN ELMER (Spectrum 400), foi utilizado para aquisição dos espectros de infravermelho médio, com um acessório de refletância total atenuada universal, e resolução de 4 cm⁻¹ e 16 varreduras. O software utilizado para a análise exploratória de dados foi o CHEMOSTAT, um software gratuito, desenvolvido pelo próprio grupo de pesquisa (<http://www.chemostat.com.br>).

Resultados e Discussões

Primeiramente foi realizada uma análise de componentes principais por intervalos (iPCA), dividindo o espectro em 5 intervalos, e com os dados normalizados, aplicado o pré-processamento SNV e centrados na média. A região que apresentou o melhor resultado foi a de 1319 – 650 cm⁻¹, a qual abrange em parte, as regiões 530-975² e 600-700³ características de vibrações de ligação C-S. Após a seleção da região do espectro, foi aplicada a esta a análise de componentes principais (PCA). No gráfico

de scores (Figura 1) é possível verificar a formação de 4 grupos. No lado positivo da PC1 estão localizadas as amostras com 6% de biodiesel e do lado negativo as amostras puras. Já, do lado negativo da PC2 se encontram as amostras de menor concentração de enxofre (Diesel S10).

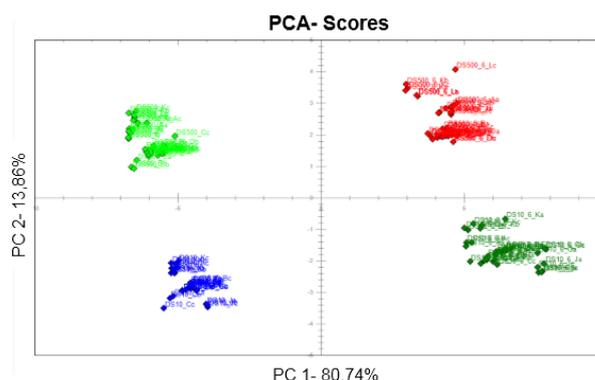


Figura 1. Gráfico de scores PC1 versus PC2 da análise dos espectros de infravermelho das amostras DS500 (Verde Claro), DS500_6 (Vermelho), DS10 (Azul) e DS10_6 (Verde).

Conclusões

Os resultados obtidos demonstraram a eficiência da iPCA identificando a região do espectro de infravermelho responsável pela separação das amostras de Diesel em função da presença de enxofre e Biodiesel, simultaneamente.

Os autores agradecem à CAPES, Fundo de Pesquisa e Extensão da UNISC, e Ipiranga Produtos de Petróleo S.A.

¹BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 50, de 2013. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 23 dez. 2013.

²SOARES, I. P.; REZENDE, T. F.; FORTES, I. C. P. Determination of sulfur in diesel using ATR/FTIR and multivariate calibration. *Eclética Química*, Araraquara, SP, v. 32, n. 2, p. 71-78, 2010.

³NESPECA, M. G. *Desenvolvimento de modelos quimiométricos associados à espectros no infravermelho para determinação de parâmetros físico-químicos do óleo diesel*. 2013. 113 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Determinação da massa específica de blendas de biodiesel/Diesel utilizando FTIR e regressão multivariada

Carla Felippi Chiella Ruschel¹, Chun Te Huang¹, Dimitrios Samios¹, Marco Flôres Ferrão², Carlos Itsuo Yamamoto³, Rubia Carla Barato Plochanski³

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS CEP 91501-970, ²Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Bioanalítica, (INCT-Bioanalítica), Campinas, SP CEP 13084-971, Brasil, ³Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUT), Centro Politécnico, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR CEP 81531-990, Brasil

Palavras-chave: Biodiesel, Espectroscopia de Infravermelho, Regressão Multivariada

Introdução

Este estudo tem o objetivo de construir um modelo de análise multivariada de dados FTIR de misturas de diesel e biodiesel em várias concentrações a partir de três matérias-primas (óleo de soja, óleo de fritura, e gordura vegetal hidrogenada) e duas rotas diferentes de álcool (metílico e etílico) para avaliar os efeitos das diferenças na sua composição e grau de insaturação. Estas são características de um estudo de multi-produto, que é um assunto sobre o qual não há atualmente muita literatura.

Parte Experimental

Os biodieseis foram produzidos pelo método TDSP.¹ Para produzir as 55 amostras, diesel S500 e os biodieseis foram utilizados em várias proporções: 5, 10, 20, 50 e 75% de biodiesel, além de diesel e biodiesel puros. As amostras foram analisadas pelo método padrão para a determinação da massa específica. Após foram analisadas em espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 400 com acessório de HATR, em duplicata, no intervalo de 650-4.000 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. As regressões multivariadas dos espectros médios, centrados na média, foram realizadas com iToolbox. Os modelos foram obtidos com validação cruzada pelo método "leave-one-out" para definir o número de variáveis latentes e 20 espectros foram selecionados para o conjunto de predição e 35 para a calibração, pelo algoritmo de Kennard Stone².

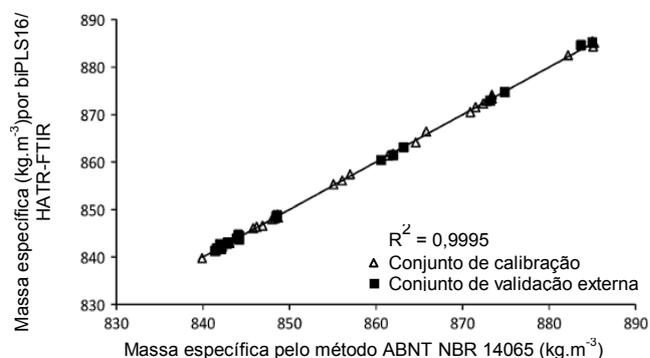
Resultados e Discussões

No total, 15 modelos iPLS, biPLS e siPLS foram avaliados utilizando 4, 8, 16 e 32 intervalos. O melhor resultado obtido é mostrado na figura 1.

O melhor modelo foi o biPLS16 com os intervalos 5, 6, 11, 14, 15 e 16 referentes a regiões espectrais, que incluem estiramentos de CH_2 e CH_3 na região

3.000-2.850 cm^{-1} , relacionados à diesel e biodiesel; estiramento da carbonila em 1.750 cm^{-1} e em 850-650 cm^{-1} da cadeia lateral dos ésteres (biodiesel). A seleção destas diferentes bandas ocorre porque se trata de amostras multi-produtos com composições e origens variadas, ou seja, contem um tipo de diesel, biodiesel saturado (gordura vegetal hidrogenada) e insaturado (óleo de soja), enfatizando a importância das bandas da carbonila e daquelas relacionadas ao tamanho da cadeia carbônica (biodiesel metílico ou etílico).

Figura 1. Massa específica (kg.m^{-3}) versus valores previstos pelo modelo biPLS16, com 7 VLs.



Conclusões

Este estudo mostrou que a regressão multivariada associada ao HATR-FTIR foi eficiente para determinar a massa específica de blendas de biodiesel. Este método pode ainda ser aplicado para prever outras propriedades físico-químicas.

Agradecimentos ao CNPq pelo suporte financeiro, INCT-Bioanalítica, REFAP pelas amostras de Diesel, e CECOM/UFRGS pelas análises e infra-estrutura.

¹ SAMIOS D.; PEDROTTI F.; NICOLAU A.; REIZNAUTT Q. B.; MARTINI D. D.; DALCIN, F. M. A Transesterification Double Step Process - TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. **Fuel Process Technology**. Philadelphia, v. 90, p. 599-605, 2009.

² KENNARD R. W.; STONE L. A. Computer aided design of experiments. **Technometrics**, London, v. 11, n. 1, p. 137-148, 1969.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Análise direta em amostras intencionalmente fortificadas utilizando ressonância magnética nuclear no domínio do tempo e quimiometria

Vanessa Rodrigues de Camargo, Fabíola Manhas Verbi Pereira*

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química de Araraquara, Unesp, 14800-060, Araraquara, SP

*fabiola@iq.unesp.br

Palavras-chave: TD-NMR, fórmula infantil, leite, PLS.

Introdução

Os métodos analíticos para a análise do teor de lipídios se configuram como laboriosos e exigem instrumentos de análise específicos. Desta forma, a demanda por métodos que proporcionem análises diretas e não invasivas, sejam rápidos e, sobretudo precisos é necessária. Neste contexto, a técnica analítica ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (TD-NMR, *Time-Domain Nuclear Magnetic Resonance*) vem se destacando como uma das alternativas para análise de lipídios e de umidade em alimentos. A novidade deste estudo é avaliação da possibilidade de se medir variações nos teores de gordura e de umidade em amostras sólidas usando a TD-NMR. Visto que métodos analíticos que envolvem esta técnica são mais comuns para materiais na forma líquida ou com teores elevados de umidade. O objetivo deste estudo foi efetuar a previsão dos teores de umidade e de gordura em amostras lácteas comerciais, na forma de pós, utilizando sinais de TD-NMR e a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS, *Partial Least Squares*).

Parte Experimental

Um total de 15 amostras de alimentos em pó fortificados, com faixa de teores (g/100g) de umidade entre 1,9 e 3,9 e de gordura entre 0,7 e 26 foram adquiridas em comércio local da cidade de São Carlos/SP. Para a obtenção dos valores de referência dos teores de umidade¹ e de gordura² foram usados os métodos clássicos por via úmida. A aquisição dos sinais nas amostras foi gerada com um espectrômetro NMR (*Spinlock Magnetic Resonance Solution*, Córdoba, Argentina) que possui um íon permanente Halbach de 0,23 T (9 MHz para ¹H) e uma sonda de 13 x 30 mm. Para a sequência de pulsos CPMG foram aplicados pulsos de T/2 e de T da ordem de 6,2 e 12 Ts,

respectivamente e tempo de eco igual a 500 Ts. As análises foram realizadas com as amostras a 23 °C. As massas de amostras (g) variaram entre 9,0 e 14.

Resultados e Discussões

Como resultado inicial, a aquisição direta dos sinais nas amostras em pó foi possível, sem qualquer tipo de diluição. A pesagem foi a única etapa de preparo das amostras. A composição lipídica foi a que mais influenciou na sensibilidade do sinal de ressonância (TD-NMR CPMG). Visto que a faixa do parâmetro umidade nas amostras foi mais restrita entre 1,9-3,9 g/100g e a de gordura apresentou maior variância com valores entre 0,7 e 26 g/100g. As correlações entre os valores de referência e aqueles obtidos com o 1º eco foram da ordem de 0,9 para ambos os parâmetros avaliados. O modelo PLS com 2 variáveis latentes explicou aproximadamente 100% da variância para os dois parâmetros. As variáveis mais importantes para o modelo foram as primeiras 357 (entre 0 e 0,4 s). Os coeficientes de correlação entre os valores de referência e aqueles previstos pelo modelo PLS foram de 0,8 e 0,9 para umidade e gordura, respectivamente.

Conclusões

O modelo desenvolvido utilizando TD-NMR CPMG e PLS foi capaz de prever simultaneamente os teores de umidade e de gordura, em amostras em pós. Os referidos resultados são promissores para possível aplicação analítica industrial.

Os autores são gratos à Fundação para o Desenvolvimento da Unesp (Prope/Fundunesp, Processo nº 0268/001/14) pelo apoio financeiro.

¹ HORWITZ, W. D. (Ed.). **Official Methods of Analysis of Association of Official Analytical Chemists**. 13th ed.

Washington: Association of Official Analytical Chemists, 1980.

² BLIGH, E. G.; DYER, W. J.; . A rapid method of total lipid extraction and purification. 911. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, Ottawa, v. 37, p. 911-917, 1959.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Multicriteria wavenumber selection in cocaine classification

Marcelo C. A. Marcelo¹, Michel J. Anzanello², Alessandro Kahmann², A. Kristiane C. Mariotti³, Marco F. Ferrão¹, Rafael S. Ortiz⁴

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul ²Departamento de Engenharia Industrial, Universidade Federal do Rio Grande do Sul ³Departamento de Farmácia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul ⁴Polícia Técnica Científica do Rio Grande do Sul, Polícia Federal

Keywords: Cocaine, infrared, variable selection

Introduction

Wavenumber selection approaches aim at identifying a reduced subset of relevant wavenumbers capable of improving the precision of classificatory techniques. In forensic and pharmaceutical scenarios, the accurate insertion of samples into groups may unveil common and peculiar features of seized samples helping investigative forces to track and interrupt illegal operations. This work proposes a framework for selecting the most relevant subsets of wavenumbers from ATR-FTIR data aimed at classifying cocaine samples into two classes, i.e. base or salt, based on multiple criteria.

Experimental Part

Five hundred and thirteen cocaine samples seized between 2011 and 2012 in the state of Rio Grande do Sul by the Brazilian Federal Police were analyzed by attenuated total reflectance Fourier transform infrared (ATR-FTIR). For multivariate analysis, the fingerprint region (1800-550 cm^{-1}) was selected given the complex interacting vibrations that absorb in this region. The Bhattacharyya distance¹ was used to as criteria to variable selection in a two step process: The first consists of calculating the Bhattacharyya distance for each wavenumber of the data to generate a wavenumber importance index; the second step eliminates the less important wavenumbers based on the proposed index and classifies samples in terms of five measurements: accuracy, sensitivity, specificity, positive predictive value and negative predictive value. The multivariate methods for sample classification used were linear discriminant analysis (LDA), k nearest neighbor (kNN) and probabilistic neural network (PNN). The training (N_{tr}) and test (N_{ts}) groups were tested in three proportions (90%-10%, 75%-25%, and 60%-40%) with the samples randomly distributed. All tested techniques were submitted to 200 replications for each proportion.

Results and discussion

The proposed method was applied to 277 salt samples and 236 base samples. The α was set to 0.1 For PNN and k was set to 1 for KNN after conducting a cross-validation procedure. Table 1 depicts the percent of retained wavenumbers (RW) for different proportions of N_{tr} to N_{ts} . For all datasets, a remarkable reduction in the percent of retained wavenumbers when applying any of the three tested classification techniques. The training set classification measurements for any method in any studied proportions were equal to unity, whereas these measurements for the test set were above 0.99. There are no substantial differences on the performance of the three tested classification techniques, but PNN given slightly better results in terms of average classification performance. There is a clear predominance of wavenumbers in the range 680-700 cm^{-1} and 1180-2000 cm^{-1} . Such spectra regions can be related to N-H stretch of the quaternary amine formed in the salt cocaine (650 to 700 cm^{-1}), to C-H wagging vibrations (1150 to 1200 cm^{-1}) and to C-O stretching (1000 to 1200 cm^{-1}).

Table 1. Retained wavenumbers (RW) for classification of cocaine for each method.

	90%/10%			75%/25%			60%/40%		
	LDA	kNN	PNN	LDA	kNN	PNN	LDA	kNN	PNN
RW (%)	1.95	1.64	1.54	1.45	1.49	1.35	1.29	1.35	1.02

Conclusions

The proposed framework classified the cocaine samples into salt or base with a significant reduction of the original wavenumbers (1.02 to 1.95% of retains variables).

¹ FUKUNAGA, K. **Introduction to statistical pattern recognition**. 2nd ed. San Diego: Academic Press Professional, 1990. 591 p.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Modelos multivariados para previsão do teor de lipídios e umidade em amostras lácteas pela técnica NIR

Paloma A.M. Nascimento ¹, Paulo L. Barsanelli ², Fabíola M.V. Pereira^{2*}

¹Departamento de Alimentos e Nutrição, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Unesp, 14801-902, Araraquara, SP

²Departamento de Química Analítica, Instituto de Química de Araraquara, Unesp, 14800-060, Araraquara, SP
[*fabiola@iq.unesp.br](mailto:fabiola@iq.unesp.br)

Palavras-chave: alimentos fortificados, NIR, PLS, gordura, umidade.

Introdução

O leite em pó é constituído de lactose, proteínas, lipídios e sais minerais, rico em vitaminas A, B e D¹. Os métodos analíticos utilizados para a análise do teor de lipídios por via úmida necessitam de reagentes químicos, o que gera resíduos, além de serem laboriosos. A espectroscopia do infravermelho próximo (NIR) é considerada uma técnica limpa, de análise rápida e de baixo custo. A proposta deste estudo é determinar o teor de lipídios e umidade pelo método NIR utilizando análise multivariada em amostras comerciais na forma de pós, sem pré-tratamento, de leite e de fórmula infantil.

Parte Experimental

O conjunto de amostras foi adquirido em comércio local de São Carlos, SP sendo composto por produtos comerciais na forma de pós de leite e de fórmula infantil provenientes de diferentes fabricantes (n=15). A faixa do teor de lipídios variou entre 0,7-26 g/100g e para o teor de umidade os valores foram entre 1,9-3,9 g/100g. Para as medidas com NIR, as amostras foram homogeneizadas dentro da própria embalagem.

Os espectros de reflectância difusa foram obtidos utilizando o espectrômetro (Perkin Elmer, Lambda 1050, EUA), na região do UV/Vis/NIR, na faixa do comprimento de onda entre 190 a 2.500 nm, a uma resolução espectral de 2 cm⁻¹. Todas as medidas foram efetuadas em triplicata. Para o desenvolvimento dos modelos multivariados foi utilizado o programa computacional Pirouette 4.0 re.2 (Infometrix, Bothell, EUA).

Os modelos de calibração multivariada com técnicas quimiométricas, PLS, foram desenvolvidos, sendo utilizada a média dos espectros, após selecionar a faixa do comprimento de onda entre 1.000 – 2.410 nm. Os dados foram centrados na média e pré-tratados com: (i) primeira derivada de Savitzky-Golay e (ii) MSC juntamente com a primeira derivada de Savitzky-Golay.

O teor de lipídios foi determinado pelo método clássico de Bligh & Dyer² e o teor de umidade pelo método de referência A.O.A.C³.

Resultados e Discussões

O melhor resultado alcançado para a variável dependente lipídios foi utilizando o pré-tratamento dos espectros com MSC e a primeira derivada de Savitzky-Golay, que apresentaram erros quadráticos médios de validação (RMSECV) em % de 1,6 e coeficiente de linearidade (r) de 0,98. Para a variável umidade, o modelo mais promissor foi aquele com a aplicação da primeira derivada de Savitzky-Golay, que apresentou RMSECV em % de 0,39 e r de 0,84. Ambos os modelos foram calculados utilizando 3 variáveis latentes (LV) com 90% de variância explicada para umidade e 93% para os lipídios.

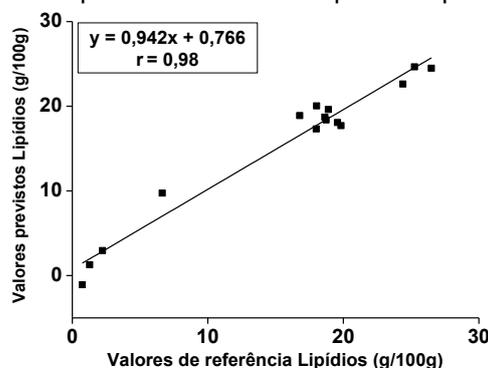


Figura 1. Gráfico de correlação dos valores de referência e aqueles previstos para o teor de lipídios pelo modelo PLS.

Conclusões

Verificou-se que a espectroscopia NIR mostrou potencialidade na previsão tanto do teor de lipídios quanto do teor de umidade.

Os autores são gratos à Fundação para o Desenvolvimento da Unesp, Prope/Fundunesp, Processo nº 0268/001/14, pelo apoio financeiro.

¹INMETRO. Informação ao consumidor - leite em pó integral. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/leitepo.asp>
Acesso em: 05 maio 2015.

²BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology*,
³HORWITZ, W. D. (Ed.). *Official Methods of Analysis of Association of Official Analytical Chemists*. 13th ed. Washington: Association of Official Analytical Chemists, 1980.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Avaliação do potencial da espectroscopia no infravermelho e quimiometria para identificação da adulteração de bebidas à base de soja por adição de água

André M. Rech¹, Marco F. Ferrão¹

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, Agronomia, Porto Alegre, RS, Brasil – CEP 91501-970 – Caixa-Postal: 15003.

Palavras-chave: Bebidas à base de soja, espectroscopia no infravermelho, adulteração por adição de água, análise hierárquica de agrupamento (HCA), análise por componentes principais (PCA).

Introdução

O setor de alimentos à base de soja vem crescendo ao longo dos anos, e a produção de bebidas à base de soja é a linha na qual mais há investimento¹. Apesar do mercado dos produtos de soja estar em expansão, poucos métodos de controle de qualidade para este seguimento vem sendo desenvolvidos. O presente trabalho propõe o uso da espectroscopia no infravermelho combinada à análise multivariada para caracterização e controle de qualidade de bebidas saborizadas à base de soja, avaliando adulteração por adição de água, bem como buscando informações sobre os diferentes tipos de produtos analisados. Para tanto, técnicas de análises multivariadas como a análise hierárquica de agrupamentos (HCA) e a análise por componentes principais (PCA) foram utilizadas em dados obtidos por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier empregando reflexão total atenuada (FTIR-ATR).

Parte Experimental

Foram adquiridas, no comércio local, oito amostras de bebidas de soja de diferentes fornecedores e de diferentes sabores. Foram preparadas 40 amostras, a partir da adição de diferentes percentuais de água (1%, 2%, 5%, 10%, 25%) nas bebidas à base de soja e também utilizadas as 8 amostras da bebida *in natura* totalizando 48 amostras. Os espectros no infravermelho foram obtidos por reflectância total atenuada na região do infravermelho médio e os dados espectrais foram pré-processados usando o software *Matlab*. Os algoritmos HCA e PCA foram realizados empregando o PLSTollbox.

Resultados e Discussões

A HCA discriminou as marcas em quatro grupos o que não permitiu identificar claramente as amostras adulteradas. Por outro lado, com a PCA os espectros FTIR revelaram informações que permitiram identificar as adulterações por adição de água. Na Figura 1 distinguem-se as amostras com maior teor de adulterante (5-25%) na PC2.

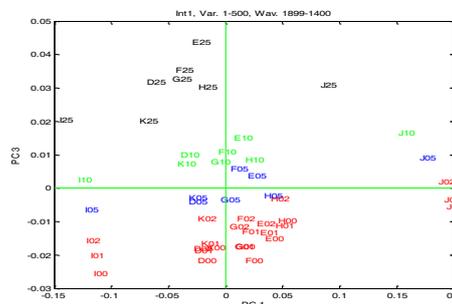


Figura 1. Amostras com 25% de água (preto), com 10% de água (verde), com 5% de água (azul) e amostras com 0% -2% de água (vermelho).

Conclusões

A espectroscopia no infravermelho combinada com as ferramentas quimiométricas de análise exploratória, como a análise hierárquica de agrupamentos (HCA) e a análise por componentes principais (PCA), possibilitou o desenvolvimento de um método para a identificação de adulteração de bebidas à base de soja por adição de água principalmente quando os teores estiverem acima de 5%.

¹ABREU, C. R. A.; CARVALHO, J. M.; MAIA, G. A. PINHEIRO, A. M.; SOUSA, P. H. M. Avaliação química e físico-química de bebidas de soja com frutas tropicais. de soja com frutas tropicais *Alimentos e Nutrição*, Araraquara, SP, v. 18, n. 3, p. 291-296, 2007.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Análise Exploratória Aplicada ao Ensino da Espectroscopia no Infravermelho

Manuella Schneider¹, Bernardo B. Vacaro¹, Marcelo C. A. Marcelo¹ e Marco F. Ferrão¹.

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Avenida Bento Gonçalves, 9500, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil.

Palavras-chave: Espectroscopia no infravermelho, PCA, HCA, Ensino de Química.

Introdução

A análise exploratória multivariada é de grande importância no ensino de quimiometria em programas de graduação e pós-graduação em diversas áreas acadêmicas e, entretanto, ainda há poucos exemplos didáticos encontrados na literatura¹⁻³. Neste sentido, um exemplo ideal para um curso de quimiometria com alunos de diversas áreas de formação é a análise por componentes principais (PCA) e por agrupamento hierárquico (HCA) de solventes orgânicos por meio de espectroscopia na região do infravermelho. Além dos solventes serem facilmente encontrados em laboratórios de ensino, a análise é de rápida execução e o conhecimento prévio da estrutura dos reagentes auxiliam na compreensão dos conceitos de PCA e HCA.

Parte Experimental

Foram utilizados reagentes encontrados nos laboratórios de ensino da Universidade Federal do Rio Grande do Sul de diferentes funções orgânicas: 7 hidrocarbonetos (3 acíclicos, 2 cíclicos e 2 aromáticos), 7 álcoois, 2 ésteres e 5 cetonas.

A análise foi realizada em espectrômetro de infravermelho PerkinElmer 400. Os espectros FTIR-ATR foram obtidos na faixa de 650 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 16 scans.

A análise exploratória (PCA e HCA) foi realizada no software *ChemoStat*⁴, sendo excluídas as regiões de 2310-2280 cm^{-1} (do CO_2) e de 4000-3701 cm^{-1} . Três estudos sequenciais foram realizados: (1) somente hidrocarbonetos, (2) hidrocarbonetos com álcoois e (3) hidrocarbonetos com ésteres e cetonas.

Resultados e Discussões

No primeiro momento, foi realizada a HCA dos hidrocarbonetos e observou-se a formação de 3 grupos distintos com aproximadamente 0,60 de similaridade, os acíclicos, cíclicos e aromáticos. Este comportamento também foi observado nos gráficos de escores obtidos pela PCA. Ao adicionar os álcoois, obteve-se um dendrograma dividido em dois grupos de acordo com a função química. A Figura 1 apresenta o gráfico de escores da PCA,

onde a PC1 (com 41,45% da variância) separou os hidrocarbonetos com escores positivos dos álcoois com escores negativos. Ao analisarmos os pesos para a PC1 são observados os sinais das regiões características que contribuem para cada uma das funções químicas estudadas conforme descritas na tabelas dos livros sobre infravermelho.

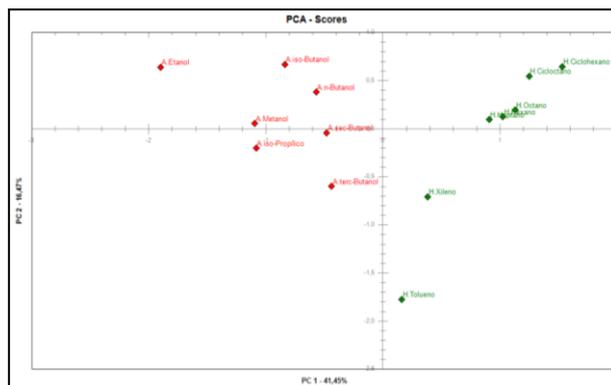


Figura 1. Gráfico de escores de hidrocarbonetos (verde) e álcoois (vermelho).

No terceiro estudo envolvendo hidrocarbonetos com ésteres e cetonas o mesmo comportamento foi observado.

Conclusões

No contexto do ensino de quimiometria, a presente proposta de estudo das funções químicas e seus respectivos sinais no infravermelho foi viável, podendo ser amplamente explorada. Neste experimento foram escolhidas algumas substâncias e grupos funcionais, mas cabe ao professor esta seleção de acordo com o seu interesse e disponibilidade de reagentes.

¹SOUZA, A. A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. *Química Nova*, São Paulo, SP, v. 35, n. 1, p. 223-229, 2012.

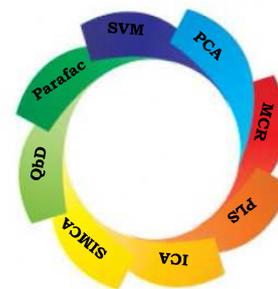
²LYRA, W. da S.; SILVA, E. C. da; ARAÚJO, M. C. U. de; FRAGOSO, W. D. Classificação periódica: um exemplo didático para ensinar análise de componentes principais. *Química Nova*, São Paulo, SP, v. 33, n. 7, p. 1594-1597, 2010.

³CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M. C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. *Química Nova*, São Paulo, SP, v. 30, n. 2, p. 481-487, 2007.

⁴HELPER, G. A.; BOCK, F. C.; MARDER, L.; FURTADO, J. C.; COSTA, A. B. da; FERRÃO, M. F. *ChemoStat*, um software gratuito para análise exploratória de dados multivariados. *Química Nova*, São Paulo, SP, v. 38, n. 4, p. 575-579, 2015.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Aplicação da espectroscopia no infravermelho e quimiometria na investigação da saturação carvão ativado de osso por íons fluoreto

Vitoria H. Cauduro¹, Adilson B. da Costa²

¹Curso de Química Industrial, Universidade de Santa Cruz do Sul, RS, CEP 96815-900, vitoriacauduro@mx2.unisc.br

²Programa de Pós-graduação em Sistemas e Processos Industriais, Universidade de Santa Cruz do Sul, RS, CEP 96815-900, adilson@unisc.br.

Palavras-chave: carvão ativado, flúor, PCA, PLS.

Introdução

A adição de flúor na água de abastecimento público é um fator fundamental no combate à cárie. No entanto, quando em concentrações excessivas ($>1,5 \text{ mgL}^{-1}$) pode provocar a fluorose dentária.¹ Em função disto, diferentes sistemas de desfluoretação têm sido desenvolvidos, com especial destaque aos que utilizam processos de adsorção em carvão ativado de osso (carvão animal).¹ Este estudo teve por objetivo aplicar a espectroscopia no infravermelho médio (MIR) e a quimiometria para investigar a saturação destes materiais.

Parte Experimental

Os ensaios de adsorção de íons fluoreto com carvão ativado de origens vegetal, animal e mineral foram realizados utilizando 200 mL de água deionizada e fluoretada (entre 2 e 6 mg/L), entre 1g e 2g de amostra (em triplicata). O tempo de contato foi de 360 min a 225 RPM em sistema de agitação orbital. Após cada ensaio, foi determinada a concentração de íons fluoreto remanescente na solução, e a concentração adsorvida pelas amostras de carvão. Os espectros de MIR, entre 4000 a 600 cm^{-1} , foram adquiridos nas amostras de carvão secas (100 °C por 12 horas), em um espectrômetro Perkin-Elmer 400, com acessório de ATR, resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras. Para a análise quimiométrica foi utilizado o software Solo 7.9.5, e os dados foram pré-processados por normalização, MSC e MC.

Resultados e Discussões

A Figura 1 apresenta os resultados da PCA, somando 82,36% de variância acumulada até o segundo eixo, o que permitiu distinguir as amostras de carvão ativado de osso (único material que apresentou eficiência na adsorção de íons fluoreto) das demais amostras de carvão.

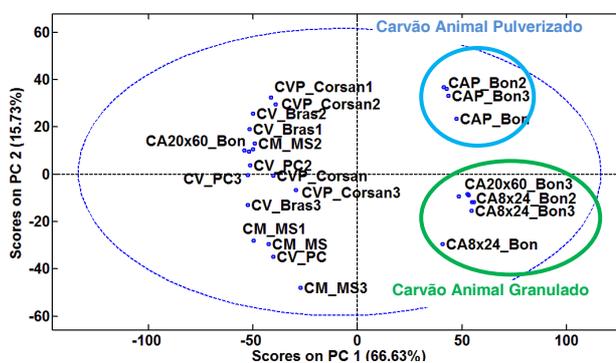


Figura 1. Gráfico de scores da PCA (PC1 x PC2)

A Figura 2 apresenta os resultados de PLS utilizando as regiões entre 2150–2101, 1750–1701, 1450–1401, 1350–1301 e 1050–951 cm^{-1} , que permitiu determinar as concentrações de fluoreto adsorvidos (mg g^{-1}) pelo carvão de ativado de osso.

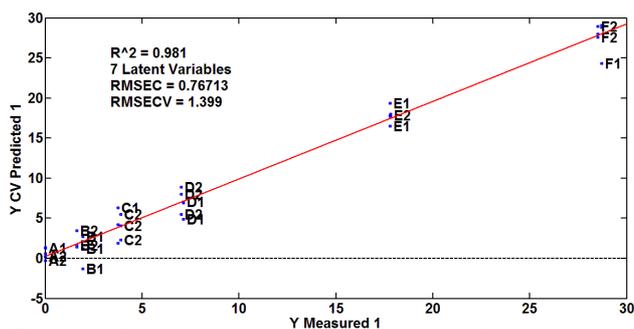


Figura 2. Correlação entre a concentração de íons fluoretos adsorvidos preditos e medidos (mg g^{-1}).

Conclusões

Os resultados obtidos permitiram distinguir carvões novos de usados e identificar regiões do MIR relacionadas ao processo de adsorção.

Os autores agradecem a CNPq, UNISC e Bonechar Carvão Ativado do Brasil LTDA

¹COSTA, A. B. da; LOBO, E. A.; SOARES, J.; KIRST, A. Desfluoretação de águas subterrâneas utilizando filtros de carvão ativado de osso. *Águas Subterrâneas São Paulo*, SP, v. 27, n. 3, p. 60-70, 2013.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Estudo da Viabilidade de Identificação da Adulteração do Leite por Soro Empregando a Espectroscopia no Infravermelho

Layane Lenardon¹, Marco Flôres Ferrão^{2,3}, Ana Maria Bergold¹

¹Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS CEP 90610-000

²Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Bioanalítica, (INCT-Bioanalítica), Campinas, SP CEP 13084-971

³Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS CEP 91501-970

Palavras-chave: Leite, Caseinomacropéptido, Adulteração, Soro de queijo, Infravermelho.

Introdução

A adulteração de leite por adição de soro de queijo é uma das fraudes mais economicamente atrativas. O soro do queijo é um subproduto de baixo custo da indústria queijeira, resultante da fração aquosa do leite separado da caseína durante a produção dos queijos. Para a detecção deste tipo de fraude é aplicado pelos laboratórios do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), a determinação do índice de caseinomacropéptido (CMP), uma porção da molécula de k-caseína solúvel no soro, ele pode ser empregado como um marcador da adulteração no leite¹. Uma vez que a quantidade de CMP no soro, oriundo da adição de soro, é proporcional à quantidade de k-caseína, é possível detectar fraude no leite a partir da quantificação do CMP na amostra. Neste trabalho foi desenvolvido um método analítico capaz de identificar o peptídeo marcador da adulteração (CMP) no leite através da espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise exploratória.

Parte Experimental

Foram preparadas 6 amostras de leite fortificado com CMP, em triplicata, correspondente aos valores calculados para adulteração com soro de 5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 35%, partindo-se de uma solução de 3mg/mL de CMP. Os espectros de ATR-FTIR foram obtidos num espectrofotômetro Agilent Cary 630 FTIR. Todas as amostras foram analisadas em duplicada na faixa de 4000-800 cm⁻¹, à temperatura ambiente. O software utilizado para análise de componentes principais (PCA) e análise hierárquica de agrupamentos (HCA) foi o *Chemostat*² sendo os dados previamente normalizados e alisados (Savitzky-Golay, 1ª ordem, 10 pontos) e posteriormente foram realizadas as médias dos espectros.

Resultados e Discussões

A HCA foi realizada com todo o sinal espectral observando-se no dendrograma (Figura 1) 4 grupos que correspondem a diferentes faixas de concentração do CMP nas amostras. A PCA realizada apresentou comportamento semelhante, acumulando 96,5% da variância dos dados nas duas primeiras PCs, sendo que a PC1 apresentou relação com a concentração, onde as amostras de maior concentração apresentaram escores negativos para essa PC.

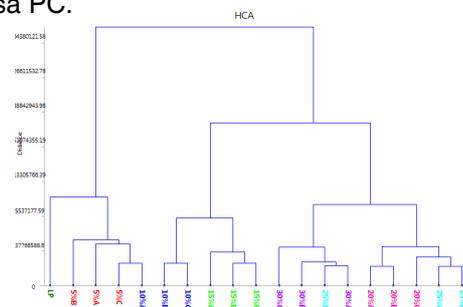


Figura 1. Dendrograma separando as amostras com diferentes níveis de concentrações de CMP.

Conclusões

Conclui-se que a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) associada a ferramentas de análise multivariada constituem uma metodologia que pode ser promissora para a identificação dos diferentes níveis de adulteração com soro de amostras de leite comercializado no Rio Grande do Sul.

Agradecimentos ao CNPq pelo suporte financeiro.

¹BRASIL, M. A. P. A. Instrução Normativa N°69, de 13 de dezembro de 2006 - Institui critério da qualidade do leite in natura, concentrado e em pó, reconstituídos, com base no método analítico oficial físico-químico denominado "índice de CMP", de que trata Instrução normativa n°68, de 12 de dezembro de 2006. **Diário Oficial da União** Brasília, DF, 15 dez. 2006.

² HELFER, G. A.; BOCK, F. C.; MARDER, L.; FURTADO, J. C.; COSTA, A. B. da; FERRÃO, M. F. *Chemostat: exploratory multivariate data analysis software. Química Nova*, São Paulo, SP, v. 38, n. 4, p. 575-579, 2015.



Aplicação de Cartas de Controle Multivariadas e espectros de ATR-FTIR para Controle de Qualidade do Biodiesel

Correa, C.¹; Vacaro, B.B.¹; Bento, F.M.²; Ferrão, M. F.^{1,3}

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Química Inorgânica, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre - RS, Brasil

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Laboratório de Biodeterioração de Combustíveis e Biocombustíveis. Rua Sarmento Leite, 500, Porto Alegre - RS, Brasil.

³Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Bioanalítica (INCT -Bioanalítica), C. P. 6154, 13084-971, Campinas – SP, Brasil.

Palavras-chave: Biodiesel; Espectroscopia no Infravermelho; Cartas de Controle Multivariadas, Sinal analítico líquido.

Introdução

O metanol é o álcool mais utilizado na produção do biodiesel em escala industrial. Devido ao caráter reversível da reação, este geralmente é adicionado em excesso, para aumentar o rendimento do biodiesel. Caso o excesso de metanol não seja removido totalmente no processo de purificação, sua presença pode afetar o ponto de ignição do biodiesel. Como tal, o teor máximo de metanol especificado é 0,2% (m/m). Neste contexto, o presente trabalho aborda o uso de carta de controle multivariada com base no NAS¹ para avaliar blends compostas por biodiesel de soja e sebo.

Parte Experimental

Foram preparadas 21 amostras com mistura de biodiesel produzido a partir de soja e sebo (80% de biodiesel de soja e 20% biodiesel de sebo), 11 amostras consideradas dentro do controle para calibração das cartas de controle e 10 amostras em que o biodiesel de soja utilizado na blenda estava contaminado com metanol na faixa de 0,13 a 0,44% (m/m), simulando possíveis falhas no processo de purificação, consideradas fora de controle. Os espectros ATR-FTIR foram obtidos FTIR Spectrum 400, Perkin Elmer. Todas as amostras foram medidas em duplicatas e na faixa de 4.000 a 700 cm⁻¹, à temperatura ambiente, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras. O software utilizado para estes estudos foi o Matlab 7.1 e PLS_Toolbox 6.2.1 (*Eigenvector Research Inc.*) e a construção das cartas de controle foi feita em uma rotina pré-estabelecida em ambiente *Matlab*.

Resultados e Discussões

Foi utilizado o espectro médio e a todos os dados espectrais foi aplicada a primeira derivada. A faixa espectral de 1.111 a 906 cm⁻¹ foi selecionada para construção das cartas de controle. Através da análise das três cartas na Figura 1 é possível identificar as amostras em que o biodiesel de soja contém contaminação com metanol. Na Figura 1a todas as amostras estão dentro do controle, o que está de acordo com o esperado, visto que a carta

NAS avalia a proporção de biodiesel de sebo na blenda. Analisando a carta dos interferentes, Figura 1b, que avalia o composto majoritário na blenda, ou seja, o biodiesel de soja, somente as amostras em que o nível de contaminação com metanol foi superior a 0,33% ficaram acima do limite. Porém, a carta de controle dos resíduos, na Figura 1c, percebe-se que todas as amostras estão fora do limite, evidenciando a contaminação do biodiesel de soja com metanol.

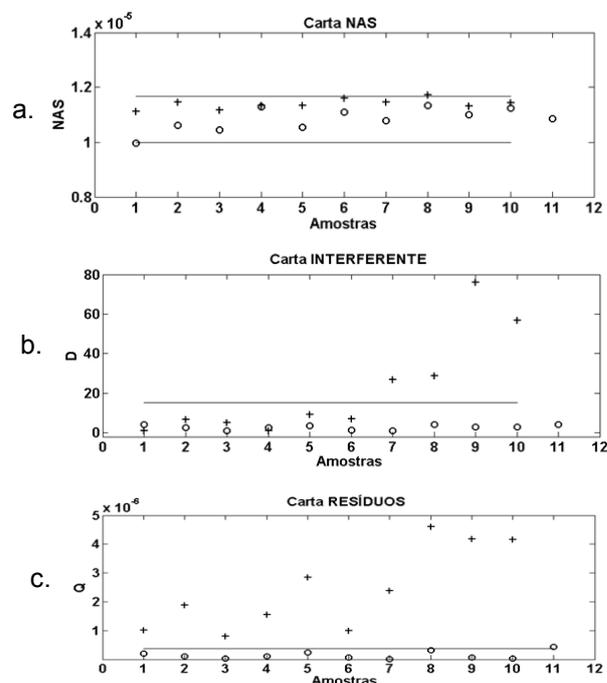


Figura 1. Cartas de Controle: a. carta NAS, b. carta dos interferentes e c. carta dos resíduos. Amostras calibração (o) e Amostras contaminadas com metanol (+).

Conclusão

Com base nos resultados alcançados esta metodologia analítica é promissora para o controle e garantia da qualidade do biodiesel obtido com diferentes matérias-primas.

¹SKIBSTED, E. T. S.; BOELEN, H. F. M.; WESTERHUIS, J. A.; SMILDE, A. K.; BROAD, N. W.; REES, D. R. WITTE, D. T. Net analyte signal based statistical quality control. *Analytical Chemistry*, Washington, v. 77, p. 7103-7114.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Busca de biomarcadores da linfadenite: RMN e quimiometria

João Guilherme M. Pontes¹, Matheus R. Cruz¹, Rafael N. de Souza¹, Ljubica Tasic¹

¹Laboratório de Química Biológica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil.

Palavras-chave: Metabolômica, PCA, linfadenite, biomarcadores, Ressonância Magnética Nuclear.

Introdução

A metabolômica fornece uma análise abrangente dos metabólitos de organismos e pode identificar padrões de um grande volume de dados fazendo uso de métodos não supervisionados como a Análise de Componentes Principais (PCA).¹

Deste modo, o objetivo deste trabalho consistiu na análise e comparação das alterações metabólicas das amostras de sangue ovinos infectados pela *Corynebacterium pseudotuberculosis* soropositivos e soronegativos a partir de espectros de RMN de ¹H e PCA a fim de identificar biomarcadores da linfadenite caseosa, doença que afeta cabras e ovelhas.²

Parte Experimental

As amostras de sangue das ovelhas de raças Dorper e Santa Inês foram obtidas no Laboratório de Genética Celular e Molecular (LGCM) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Os soros sanguíneos em tubos Eppendorfes foram estocados em biofreezer a -80°C e após serem resfriados foram preparadas as amostras para análise de RMN com 250 µL de soro sanguíneo e 250 µL de solvente óxido de deutério (D₂O).

As análises de RMN de ¹H foram feitas em triplicata em um espectrômetro Bruker Avance III de 600 MHz, usando sonda TBI a 25°C.

As principais etapas para análise metabolômica ocorrem conforme apresentadas na Figura 1.

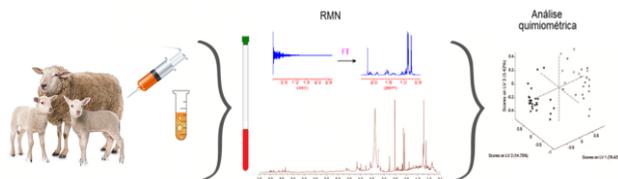


Figura 1. Procedimento de análise metabolômica das amostras de sangue de ovelhas.

As análises quimiométricas das 60 amostras (27 soronegativo e 33 soropositivo) foram processadas usando software *Pirouette (Infometrix)*® versão 3.11.

Resultados e Discussões

Das análises feitas em triplicata foi possível obter uma distinção das classes a partir de 81 espectros, fazendo o pré-processamento auto-escalado com 14021 variáveis (1,0 a 4,0 ppm) com duas componentes principais. O PCA obtido é mostrado na Figura 2.

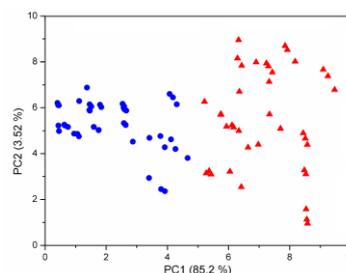


Figura 2. Análise de Componentes Principais dos dados referentes às amostras de sangue de ovelha saudável (círculo azul) e doentes (triângulo vermelho).

Conclusões

Através do PCA foi possível encontrar uma tendência na separação dos perfis dos espectros de RMN de ovelhas saudáveis e infectadas pela *C. pseudotuberculosis* usando a região entre 1,0 a 4,0 ppm. Pretendemos continuar as análises a fim de identificarmos os principais biomarcadores da doença.

Agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida e ao LGCM pelas amostras disponibilizadas.

¹ ZHANG, A.; SUN, H.; Yan, G.; WANG, P.; WANG, X. Mass spectrometry-based metabolomics: applications to biomarker and metabolic pathway research. *Biomedical Chromatography*, New Jersey, v. 30, n. 1, p. 7-12, 2016.

² PATON, M. W.; ROSE, I. R.; HART, R. A.; SUTHERLAND, S. S.; MERCY, A. R.; ELLIS, T. M.; DHALIWAL, J. A. New infection with *Corynebacterium pseudotuberculosis* reduces wool production. *Australian Veterinary Journal*, New Jersey, v. 71, n. 2, p. 47-49, 1994.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Otimização multivariada dos parâmetros instrumentais da espectroscopia de emissão com plasma induzido por laser (LIBS) para medidas diretas em amostras vegetais

João Paulo Rodrigues Romera, Fabíola Manhas Verbi Pereira*

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química de Araraquara, Unesp, 14800-060, Araraquara, SP
*fabiola@iq.unesp.br

Palavras-chave: planejamento fatorial, LIBS, bagaço, cana-de-açúcar.

Introdução

A técnica LIBS pode fornecer resultados de análises qualitativas e quantitativas geradas em faixa espectral ampla, como exemplo desde a região do ultravioleta até o infravermelho próximo dependendo da configuração instrumental. Como pode ser vislumbrado, uma gama de informações químicas é gerada, assim para uma melhor exploração dos dados é importante que ferramentas multivariadas sejam aplicadas para ampliar a visualização, interpretação e ainda, extração de informação útil deste tipo de dado.¹

Como estudo de caso, foi avaliada a potencialidade da LIBS para medidas diretas de bagaço de cana-de-açúcar.

Parte Experimental

Com o planejamento de experimentos foi possível avaliar três parâmetros instrumentais da LIBS que eram passíveis de serem otimizados: potência do laser, tempo de atraso e tamanho do *spot*. O tipo de planejamento foi um fatorial completo 2^3 , ou seja, dois níveis foram testados (baixo e alto) com 3 variáveis gerando um total de 8 experimentos. Os valores dos níveis mais baixos para aqueles mais altos são descritos a seguir: potência do *laser* (mJ) 50 e 75, tempo de atraso (μ s) 0,5 e 1,0 e tamanho do *spot* (μ m) 75 e 125.

Como resposta para cada experimento foi calculada a média de 30 espectros e posteriormente a norma deste espectro médio foi gerada. A melhor condição experimental seria aquela com o maior valor da norma, inferindo-se que esta representasse os sinais que foram gerados com maior número de linhas de emissão e preferencialmente com intensidades elevadas.

Resultados e Discussões

Com o cálculo dos valores dos efeitos de cada variável e suas interações em função dos valores de z^2 , verificou-se que a variável tamanho do *spot* foi responsável por apenas 5% dos efeitos, indicando que a referida pode ser mantida em qualquer nível daqueles testados. Por outro lado, a potência do *laser* e o tempo de atraso representaram um total de 83% de influência nos efeitos. Os parâmetros das variáveis potência do *laser* e tempo de atraso devem ser utilizados nos seus níveis alto (75 mJ) e baixo (0,5 μ s), respectivamente. A confirmação das variáveis que apresentaram valores significativos foi realizada através do cálculo do erro crítico, com um nível de 95% de confiança pode-se dizer que os efeitos que apresentam valores em módulo maiores que 5977 são significativos, caso do tempo de atraso e da potência do *laser*.

Conclusões

Por fim, os seguintes parâmetros foram utilizados na realização dos experimentos com LIBS para aquisição dos espectros das amostras de bagaço de cana-de-açúcar, onde a potência do laser empregada foi de 75 mJ, o tempo de atraso escolhido foi de 0,5 μ s e o tamanho do *spot* estabelecido foi de 75 μ m.

Os autores são gratos à Fundação para o Desenvolvimento da Unesp, Prope/Fundunesp (0268/001/14), CNPq (445729/2014-7) e Capes pelo apoio financeiro.

¹ BARROS NETO, B.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, R. E.

Como fazer experimentos: pesquisa pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas, SP: Unicamp, 2003. 401 p.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Modelagem de Oxigênio Dissolvido no Rio Paraíba do Sul utilizando Redes Neurais Artificiais

Saulo Rodrigues e Silva¹, José Luis Domingos¹, Fernando Schimidt¹

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis, Rua 76, n. 46, Centro, Goiânia - GO.

Palavras-chave: Redes Neurais Artificiais, Retropropagação de Erros, Oxigênio Dissolvido, Qualidade da água.

Introdução

A modelagem de dados consiste em estabelecer hipóteses sobre a estrutura ou o comportamento de um sistema físico e através dela procura-se explicar as propriedades do sistema e prever suas reações a estímulos. A modelagem da qualidade das águas superficiais trás como resultado um melhor conhecimento dos mecanismos e interações que justificam os variados comportamentos da qualidade das águas e constitui uma base racional para tomada de decisões no controle de qualidade de águas. Para o abastecimento humano, a baixa quantidade de OD presente na água pode indicar grande quantidade de matéria orgânica, prejudicando elementos de filtragem e tratamento. Ademais, este é um dos principais parâmetros de caracterização dos efeitos de poluição das águas pois o seu nível indica a capacidade de um corpo hídrico se autodepurar e manter a vida aquática¹.

Parte Experimental

Este trabalho foi feito utilizando o software livre *NEUROPH v2.8* a partir de dados de análise de água bruta do Rio Paraíba do Sul, ponto de amostragem PARB 02300 localizado em São Jose dos Campos, SP, entre 01/1990 e 12/2012 fornecidos pela CETESB, totalizando 155 amostras. Os parâmetros analisados foram: temperatura da água, pH, DBO, nitrato, nitrito, fósforo total, nitrogênio amoniacal, turbidez, sólidos dissolvidos totais, condutividade (aplicado PCA a estes parâmetros) e oxigênio dissolvido (OD) como saída única da rede. Foram utilizadas 109 amostras para calibração e 46 para validação. Os resultados estão mostrados nas Figuras 1 e 2. Foram calculados erros quadráticos médios (MSE) para cada configuração.

Resultados e Discussões

Aplicou-se PCA aos dados de entrada, considerando 8 componentes principais com 90,02% de variância total, sendo então os 8 "scores" como dados de entrada da rede. Os resultados da Figura 1 mostram os erros MSE em função do número de neurônios na camada intermediária (laranja) e o erro total da rede (azul).

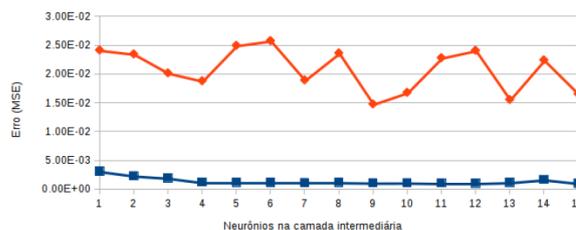


Figura 1. Erro MSE para a rede 8-x-1.

A partir do treinamento da rede de arquitetura (8-9-1), é possível verificar a variação destes dados com o valor real de Oxigênio Dissolvido (Figura 2).

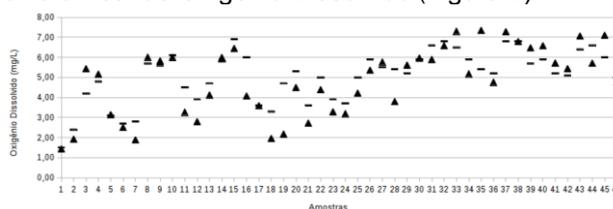


Figura 2. Variação entre os dados reais (-) e calculados () para as amostras de validação em mg/L.

Conclusões

Apesar de dados ambientais temporais terem uma característica altamente não linear foi possível calcular o OD com um erro razoável neste trabalho. Novos estudos estão em andamento.

¹ MIZUTORI, I. S. **Caracterização da qualidade das águas fluviais em meios peri-urbanos: o caso da bacia hidrográfica do Rio Morto** – RJ, 2009 Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Centro de Tecnologia e Ciências, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Otimização de parâmetros instrumentais do *Laser-induced breakdown spectroscopy* para análise de ligas metálicas

Jeyne Pricylla de Castro¹(PG), Edenir R. Pereira Filho¹(PQ).

¹UFSCar, Depto de Química, SP 310, km 235, Caixa Postal 676, CEP 13.565-905, São Carlos, SP.

Palavras-chave: *Doehlert, LIBS, aços, otimização.*

Introdução

Nos dias atuais tem aumentado o interesse pela elaboração de ligas metálicas eficazes e a busca por técnicas analíticas capazes de aferir o produto final. Este estudo tem como objetivo otimizar os parâmetros de um espectrômetro LIBS. Neste caso foi realizado um planejamento fatorial do tipo Doehlert e foram avaliadas as variáveis como a potência do laser e o *delay time* (tempo de atraso) para obtenção de sinais de Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb e Ti em 9 amostras de ligas metálicas.

Parte Experimental

A partir dos resultados de um planejamento fatorial completo foram selecionadas duas variáveis para serem avaliadas com um planejamento do tipo Doehlert¹: (1) potência (40, 50, 65, 80 e 90 mJ) e (2) *delay time* (0,2, 0,4 e 0,6 μ s). O *spot size* foi mantido constante em 50 μ m. As linhas de emissão mais intensas dos analitos foram registradas nos espectros de emissão. As respostas consideradas foram: maior sinal (S), maior relação sinal/ruído (S/R) e maior norma do sinal. Ao calcular esses resultados, aplicou-se a função de desejabilidade² a fim de codificar os mesmos em um valor de 0 (menos desejado) a 1 (mais desejado). Os valores codificados foram agrupados utilizando a média geométrica (desejabilidade global, D). Com esses valores, obteve-se gráficos de contorno, onde foi possível identificar uma condição ótima de análise para as 9 amostras em estudo.

Resultados e Discussões

Os melhores resultados para a maioria das amostras foram obtidos com potência de 90 mJ e *delay time* de 0,2 μ s. Entretanto, para uma das ligas estudadas, o Fe apresentou sinais indesejáveis para potências altas (saturação do detector). Assim, a

potência e o *delay time* foram fixados em 70 mJ e 0,2 μ s, como mostra a Figura 1.

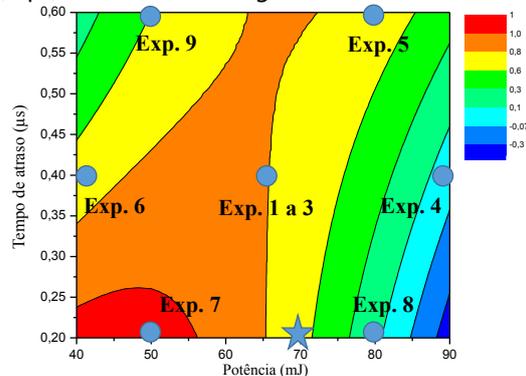


Figura 1. Gráfico de contorno do Fe para a amostra 3, os círculos representam os experimentos efetuados e a escala os valores de D.

Conclusões

O uso de planejamento fatorial é muito útil quando se deseja otimizar parâmetros de forma simultânea. Com os experimentos realizados foi possível encontrar uma condição ótima, a qual foi 70 mJ de potência, 0,2 μ s de *delay time* e 50 μ m de *spot size* (D de 0,6 a 0,8). Essa condição será aplicada para 39 amostras de ligas metálicas a fim de obter modelos de calibração para as mesmas.

Os autores são gratos: aos processos 2012/017693, 2012/50827-6 e 2014/224084, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processos 304772/2012-7, 474357/2012-0 e 401074/2014-5, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Capes e ao Dr. Marcos Monteiro (CCDM/UFSCar).

¹ BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos*. 3. ed. Campinas, SP: Unicamp, 2007. 80 p.

² DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. *J. Qual. Journal of Quality Technology*, Wisconsin, v. 12, n. 4, p. 214-2018, 1980.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



PhotoMetrix: Um Aplicativo Móvel para Análise Exploratória de Dados Multivariados e Calibração Univariada de Imagens Digitais

Gilson A. Helfer¹, Vinicius Magnus¹, Adilson B. da Costa², Marco F. Ferrão³.

¹Departamento de Informática, Universidade Luterana do Brasil (ULBRA/ Torres), 95560-000 Torres, RS, Brasil

²PPG em Sistemas e Processos Industriais, Univ. de Santa Cruz do Sul, 96815-900 Santa Cruz do Sul, RS, Brasil

³Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brasil

Palavras-chave: aplicativo; análise exploratória multivariada, quimiometria, PCA, calibração.

Introdução

As imagens digitais de uma dada cena são uma grande fonte de dados, pela extração dos elementos de figura, chamado *pixels*, onde cada *pixel* é caracterizado por uma série de variáveis chamadas de canais. Seu uso oferece uma opção para propor métodos analíticos simples, rápidos, baratos, não destrutivos e móveis, com a popularidade do uso de *smartphones*. O sistema de cores mais comum para imagens coloridas é o RGB e a partir dele outros sistemas podem ser calculados como HSV, HSL e HSI, utilizados na visão computacional¹. O objetivo do presente estudo é desenvolver aplicativos para calibração univariada e análise exploratória de dados multivariados a partir de imagens digitais adquiridas pela câmera principal de *smartphones* Android e Windows Phone, associada ao emprego da regressão linear simples e análise por componentes principais (PCA), respectivamente.

Parte Experimental

Os aplicativos foram gerados num ambiente de desenvolvimento integrado (IDE, do inglês, "*Integrated Development Environment*"). A função da IDE é reunir características e ferramentas de apoio à construção de software com o objetivo de agilizar este processo. Para tanto foram utilizadas a IDE Microsoft Visual Studio e Android Studio, ambos possuindo um alto nível de abstração de controles e classes, decorrente do uso do pacote Microsoft .NET Framework 4.0 e Android SDK 15, respectivamente.

Pelo desafio de propor uma nova metodologia de análise por *pixel* em *smartphones* foi adotado o método ágil Scrum, que possui dentro dos seus objetivos a definição de um processo para projeto e desenvolvimento de software para ambientes em que os requisitos surgem e mudam rapidamente².

Resultados e Discussões

No módulo "*Univariate*" o aplicativo realiza a calibração a partir da captura de imagens da câmera. Nela apenas uma região de interesse "ROI" é utilizada. A ROI pode ser configurada em 32x32, 64x64, 96x96 *pixels*. A partir daí são calculados os coeficientes angulares, lineares e de regressão. Após a amostragem, o resultado é previsto pela equação da reta calculada em todos os canais de cor, podendo ser plotados em gráficos. No módulo "*Multivariate*" as imagens são obtidas também pela câmera. As imagens podem ser analisadas pelos seus histogramas ou pela combinação de canais de cor selecionadas individualmente. Como pré-processamentos têm-se as opções autoescalar e centrar na média. A partir daí é realizada a decomposição do valor singular da matriz de dados, gerando resultados de variação dos componentes principais, além de gráficos de *scores* e *loadings*. Ambos os módulos permitem a exportação dos histogramas das imagens, das análises e dos gráficos por e-mail. A ROI, o e-mail, o uso do flash e a resolução da câmera podem ser configurados. Os resultados dos aplicativos foram validados nos softwares Microsoft Excel® e ChemoStat³.

Conclusões

O desenvolvimento deste aplicativo contempla as técnicas PCA e regressão linear simples em dispositivos móveis pela decomposição de imagens. Todos os dados das amostras utilizadas foram também analisados no Excel® e no ChemoStat® e os resultados em ambas as ferramentas coincidiram nas mais diversas combinações.

¹GONZALEZ, R. C.; WOODS, R. E. Processamento de imagens digitais. São Paulo, SP: Edgard Blücher, 2000. 509 p.

²SCHWABER, K. Guia do Scrum. Disponível em: <http://www.training.com.br/download/GUIA_DO_SCRUM.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2015.

³HELPER, G. A.; BOCK, F. C.; MARDER, L.; FURTADO, J. C.; COSTA, A. B. da; FERRÃO, M. F. ChemoStat: exploratory multivariate data analysis software. Química Nova, São Paulo, SP, v. 38, n. 4, p. 575-579, 2015.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Aplicação da Análise de Componentes Independentes e Espectroscopia Raman de imagem em documentoscopia

Carlos A Teixeira^{1*} (PG), Ronei J. Poppi¹ (PQ)

¹ Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - Caixa Postal 6154 - CEP: 13083-970 - Campinas-SP.

* carlos.teixeira@iqm.unicamp.br.

Palavras-chave: ICA, Raman, SERS, Documentoscopia, Forense.

Introdução

Observando as dificuldades da perícia grafotécnica em distinguir a prioridade de dois lançamentos com base no cruzamento de traços este trabalho almeja contribuir com metodologias de análise na área de documentoscopia.

A técnica utilizada neste trabalho foi à espectroscopia Raman de imagem aliada a Análise de Componentes Independentes (ICA).

Parte Experimental

Foram preparadas amostras de traços de duas canetas azuis diferentes, suportadas em papel, de modo a simular situações de falsificação por emenda, onde o numeral 30 foi adulterado para 80. Para amostras constituídas de duas canetas que possuíam pigmentos ativos no Raman não houve nenhum preparo de amostra prévio. Já para amostras cujos pigmentos das canetas não possuíam modos ativos no Raman foi adicionada quantidade suficiente de colóide de ouro de modo a cobrir toda a área a ser mapeada, de modo a amplificar o sinal Raman pela técnica SERS.

As imagens foram obtidas em um espectrômetro dispersivo RamanStation, da PerkinElmer®, equipado com detector CCD refrigerado a -50°C por um sistema eletrônico peltier, laser de excitação em 785 nm, na faixa de 200 a 3200 cm⁻¹.

Com os dados normalizados fatorou-se a matriz de dados por SVD (Decomposição em Valores Singulares) a fim de se obter o número de fatores a ser empregado ICA. Para cada fator utilizado na análise é retornado um espectro recuperado pelo modelo acompanhado de um mapa de concentração.

Resultados e Discussões

A Figura 1 mostra os mapas de concentrações e os espectros recuperados pelo modelo em

comparação aos espectros das canetas puras em papel.

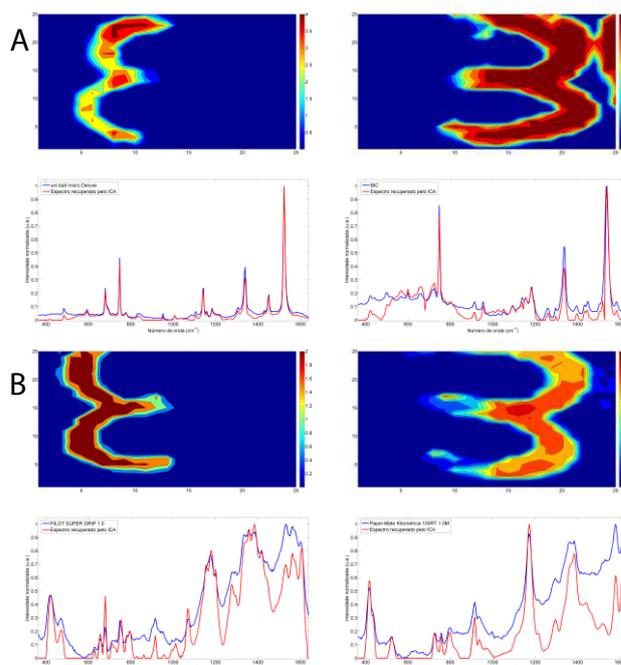


Figura 1. Mapas de concentração seus respectivos espectros recuperados pelo método comparados com os espectros das canetas puras. Em A canetas ativas no Raman e em B canetas amplificadas com a técnica SERS

Conclusões

Tendo em vista os resultados até aqui obtidos, pode-se concluir que é possível a obtenção de sinais Raman de canetas pela amplificação com o colóide de ouro, mesmo quando há ausência de sinais pelo método tradicional. Também é possível, com o uso do ICA, a separação dos sinais de duas canetas azuis distintas suportadas em papel, identificando a diferença dos traços.

Agradecimentos: à Unicamp e Capes.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Controle de qualidade de óleos essenciais de frutas cítricas através de ATR/FT-IR e PLS.

Daniel L. R. Simas e Antonio J. R. da Silva.

Instituto de Pesquisas de Produtos Naturais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Palavras-chave: Óleos essenciais, cítricos, controle de qualidade, adulterantes e PLS.

Introdução

Os óleos essenciais de frutas cítricas possuem grande valor agregado nos mercados nacional e internacional.¹ Estes podem ser usados em alimentos, perfumes e também na aromaterapia.^{1,2} O método de extração mais utilizado para a obtenção de óleos de frutas cítricas é a prensagem. Este método gera um óleo constituído de uma fração volátil (odor característico) e uma fração fixa (sem odor).¹ Devido ao seu grande valor agregado os óleos de frutas cítricas têm sido adulterados com, por exemplo: óleos comestíveis, antranilato de dimetila e até mesmo com óleos mais baratos provenientes de outras frutas cítricas.^{1,2} Neste sentido o objetivo deste trabalho é montar um modelo para a distinção e classificação dos óleos essenciais de frutas cítricas mais comercializados no Brasil através do uso de ATR/FT-IR e análise multivariada.

Parte Experimental

Os óleos essenciais das cascas (150,0 g), trituradas e homogeneizadas em água destilada, de duas espécies de frutas cítricas: *Citrus latifolia* (limão taiti, n=5) e *Citrus aurantium* (laranja da terra, n=6), foram obtidos por destilação em aparelho tipo Clevenger. Após a extração, os óleos foram secos com Na₂SO₄ e estocados a -18 °C. Os óleos obtidos foram analisados (triplicata) por FT-IR no modo ATR. Para cada interferograma foram acumulados 40 scans com resolução de 2 cm⁻¹ e aplicação da função de apodização Happ Genzel. Para as análises multivariadas foi utilizada a faixa espectral entre 1800 e 700 cm⁻¹. A análise de PLS foi realizada com 5 componentes principais, peso= 1 para todas as variáveis, validação cruzada com 1 amostra por segmento e centralização na média. Em seguida, foram analisadas amostras de óleos comerciais de *C. latifolia* e *C. aurantium*. Estes óleos foram analisados após hidrodestilação

Resultados e Discussão

A Figura 1 a seguir mostra uma superposição dos espectros típicos de óleo essencial de *C. latifolia*, *C. aurantium* e os óleos destilados de uma amostra comercial de cada uma dessas espécies na faixa entre 1800 e 700 cm⁻¹.

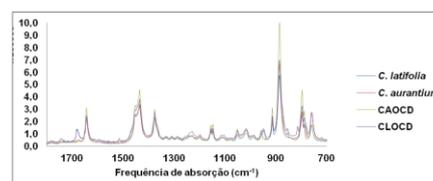


Figura 1. Espectros dos óleos analisados. CAOCD e CLOCD (Óleos comerciais destilados de *C. aurantium* e *C. latifolia* respectivamente)

O número de duas variáveis latentes foi considerado o ideal para o modelo por PLS, que possui R²= 0,992 e RMSEC= 0,172. A seguir, esse modelo foi aplicado para comparação com os valores obtidos com os óleos comerciais destilados de *C. aurantium* e *C. latifolia*. Neste sentido o óleo comercial de *C. aurantium* recebeu o valor de predição= 1,853 +/- 0,277 (calibração= 2), enquanto o óleo comercial de *C. latifolia* recebeu o valor de predição= -1,132 +/- 0,245. (calibração= -2). No modelo construído a amostra comercial de *C. latifolia* foi considerada incompatível com as amostras de calibração sugerindo algum tipo de adulteração.

Conclusões

Um modelo para o controle de qualidade dos óleos essenciais de frutas cítricas foi construído com base em FT-IR/ATR, que foi utilizado para avaliação de adulteração em produtos comerciais. Agradecimentos: ao CNPq, Capes e Faperj.

¹ FFAN, H.; WU, Q.; SIMON, E. J.; LOU, S.; HO, C. Authenticity analysis of citrus essential oils by HPLC-UV-MS on oxygenated heterocyclic components. *Journal of food and drug analysis*, Philadelphia, v. 23, p. 30-39, 2015.

² DO, T. K. T.; HADJI-MINAGLOU, F.; ANTONIOTTI, S.; FERNANDEZ, X. Authenticity of essential oils. *Trends in analytical chemistry*, Philadelphia, v. 66, p. 146-157, 2015.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Desenvolvimento de modelos multivariados para quantificação simultânea de diclofenaco, ibuprofeno e sulfametoxazol via espectrofotometria UV-VIS

Suzamar Moura Costa Rosa¹, Larissa Bach¹, Patricio Guillermo Peralta Zamora¹.

¹Universidade Federal do Paraná (UFPR), Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Centro Politécnico, Jardim das Américas, Curitiba-PR, CEP 81.531-980.

Palavras-chave: Fármacos, PLSR, quimiometria, loadings.

Introdução

Nos últimos anos, a presença de poluentes emergentes no meio hídrico tem sido abundantemente relatada, o que, dentre outras coisas, tem incentivado a criação de novas rotinas de análise, preferencialmente mais rápidas e econômicas^{1,2}, igualmente eficientes do que os métodos cromatográficos usualmente utilizados com este propósito. Neste trabalho foi avaliada a potencialidade da regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), para a determinação espectroscópica simultânea de três fármacos (diclofenaco de sódio-DIC, ibuprofeno-IBU e sulfametoxazol-SMX), de presença constante em amostras de águas naturais.

Parte Experimental

Padrões de diclofenaco de sódio, ibuprofeno (ambos Sigma Aldrich) e sulfametoxazol (All Chemistry do Brasil) foram adquiridos com pureza mínima de 98 %, sendo preparados em solução aquosa a partir de uma solução estoque de 1000 mg L⁻¹ preparada em metanol. Os espectros de absorção UV-Vis (200-800 nm) foram adquiridos em um espectrofotômetro UV-Vis Cary 50 (Varian), em cubetas de quartzo de 1 cm. Os modelos foram desenvolvidos a partir de 28 misturas sintéticas, contendo os fármacos em concentrações entre 1,0 e 4,0 mg L⁻¹, utilizando-se o programa *Matlab*[®] v. 7.0.1. Para validação externa foi utilizado um conjunto contendo 8 misturas, selecionadas de forma aleatória dentro do intervalo da calibração.

Resultados e Discussões

O modelo multivariado com melhor capacidade de previsão foi desenvolvido a partir dos sinais espectrais registrados entre 200 e 350 nm, utilizando-se apenas dados centrados na média como pré-processamento para a matriz Y e 4

variáveis latentes (VLs). A semelhança do perfil espectral dos fármacos com os valores de *loadings* para cada VL (Figura 1) sugere uma boa representação da variância dos dados, o que permitiu uma excelente capacidade de previsão.

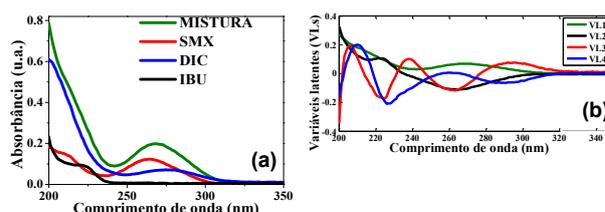


Figura 1. Perfil espectral dos analitos (a) e gráfico de *loadings* (b).

Nestas condições, a metodologia permitiu erros médios de previsão de 6 % para sulfametoxazol, 11 % para diclofenaco de sódio e 6 % para ibuprofeno, com uma clara aleatoriedade de resíduos.

Conclusões

Os resultados mostraram que foi possível prever satisfatoriamente as concentrações de fármacos, mesmo com sobreposição de bandas, utilizando uma técnica simples e de baixo custo, que pode ser associada à calibração multivariada.

Agradecimentos: os autores agradecem à UFPR pelo espaço físico destinado à realização do trabalho e aos órgãos de fomento à pesquisa, Capes e CNPq, pelo aporte financeiro.

¹LARINI, L. *Fármacos e medicamentos*. Porto Alegre, RS: Artmed, 2008. 408 p.

²SENA, M. M.; FREITAS, C. B.; SILVA, L. C.; PÉREZ, C. N.; PAULA, Y. O. Determinação espectrofotométrica simultânea de paracetamol e ibuprofeno em formulações farmacêuticas usando calibração multivariada. Y. O. Determinação espectrofotométrica. *Química Nova*, São Paulo, SP, v. 30, n. 1, p. 75-79, 2007.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Aplicação do método PLS-DA para determinar a origem da massa base de sabonetes em barra

Daniele Scheres Firak¹, Diego Maciel Geronimo¹, Noemi Nagata¹.

¹Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, C.P. 19081, CEP: 81531-990, Curitiba, PR, Brasil. Grupo de desenvolvimento de técnicas avançadas para tratamento de resíduos.

Palavras-chave: Sabonetes, PLS-DA, Qualidade.

Introdução

Sabonetes são sabões utilizados na higienização do corpo humano, podendo proporcionar benefícios adicionais, como hidratação e perfume. Do ponto de vista químico, o sabão é um sal de ácido graxo, obtido através do processo de saponificação (reação entre uma gordura ou óleo e uma base). Devido à diversidade de formas de apresentação e à natureza complexa da composição dos sabonetes, análises exploratórias tradicionais via cromatografia líquida ou gasosa apresentam limitações devido à necessidade de etapas prévias de esterificação ou extração. Nesse contexto, este trabalho propõe uma metodologia de reconhecimento de padrões empregando-se espectros de infravermelho por reflectância difusa (DRIFTS) de sabonetes comerciais visando agrupar amostras de massa base semelhante (animal, vegetal ou sintética) via Análise Discriminante com método de Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA).

Parte Experimental

Foram adquiridos espectros de DRIFTS na região entre 5000 e 400 cm^{-1} de 80 amostras de sabonetes comerciais. As amostras foram identificadas de acordo com a origem da massa base utilizada (animal, vegetal ou sintética) através da composição descrita na rotulagem e/ou informações disponibilizadas pelos fabricantes. Visando otimizar a aplicação da PCA¹ e do PLS-DA, os espectros obtidos foram submetidos a uma etapa de pré-tratamento composta por: remoção da faixa espectral entre 2400 e 2200 cm^{-1} (absorção de CO_2); aplicação de primeira derivada acompanhada de alisamento (janela de 19 pontos) e dados centrados na média. Por fim foram realizadas as análises de PCA e PLS-DA para classificação de 15 amostras que fizeram parte do conjunto de validação externa.

Resultados e Discussões

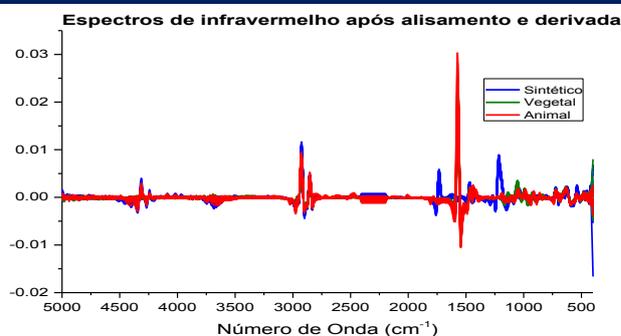


Figura 1. Espectros DRIFTS após aplicação dos pré-tratamentos de alisamento e primeira derivada.

O modelo de PLS-DA apresentou as seguintes características: 4 variáveis latentes, valores limite de 1,1100 e 2,4748, ausência de amostras anômalas e se baseou nas regiões referentes ao *fingerprint* das cadeias carbônicas (estiramentos simétricos e assimétricos C-H representados pela banda em 2930 cm^{-1}), o sinal em 1732 e aqueles entre 1200 e 1100 cm^{-1} , atribuídos ao estiramento S-O característicos dos sais de isetonato presentes na massa base sintética. Das 15 amostras (5 de cada classe) pertencentes ao conjunto de validação externa, todas as amostras foram classificadas corretamente, evidenciando a ótima capacidade de previsão do modelo construído.

Conclusões

Os resultados obtidos indicam que a análise quimiométrica dos dados de DRIFTS foi capaz de realizar a classificação correta dos sabonetes comerciais de acordo com a origem da massa empregada (animal, vegetal ou sintética), mesmo em amostras com composição tão diversificada.

Agradecimentos à Capes, UFPR e Grupo Boticário .

¹ GROMSKI, P. S.; MUHAMADALI, H.; ELLIS, D. I.; XU, Y.; CORREA, E.; TURNER, M. L.; GOODACRE, R. A tutorial review: metabolomics and partial least squares-discriminant analysis - a marriage of convenience or a shotgun wedding. *Analytica Chimica Acta*, Philadelphia, v. 16, n. 879, p. 10-23, 2015.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Uso de ferramentas quimiométricas na avaliação de elementos químicos em amostras de placas de circuito impresso

Jozemir M. dos Santos^{1,2*}(PG), Jomarc A. O. Coelho¹ (IC), Rodrigo R. V. de Carvalho¹ (PG), Francisco W. B. Aquino¹(PQ), Edenír R. Pereira Filho¹ (PQ).

¹Grupo de Análise Instrumental Aplicada, Depto de Química, UFSCar, São Carlos São Paulo.

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, Câmpus Ceres, Ceres, Goiás.

* jozemir.santos@ifgoiano.edu.br

Palavras-chave: Lixo eletrônico, PCI, metais, ICP OES, quimiometria.

Introdução

O desenvolvimento tecnológico e o aumento no poder aquisitivo do brasileiro, proporcionou uma elevação na aquisição de equipamentos eletroeletrônicos, com destaque para os aparelhos de telefonia móvel. Esse consumo elevou a quantidade de resíduo gerado desses equipamentos – lixo eletrônico (WEEE). As placas de circuito impresso (PCI) encontradas nestes equipamentos oferecem riscos ao meio ambiente, devido aos elementos tóxicos presentes em sua composição, como, por exemplo, Pb, Cd, Ba, dentre outros¹. Em virtude deste risco, uma avaliação desses elementos nesta matriz se torna importante. A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), em virtude da sua versatilidade, está entre as técnicas analíticas mais utilizadas para determinação de elementos químicos neste tipo de matriz². Aliada a essa técnica, o uso de ferramentas quimiométricas como a Análise de Componentes Principais (PCA) corrobora para o melhor entendimento e interpretação dos resultados obtidos.

Parte Experimental

Neste estudo as amostras de equipamentos eletroeletrônicos foram inicialmente desmontadas e catalogadas. Em seguida as placas de circuito impresso foram separadas, moídas em moinho de facas, peneiradas em peneira de 500 mesh e o sólido de menor tamanho de partícula foi então armazenado. A disponibilização dos elementos químicos presentes nas amostras foi realizada por meio de uma lixiviação com solução HCl_{CONC} + HNO_{3CONC} (3:1, v/v). Para lixiviação foram utilizadas 200 mg de amostra. Após colocadas em contato (amostras e solução ácida), o sistema foi deixado em repouso, a temperatura ambiente, por 24 horas. Transcorrido o referido período de tempo, as amostras foram filtradas em papel quantitativo e em seguida armazenadas. As concentrações dos elementos de interesse foram obtidas por ICP OES

(ICAP 6000 Series Thermo Scientific) no modo axial. Em seguida as concentrações, foram pré-processadas (valores autoescalados) e submetidas a uma Análise de Componentes Principais.

Resultados e Discussões

Analisando o gráfico de escores da PCA (PC1 x PC2, que explicam 50,4% da variância explicada) observa-se que existe boa precisão entre as concentrações obtidas para cada elemento, dentro das réplicas de cada amostra (n = 3). No gráfico de loadings observa-se informações a respeito das variáveis responsáveis pela separação das amostras em grupos no gráfico de escores. O gráfico loadings revelou uma correlação entre alguns dos elementos. É o que ocorre entre Fe e Cr. Em amostras onde se tem altas concentrações de Fe, também é observada alta concentração de Cr. A porcentagem de Cu nas amostras variou de 20 a 35 % m/m. Essa alta concentração ocorre devido a presença de uma fina placa deste metal na composição da placa.

Conclusões

Elementos como Ba, Cu, Fe, Ni, Pb e Sn estão presentes em altas concentrações (% m/m). Já os elementos Ag, As, Cd, Cr e Sb são encontrados em concentrações menores (mg/Kg). As altas concentrações de Ba e Pb observadas, confirma a importância do monitoramento da composição química desses materiais.

Agradecimentos: Processos nº 2012/50827-6 e 2012/01769-3, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), CAPES, EMBRAPA, CNPq (474357/2012-0, 401074/2014-5) e Thermo SCIENTIFIC.

¹ WIENOLD, J.; RECKNAGEL, S.; SCHARF, H.; HOPPE, M.; MICHAELIS, M. Elemental analysis of printed circuit boards considering the ROHS regulations. **Waste Management**, Philadelphia, v. 31, n. 3, p. 5-530, 2010. *2010.Waste Management*, 2011.

² YAMANE, L. H.; MORAES, V. T.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. **Waste Management**, Philadelphia, v. 31, n. 12, p. 8-2553, 2011.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Determinação Simultânea dos Índices de Acidez e de Iodo em Óleos de Soja Utilizando ATR-FTIR e Regressão Multivariada

Eduardo L. Lopes, Juliano C. Casagrande, Bernardo B. Vacaro, Tânia Mara Pizzolato, Marco F. Ferrão
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, CEP 91501-970

Palavras-chave: Óleo de soja, Espectroscopia no infravermelho, Regressão por mínimos quadrados parciais, Índice de acidez, Índice de iodo.

Introdução

Este estudo teve por objetivo a obtenção de modelos de regressão multivariada por iPLS e siPLS a partir de dados de FTIR de óleo de soja, visando a determinação simultânea dos índices de acidez e de iodo, parâmetros de qualidade importantes da matéria-prima destinada à produção de Biodiesel.

Parte Experimental

Foram obtidas 25 amostras de grãos de soja, de diversas regiões do Brasil, das quais foi extraído o óleo em duplicata por extração com hexano PA, empregando extrator Soxhlet. Os óleos foram previamente degomados e analisados em duplicata pelos métodos de referência AOCS Cd 1b-87 e Ca 5a-40 para a determinação dos índices de acidez e de iodo, respectivamente. Após, foram analisados em duplicata em espectrômetro Cary 630 Agilent em acessório de ATR no intervalo de 800-4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. Os modelos de regressão multivariada iPLS e siPLS foram construídos com os espectros médios em Matlab com iToolbox, utilizando 4, 8, 16, 32, 64 ou 128 divisões e com 2, 3 ou 4 combinações, sendo os dados ou apenas centrados na média ou também tratados por MSC. 30 espectros foram selecionados pelo algoritmo de Kennard Stone¹ para o conjunto de calibração e 20 para o de previsão, realizando-se validação cruzada (leave-one-out).

Resultados e Discussão

No total, para cada parâmetro, 14 modelos iPLS e 15 modelos siPLS foram construídos e avaliados. Os resultados dos melhores modelos iPLS e siPLS, bem como o modelo global, são apresentados na Tabela 1. Para o índice de acidez, o melhor modelo foi o siPLS com 128 divisões, 3 interações e com os dados centrados na média (s3i128M), pois apresentou o menor RMSEP= 0,12, empregando os intervalos 43, 91 e 104, que se referem, respectivamente, aos estiramentos simétrico e assimétrico H-C_{sp^3} na região 2905-2880 cm^{-1} , ao estiramento C=O na região 1720-1695 cm^{-1}

característico para triacilglicerídeos e a deformação angular H-C_{sp^3} na região 1400-1375 cm^{-1} .

Tabela 1. Resultados dos melhores modelos de regressão multivariada.

Índice de Acidez						
Modelo	Intervalo	VL	r_c	RMSEC	RMSECV	RMSEP
Global	-	3	0,967	0,18	0,27	0,19
i64M	46	3	0,985	0,12	0,14	0,14
s3i128M	43 91 104	6	0,997	0,05	0,08	0,12
Índice de Iodo						
Modelo	Intervalo	VL	r_c	RMSEC	RMSECV	RMSEP
Global	-	6	0,999	0,44	3,63	3,44
i8MM	8	6	0,996	0,75	2,74	4,06
s3i64M	46 53 58	7	0,977	1,76	2,95	3,23

VL= variáveis latentes; r_c =coeficiente de correlação de calibração.

Já para o índice de iodo, o melhor modelo foi siPLS com 64 divisões, 3 interações e com dados centrados na média (s3i64M), pois apresentou o menor RMSEP= 3,23, utilizando os intervalos 46, 53 e 58 referentes, respectivamente, ao estiramento C=O na região 1735-1685 cm^{-1} característico para triacilglicerídeos, a deformação angular H-C_{sp^3} na região 1735-1685 cm^{-1} e ao estiramento C-O na região 1140-1090 cm^{-1} .

Conclusões

Este estudo mostrou que a regressão multivariada com seleção de variáveis associada ao ATR-FTIR foi eficiente para a determinação simultânea dos índices de acidez e de iodo, de amostras de óleo de soja de diferentes origens de cultivo. Como vantagens têm-se a pequena quantidade necessária de amostra de óleo, o reduzido tempo de análise e o baixo volume de resíduos gerados.

Agradecimentos ao INCT-Bioanalítica (CNPq) pelo suporte financeiro.

¹ KENNARD, R. W.; STONE, L. A. Computer aided design of experiments. *Technometrics*, Abigdon, v. 11, n. 1, p. 137-148, 1969.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Determinação de Al, Fe, K, Mg, Ca, P e K em coprólitos por ICP OES e correlação com imagens hiperespectrais em LIBS

Marco A. Sperança¹, Alejandro L. Castillo¹, Marcelo A. Fernandes², Francisco W. B. de Aquino¹, Edener R. Pereira Filho¹. marcosperanca@gmail.com

¹UFSCar, Depto. de Química, SP 310, km 235, C. P. 676, CEP 13565-905, São Carlos – SP

²UFSCar, Depto. de Ecologia e Biologia Evolutiva, SP 310, km 235, C. P. 676, CEP 13565-905, São Carlos - SP

Palavras-chave: LIBS, ICP OES, quimiometria, coprólitos, imagens hiperespectrais.

Introdução

Coprólitos (*kopros* = excremento; *lithos* = pedra), são fezes mineralizadas ou preservadas por dessecação. Este tipo de amostra possui informações importantes sobre a dieta, paleoclima e adaptações paleoecológicas¹. Com a técnica LIBS (*Laser-Induced Breakdown Spectrometry*), é possível realizar uma exploração química diretamente no sólido, de forma não destrutiva, englobando tanto o coprólito quanto a rocha na qual o mesmo está inserido. Com a ICP OES, é possível a determinação de alguns elementos que possibilitam inferir sobre o comportamento dos animais que geraram os coprólitos.

Parte Experimental

Para as análises em LIBS, uma amostra de coprólito do período oligo-mioceno (28x10⁶ de anos) foi levado diretamente para análise onde foi estudada uma área 323 mm² englobando tanto o coprólito quanto a rocha em volta dele. Para as determinações por ICP OES, amostras de rocha e coprólito foram cuidadosamente retiradas com espátula e separadas. Digeriu-se as amostras em forno de micro-ondas, com 3 ml de HNO₃ 65 %, 3 ml de H₂O deionizada e 2 ml de H₂O₂ (volume final = 30 ml).

Resultados e Discussões

A análise dos espectros LIBS da amostra de coprólito nos permitiu inferir sobre alguns comportamentos na alimentação deste animal. Na Figura 1, os elementos Ca, Na e P estão em maior concentração no coprólito do que na rocha, e elementos como Al, Fe, K e Mg estão em maior concentração na rocha. Isso pode indicar uma dieta carnívora, visto que Ca e P são positivamente correlacionados. Isto ocorre devido à presença de

Ca₃(PO₄)₂, composto geralmente encontrado em resíduos de animais carnívoros. Já a maior concentração de elementos como Al, Fe e Mg, se deve à composição da rocha.

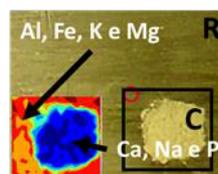


Figura 1: Rocha (R) e coprólito (C) incrustado na mesma, mapa de escores e elementos que possuem maior concentração na rocha ou no coprólito.

A Tabela 1, mostra os resultados da determinação dos elementos por ICP OES e confirma as observações evidenciadas por LIBS.

Tabela 1: Resultados em mg/kg da determinação dos elementos por ICP OES.

Conclusões

Conclui-se que as determinações por ICP OES possibilitaram a confirmação das inferências feitas com as imagens hiperespectrais geradas com os mapas de escores dos espectros LIBS das amostras. Com isso, essa ferramenta se torna útil para criação de *fingerprints* de amostras desconhecidas quando se deseja a obtenção de um perfil espectral.

Os autores são gratos aos processos 2012/01769-3, 2013/04688-7 e 2012/50827-6, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), CNPq (474357/2012-0, 401074/2014-5 e 304772/2012-7), ao PPGQ-UFSCar e a CAPES.

¹GONÇALVES, M. L. C.; ARAÚJO, A.; FERREIRA, L. F. Paleoparasitologia no Brasil. *Ciência e Saúde Coletiva*, Mangunhos, RJ, v. 7, n. 1, p. 191-196, 2002.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Análise Exploratória de Biodiesel de Origem Animal e Vegetal Empregando a Espectroscopia no Infravermelho

Juliana Mônica da Costa¹, Marco F. Ferrão^{1,2}, Camila Corrêa¹, Carla F. C. Ruschel¹

¹Programa de Pós-graduação, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS CEP 90610-000

²Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Bioanalítica, (INCT-Bioanalítica), Campinas, SP CEP 13084-97

Palavras-chave: Biocombustível, Infravermelho, HCA, PCA.

Introdução

A demanda mundial por energia irá aumentar prospectivamente em torno de 50% até 2030. Assim, o biodiesel pode ser uma opção para reduzir as emissões, bem como apoiar o setor de transportes, diminuindo a poluição ambiental. As principais vantagens do uso de biodiesel residem no fato deste ser um combustível biodegradável, renovável, e de fácil combustão. A matéria-prima mais comum para a sua produção é a soja e na busca de aumentar a competitividade do biodiesel com o óleo diesel, surgem matérias-primas alternativas, como o sebo bovino, considerado um resíduo, a banha suína, e diferentes oleaginosas que também estão sendo testadas. Neste trabalho propõem-se a síntese com diferentes matérias-primas de origem animal e vegetal, que foram analisadas por infravermelho (FTIR), e análise exploratória, com o objetivo de agrupar as diferentes amostras de biodiesel, por afinidade na composição química.

Parte Experimental

Foram sintetizadas 12 amostras de biocombustível, pelo método TDSP¹, seis de origem animal (gordura suína e bovina), e seis oleaginosas (soja e linhaça). Os espectros de ATR-FTIR foram obtidos num espectrofotômetro Agilent Cary 630 FTIR. Todas as amostras foram analisadas em quadruplicada na faixa de 4000-800 cm^{-1} , a temperatura ambiente. O Software utilizado para a análise de componentes principais (PCA), e análise hierárquica de agrupamentos (HCA) foi o *Chemostat*² sendo os dados previamente normalizados, e alisados (Savitzky-Golay, 10 pontos), e posteriormente foram centrados na média, e realizada as médias das quadruplicatas dos espectros.

Resultados e Discussões

As regiões espectrais apresentaram bandas que contribuíram para a separação das amostras, em 1730-1750 cm^{-1} (C=O), a região 2920 cm^{-1} atribuída ao estiramento CH_3 , além da região da impressão digital. A HCA, primeiramente separou dois grandes grupos, amostras de origem animal e vegetal. Após separou as gorduras animais em dois grupos, banha e sebo, bem como as de origem vegetal, em linhaça e soja. A PCA confirmou os resultados da HCA, sendo que a PC1 acumulou 93,4% das informações, e a PC2 6,31%. A PC1 separou as amostras de origem animal (com escores positivos), e as de origem vegetal (com escores negativos).

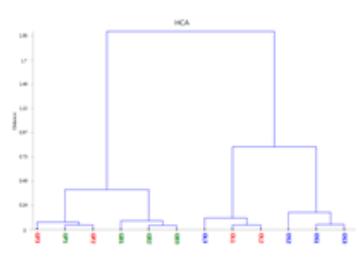


Figura 1: Dendrograma separando as amostras sintetizadas com diferentes matérias-primas.

Conclusões

Os resultados obtidos, demonstram que a utilização da espectroscopia no infravermelho, associada a ferramentas de análise exploratória, possibilitam agrupar amostras produzidas a partir de matérias-primas de mesma origem, além de identificar nestes grupos, a fonte da qual foi produzido o biocombustível.

¹SAMIOS, D.; PEDROTTI, F.; NICOLAU, A.; REIZNAUTT, Q. B.; MARTINI, D. D.; DALCIN, F. M. A Transesterification Double Step Process – TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. *Fuel Processing Technology*, Philadelphia, v. 90, n. 4, p. 599-605, 2009.

²HELFER, G. A.; BOCK, F. C.; MARDER, L.; FURTADO, J. C.; COSTA, A. B. da; FERRÃO, M. F. Chemostat: exploratory multivariate data analysis software. *Química Nova*, São Paulo, SP, v. 38, n. 4, p. 575-579, 2015.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Avaliação de parâmetros instrumentais do *Laser-induced breakdown spectroscopy* (LIBS) para determinação de Cd, Cr e Pb em fertilizantes

Daniel F. de Andrade, Edenir R. Pereira Filho

Universidade Federal de São Carlos, Depto de Química, SP 310, km 235, CEP 13565-905 São Carlos – SP, Brasil.

Palavras-chave: LIBS, quimiometria, planejamento fatorial, metais tóxicos.

Introdução

O aumento na produtividade agrícola e as demandas na produção de alimentos tem colaborado para a intensificação da fertilização dos solos, de modo a fornecer os nutrientes necessários para o crescimento e desenvolvimento das lavouras¹. Esses insumos constituem uma importante fonte de elementos essenciais para as plantas, porém podem ser também fonte de contaminantes. Elementos tóxicos, tais como Cd, Pb e Cr são encontrados em altas concentrações nos fertilizantes, e por isso é fundamental o monitoramento dos mesmos. Diante disso, o objetivo deste estudo foi avaliar as condições experimentais do LIBS (*Laser-induced breakdown spectroscopy*) para propor uma condição ideal na determinação rápida e direta de Cd, Cr e Pb em amostras de fertilizantes.

Parte Experimental

Diferentes amostras de fertilizantes minerais foram previamente moídas e peneiradas, para obtenção de partículas menores que 42 μm . Desse modo as mesmas foram pastilhadas e os espectros *via* LIBS foram obtidos. Os parâmetros instrumentais foram avaliados por meio de um planejamento fatorial fracionário e as seguintes variáveis investigadas: (1) Potência (50 e 75 mJ), (2) *Delay Time* (0,5 e 1 μs), (3) *Spot Size* (50 e 100 μm) e (4) pressão (5 e 10 ton) no pastilhamento das amostras.

Resultados e Discussões

Após a obtenção dos espectros de emissão, foram selecionadas as linhas espectrais com maior intensidade. Na avaliação das variáveis foram consideradas as melhores respostas de intensidade do sinal analítico e razão sinal ruído (S/R). Os dados foram codificados entre 0 (valor menos desejado) e 1 (valor mais desejado) e agrupados com a utilização da média geométrica (desejabilidade global, D). Com os contrastes calculados foi observado que a variável 3 (*spot size*) não é

importante. Assim, após a sua eliminação foram calculado os efeitos (Figura 1).

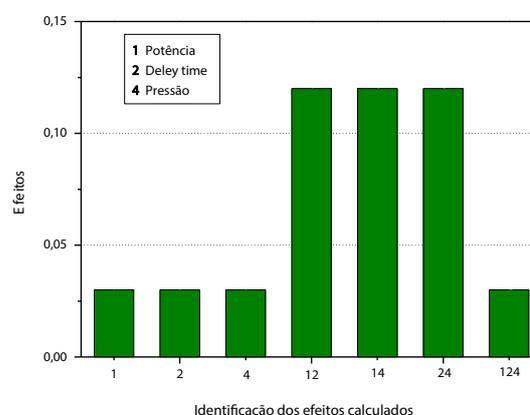


Figura 1. Gráfico de efeitos para todas as amostras estudadas.

De acordo com a Figura 1, pode-se observar que para as amostras estudadas somente as variáveis 1, 2 e 4, em nível maior, foram significativas. Variável 3 (*spot size*) foi indiferente em todos os experimentos. Pode-se notar ainda, que os efeitos de segunda ordem (interações) foram maiores que os de primeira.

Conclusões

A partir do estudo realizado, pode-se inferir que a potência, *delay time* e pressão são variáveis importantes para obtenção de sinais mais intensos. Para os experimentos subsequentes, será proposto um novo planejamento fatorial adotando tais variáveis em condições elevadas, e o *spot size* será mantido em 50 μm .

Os autores agradecem ao LANAGRO pela disponibilização das amostras, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), ao CNPq (401074/2014-5, 474357/2012-0 e 304772/2012-7) e Fapesp (2012/01769-3 e 2012/50827-6).

¹SAVCI, S. Investigation of effect of chemical fertilizers on environment. *APCBEE Procedia*, Hong Kong, v. 1, p. 287-292, 2012.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Estudo preliminar para a quantificação de colesterol total no sangue por rede neural artificial

Henrique Hesse¹, Rejane Frozza¹, Hildegard Hedwig Pohl², Míriam Beatris Reckziegel², Valeriano Antonio Corbellini²

¹Programa de Pós-graduação em Sistemas e Processos Industriais, Universidade de Santa Cruz do Sul, RS, CEP 96815-900, henriquehesse@me.com.

²Programa de Pós-graduação em Promoção da Saúde, Universidade de Santa Cruz do Sul, RS, CEP 96815-900
Palavras-chave: Rede Neural Artificial, PCA, Colesterol total, Sangue.

Introdução

O colesterol é um componente estrutural importante das membranas celulares, o qual modula a permeabilidade e a fluidez de diferentes condições fisiológicas. Altas ou baixas concentrações de colesterol podem causar diferentes impactos na saúde, desta forma, o seu nível deve estar entre limites máximos e mínimos¹. O presente trabalho tem como objetivo quantificar o colesterol total presente no sangue por espectroscopia no infravermelho e rede neural artificial (RNA), como uma alternativa para exames bioquímicos.

Parte Experimental

Para as análises foram coletadas 92 amostras de sangue de sujeitos da região de Santa Cruz do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil, com termo de consentimento livre e esclarecido, com pesquisa registrada no Comitê de Ética em Pesquisa com Seres Humanos da Universidade de Santa Cruz do Sul (número do parecer 469.916).

Os espectros de infravermelho médio das amostras de sangue total periférico foram analisados *in natura* ou liofilizados e adquiridos em triplicatas reais, utilizando acessório de reflectância difusa (DRIFTS) em um espectrofotômetro PERKIN ELMER (Spectrum 400), com resolução de 4 cm⁻¹ e 16 varreduras.

Foram utilizadas uma matriz de dimensão 95x2331 e um vetor de 95x1 em uma RNA do tipo *feed-forward backpropagation* configurada com quatro camadas com 10, 5, 20 e 1 neurônios respectivamente, contendo 94 atributos de entrada (redução de dimensionalidade com algoritmo de PCA) e 1 de saída (colesterol total). Foi utilizado o software *MATLAB 2010* (Mathworks Inc., Natick, MA) para a execução da PCA e RNA.

Resultados e Discussões

Os resultados iniciais da RNA apresentaram uma boa resposta a não linearidade do conjunto de dados, obtendo um índice de correlação total do modelo de 0,80985 com um erro de 30,14 (RMSE).

No entanto ainda há amostras que a rede não foi capaz de prever corretamente. Isso se deve ao fato de haver um número reduzido de amostras apresentando valores próximos a 400 mg dL⁻¹ de colesterol total (CT), como pode ser visualizado na Figura 1. Atualmente está trabalhando-se em uma RNA do tipo *Adaline* com método de inicialização de Nguyen-Widrow para correções na predição de altas concentrações de colesterol.

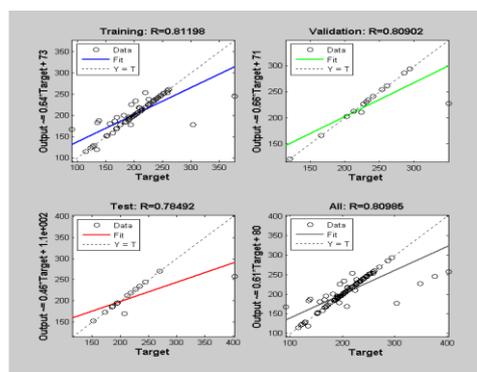


Figura 1. Regressões de treinamento, validação e teste.

Conclusões

A RNA demonstrou ser capaz de prever a concentração de CT, com a exceção de valores acima de 300 mg dL⁻¹, que está sendo corrigida através da RNA *Adaline*.

Os autores agradecem à Capes e ao Fundo de Pesquisa e Extensão da UNISC.

¹HRYDZIUSZK, O.; WRONA, A.; BALBUS, J. Mathematical model of human cholesterol transport in application to high blood cholesterol diagnosis and treatment. *Electronic Notes in Theoretical Computer Science*, Philadelphia, v. 306, p. 19-30, 2014.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Análise de suplementos alimentares empregando a técnica LIBS: Otimização dos parâmetros instrumentais

Amanda dos Santos Augusto, Edénir Rodrigues Pereira Filho

UFSCar, Depto de Química, SP 310, km 235, CEP 13565-905, Caixa Postal 676, São Paulo, SP, Brasil

Palavras-chave: LIBS, Planejamento experimental, PCA, Suplemento alimentar.

Introdução

Mesmo com uma alimentação saudável algumas vezes os nutrientes não são suficientes. Nesse cenário os suplementos alimentares podem ser uma alternativa para diminuir o déficit de nutrientes. Esses produtos devem ter um controle rigoroso que garanta qualidade e segurança quanto à possível presença de contaminantes. Esse controle pode ser realizado utilizando diversas técnicas analíticas como a LIBS (*Laser-induced Breakdown Spectroscopy*) que apresenta vantagens relacionadas com o mínimo preparo de amostra quando comparada a outras técnicas espectroanalíticas^[1].

Parte Experimental

O equipamento utilizado nos experimentos foi um LIBS (J200, Applied Spectra, Califórnia, EUA). Na otimização das melhores condições de trabalho foi realizado um planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} , totalizando 8 experimentos. As variáveis estudadas foram: 1- potência do laser (50 e 75 %), 2 - *spot size* (50 e 100 μm), 3 - *delay time* (0,5 e 1,0 μs) e 4 - pressão de pastilhamento da amostra (5 e 10 bar). Para cada experimento foi feita uma varredura em uma área (3 x 3 mm) da pastilha, como é mostrado na Figura 1. Com a média dos valores de intensidade obtidos, apenas para as linhas mais intensas dos analitos de interesse (Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Pb e Zn), calculou-se uma PCA de forma a se observar qual seria a melhor condição de trabalho (maiores valores de intensidade)

Amostra - 10 bar

Amostra - 5 bar

500 espectros x 8 =
4000 espectros

3 mm x 3 mm

Figura 1. Esboço de cada experimento realizado com o esquema de varredura.

Resultados e Discussões

Na PCA os dados foram centrados na média e foram selecionados apenas 3 fatores, que englobaram 99,04 % da variância total dos dados. Ao analisar o gráfico de *scores* e *loadings* para as 4 variáveis estudadas notou-se uma separação entre os experimentos apenas para as variáveis *delay time* e pressão de pastilhamento. No gráfico de *scores* tendo a classe *delay time* realçada os experimentos presentes na parte positiva da PC2 (maiores valores de intensidade) foram aqueles onde o *delay time* estava no nível baixo, 0,5 μs . No gráfico de *scores* tendo a variável pressão de pastilhamento realçada ocorreu uma separação entre os experimentos, porém ao analisar o gráfico de *loadings* percebeu-se que esta variável era indiferente.

Conclusões

Como visto o valor de *delay time* de 0,5 μs foi considerado a melhor condição de trabalho. Em relação a pressão o valor desta se tornou indiferente assim como os valores de potência do *laser* e *spot size*, sendo então fixados em 10 bar, 50% (50 mJ) e 50 μm , respectivamente. As condições otimizadas neste trabalho serão utilizadas durante todos os experimentos futuros que relacionem as amostras de suplemento alimentar e o equipamento LIBS utilizado para otimização.

Agradecimentos:

Processos nº 2012/01769-3, 2012/50827-6 e 2014/11415-0, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e CNPq (401074/2014-5).

¹ HARMON, R. S.; RUSSO, R. E.; HARK, R. R. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis: A comprehensive review. *Spectrochim Acta*, Philadelphia, v. 87, p. 11-26, 2013.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Análise de componentes independentes: Aplicação no estudo da degradação térmica de azeites de oliva argentinos

Leonardo Valderrama¹, Thays R. Gonçalves¹, Rhayanna P. Gonçalves¹, Paulo H. Março¹, Patrícia Valderrama¹.

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), C.P. 271, CEP 87301-899, Campo Mourão, PR.

Palavras-chave: ICA, resolução de sinais, azeite, carotenos, tocoferol.

Introdução

Os métodos de resolução são métodos que promovem a separação matemática de sinais sem a necessidade de separações físicas. Dentre os métodos de resolução, análise de componentes independentes (ICA) realiza a decomposição de sinais de uma mistura de forma que os componentes sejam o mais estatisticamente independentes. Dessa forma, ICA promove a minimização da dependência estatística dos sinais, e resolve os problemas como a necessidade da presença de variáveis puras que pode ocorrer com a resolução curva multivariada com mínimos quadrados alternantes. Neste trabalho, o ICA foi usado para separar os sinais de constituintes de azeites de oliva extra virgem submetidos a degradação térmica.

Parte Experimental

Foram avaliadas duas marcas diferentes de azeite de oliva extra virgem de origem argentina submetidas ao aquecimento sob agitação desde 30°C até 170°C. Um espectro UV-Vis foi coletado a cada 10°C com uma cubeta de quartzo de 1mm. O método de resolução ICA foi empregado através do software Matlab R2007b com o algoritmo JADE (Joint Approximate Diagonalization of Eigenmatrices).¹

Resultados e Discussões

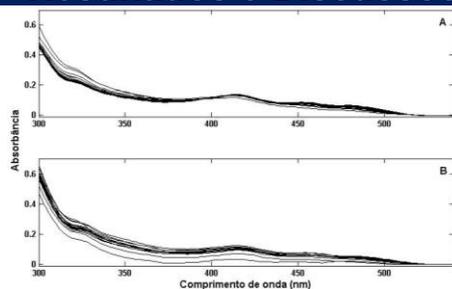


Figura 1. Espectros de azeites de oliva em diferentes temperaturas. Marca 1 (A), marca 2 (B).

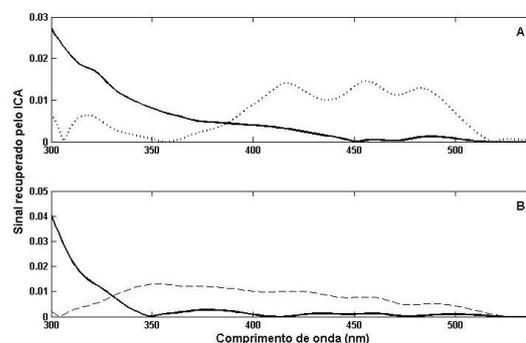


Figura 2. Sinais recuperados pelo ICA. (—) tocoferol; (---) produto de oxidação; (...) carotenoides.

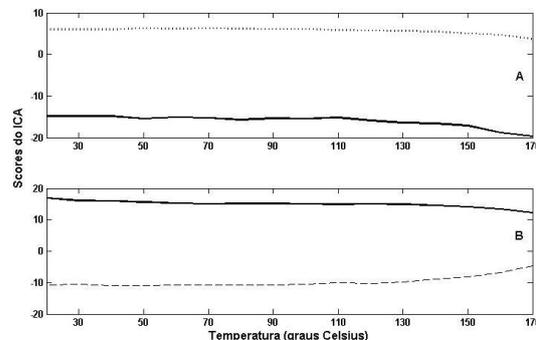


Figura 3. Scores do ICA.

No azeite marca 1 verifica-se predominância dos sinais do tocoferol e dos carotenoides e verifica-se que ambos sofrem degradação a partir de 110°C. O azeite marca 2 apresenta sinais referentes ao tocoferol e a produtos de oxidação. O tocoferol começa a sofrer degradação em torno de 130°C, temperatura esta onde também observa-se um aumento na formação dos produtos de oxidação.

Conclusões

O conteúdo de carotenoides influencia na resistência à degradação térmica de azeites de oliva.

¹RUTLEDGE, D. N.; BOUVERESSE, D. J. R. Independent component analysis with JADE algorithm. *Trends in Analytical Chemistry*, Philadelphia, v. 50, p. 22-32, 2013.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Experimento didático para o ensino de MCR-ALS empregando absorção no UV-Vis dos corantes alaranjado de metila e vermelho do congo

Leonardo Valderrama¹, Larissa Fantinati Guimarães¹, Paulo H. Março¹, Patrícia Valderrama¹.
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), C.P. 271, CEP 87301-899, Campo Mourão, PR.

Palavras-chave: MCR-ALS, experimentação, corantes, ensino.

Introdução

MCR-ALS (resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes) é definido como um método quimiométrico de deconvolução de sinais que permite extrair informações acerca do sinal dos analitos em uma mistura, bem como seu perfil de concentração relativa, sem a necessidade de realização de separações físicas.¹ O setor produtivo industrial vem demandando cada vez mais profissionais com conhecimentos quimiométricos em seus currículos, dessa forma, desenvolver materiais didáticos para ensinar quimiometria é uma maneira de contribuir para a formação desse novo perfil de profissional e colaborar para a formação de novos professores capazes de continuar esse legado. Nesse sentido, um experimento didático envolvendo MCR-ALS foi desenvolvido através de uma mistura de corantes e da espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis).

Parte Experimental

A partir de soluções estoques dos corantes alaranjado de metila (al) e vermelho do congo (v), ambas na concentração 20 µg/mL, foram preparadas 5 soluções em balões volumétricos de 5 mL, conforme tabela abaixo:

Tabela 1. Preparação das misturas de corantes.

Amostra	Volume al (mL)	[al] (µg/mL)	Volume v (mL)	[v] (µg/mL)
1	1	4	4	16
2	2	8	3	12
3	2,5	10	2,5	10
4	3	12	2	8
5	4	16	1	4

* [] concentração

Espectros na região do UV-Vis foram obtidos empregando uma cubeta de quartzo de 1 cm. O MCR-ALS foi implementado através de uma interface gráfica desenvolvida para o *Matlab*².

Resultados e Discussões

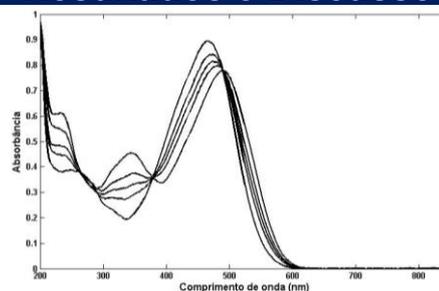


Figura 1. Espectros para as misturas de corantes.

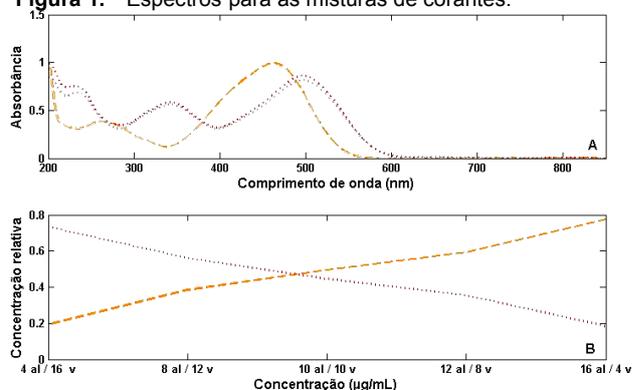


Figura 2. (A) Espectros separados por MCR-ALS.

(B) Perfil de concentração relativa. (---) al. (....) v.

Os espectros dos corantes puros foram empregados como estimativas iniciais. Verifica-se a recuperação dos espectros referentes aos corantes puros, um aumento no perfil de concentração relativa para o corante al e uma redução no perfil de concentração relativa no corante v.

Conclusões

O experimento proposto vai de encontro com a necessidade de desenvolvimento de material didático para o ensino de quimiometria.

¹MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P.; ALEXANDRINO, G. L.; POPPI, R. J.; TAULER, R. Resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes: descrição, funcionamento e aplicações. *Química Nova*, São Paulo, SP, v. 37, n. 9, p. 1525-1532, 2014.

²JAUMOT, J.; GARGALLO, R.; DE JUAN, A.; TAULER, R., J.; A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: a new tool for multivariate curve resolution in MATLAB. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Philadelphia, v. 76, n. 1, p. 101-110, 2005.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Determinação de fósforo e nitrogênio total em estações de tratamento de água para abastecimento urbano utilizando espectroscopia e calibração multivariada

Amanda B. Kondratovich¹, William V. R. Valença¹, Flávia V. S. Medeiros¹, Patrícia Valderrama¹.
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), C.P. 271, CEP 87301-899, Campo Mourão, PR.

Palavras-chave: PLS, fósforo, nitrogênio, água, ETA.

Introdução

A água utilizada no abastecimento urbano é proveniente de água doce encontrada na natureza, contendo resíduos orgânicos, sais dissolvidos, partículas em suspensão e microrganismos. Por essa razão a água é levada do manancial para a Estação de Tratamento de Água (ETA) onde o tratamento ocorre em várias etapas (coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção, correção do pH) e são monitorados parâmetros que determinam a sua qualidade. De acordo com o Ministério da Saúde¹ o nitrogênio e o fósforo são indicadores de qualidade da água. O nitrogênio pode estar presente nas formas amoniacal, nitrito e nitrato sendo considerado um indicador de poluição. Por outro lado, o fósforo é considerado um indicador de eutrofização. A determinação desses parâmetros envolve uma série de etapas de preparo de amostra, envolvendo consumo de reagentes e geração de resíduos tóxicos. Dessa forma, o objetivo do trabalho é propor uma metodologia alternativa baseada na calibração multivariada a partir de espectros na região UV-Vis.

Parte Experimental

Um total de 32 amostras foram obtidas a partir de uma ETA e os parâmetros nitrogênio total (Nt) e fósforo (F) foram determinados por método de referência baseado em colorimetria.² Os espectros (Figura 1) foram adquiridos empregando uma cubeta de quartzo de 1cm. A calibração multivariada foi desenvolvida a partir do método de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), com avaliação dos *outliers*³, através do *Matlab* R2007b e do PLS *Toolbox* 5.2.

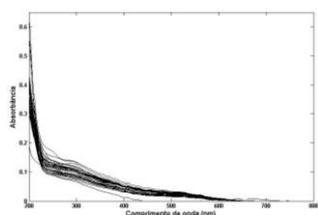


Figura 1. Espectros de água obtidos da ETA.

Resultados e Discussões

As amostras (am) foram separadas em conjuntos de calibração (22 am) e validação (10 am) através do algoritmo *kenston*. Os dados foram centrados na média e os modelos apresentaram erros de calibração (RMSEC) 1,58 e 0,98mg/L, e previsão (RMSEP) 1,41 e 0,53mg/L, para determinação do F e do Nt, respectivamente. O ajuste dos modelos apresentaram coeficientes de correlação de 0,7511 e 0,8017 para F e Nt, respectivamente. A elipse de confiança (Figura 2) foi empregada como um indicador de exatidão dos modelos.

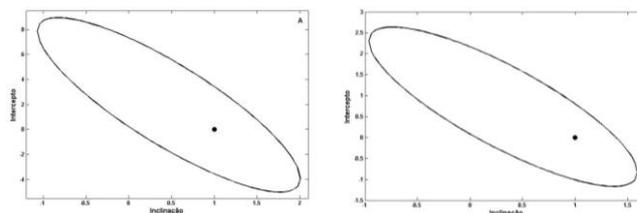


Figura 2. Elipse de confiança para os modelos na determinação do (A) Fósforo e (B) Nitrogênio total.

Observou-se que a região da elipse de confiança para o intercepto e a inclinação da regressão entre os valores de F e Nt previstos pelo modelo PLS e os valores de F e Nt determinados por colorimetria, contém o ponto ideal (1,0) para a inclinação e o intercepto, respectivamente. Isto mostra que as metodologias não apresentam diferença significativa com 95% de confiança.

Conclusões

Os resultados sugerem a possibilidade de utilização do modelo PLS, construído a partir de espectros UV-Vis, para determinação de fósforo e nitrogênio total em amostras de água de abastecimento urbano sendo uma alternativa ao método colorimétrico.

Agradecimentos: 

¹BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 1469, de 2000. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 29 dez. 2000.

²EATON, A. D.; FRANSON, M. A. H. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington: APHA, 2005. 1200 p.

³VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. J. Variable selection, outlier detection, and figures of merit estimation in a partial least-squares regression multivariate calibration model: a case study for the determination of quality parameters in the alcohol industry by near-infrared spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 55, n. 21, p. 8331-8338, 2007.



Monitoramento da eletrodegradação de atrazina e carbofurano em diamante dopado com boro utilizando UV-MCR-ALS

Thálisson S. Souza¹, Jussara V. Roque¹, Mariana N. Catrinck¹, Efraim L. Reis¹, Reinaldo F. Teófilo¹.

¹ Universidade Federal de Viçosa – Departamento de Química. CEP 36570-900 Viçosa, MG.

Palavras-chave: Carbofurano, Atrazina, Diamante dopado com boro (BDD), Eletrodegradação, MCR-ALS.

Introdução

Estima-se que o consumo anual de agrotóxicos no mundo seja de 1 a 2,5 milhões de toneladas¹. Dentre os diversos agrotóxicos empregados destaca-se o uso de atrazina e carbofurano. Estes agrotóxicos apresentam alta persistência em água devido à sua elevada estabilidade química. A degradação destes compostos em matrizes aquosas vem sendo relatada usando diferentes técnicas de tratamento. Dentre elas, os processos oxidativos avançados como a degradação com o diamante dopado com boro (BDD)².

Assim, o objetivo deste trabalho foi o monitoramento da eletrodegradação de misturas de atrazina e carbofurano em BDD utilizando espectroscopia no ultravioleta visível (UV/vis) e resolução de curva multivariada – quadrados mínimos alternantes (MCR-ALS).

Parte Experimental

Na tabela 1 estão apresentadas as misturas submetidas a eletrodegradação pelo anodo de BDD. Para tal, foi utilizada uma fonte de corrente contínua em um sistema em fluxo. A densidade de corrente aplicada foi de 30 mA.cm⁻² e a voltagem de trabalho variou de 7 a 9 mV.

Tabela 1 - Misturas de atrazina e carbofurano.

	Atrazina (ppm)	Carbofurano (ppm)
MixA	7	10
MixB	10	30
MixC	14	30

Para o monitoramento das eletrodegradações, utilizou-se um espectrofotômetro Ocean Optics (USB4000-UV-VIS) na faixa de 215 a 305 nm. Os espectros foram importados para o software *Matlab* e as matrizes das 3 misturas foram acopladas pelo procedimento de matriz aumentada. O número de fontes foi obtido pela decomposição dos valores singulares (SVD). O algoritmo SIMPLISMA foi utilizado para estimar os espectros iniciais para executar o MCR-ALS.

Resultados e Discussões

Foram obtidas 7 fontes espectrais. Os resultados da resolução dos perfis espectrais e da concentração das

espécies presentes na degradação das misturas estão apresentados na Figura 1.

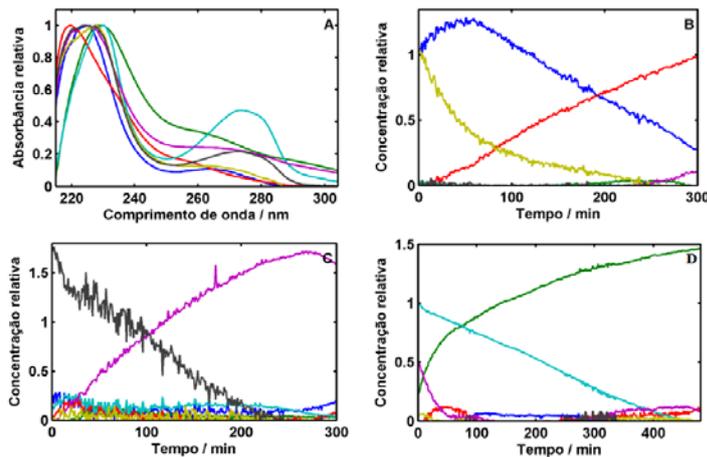


Figura 1 - Resolução MCR obtida para a degradação das misturas de atrazina e carbofurano. (A) Perfil Espectral. (B) Perfil de concentração da degradação MixA. (C) Perfil de concentração da degradação MixB. (D) Perfil de concentração da degradação MixC.

Pela figura acima, pode-se perceber o decaimento das fontes iniciais e a formação de uma fonte durante todo processo, além da formação e degradação de outras fontes durante o processo.

A comparação entre carbofurano e atrazina com as fontes resolvidas pelo MCR é mais complexa do que a comparação das degradações individuais, pois são formados intermediários que não são resolvidos pelo MCR-ALS. Embora seja uma análise complexa, é possível identificar entre as fontes resolvidas a atrazina e possivelmente o carbofurano. Além disso, é possível afirmar que o anodo de BDD foi capaz de reduzir consideravelmente os compostos alvo mesmo em misturas.

Conclusões

Dessa forma, o método UV-MCR-ALS mostrou-se útil e prático para o monitoramento de reações de degradação de misturas de atrazina e carbofurano.

Agradecimentos: à Capes, CNPq e Fapemig.

¹ GRUBE, A.; DONALDSON, D.; KIELY, T.; WU, L. **Pesticides industry sales and usage**. Washington: U. S. Environmental Protection Agency, 2011. 33 p.

² MELLITI, W.; ERRAMI, M.; SALGHI, R.; ZARROUK, A.; BAZZI, L.; ZARROK, H.; HAMMOUTI, B.; AL-DEYA, S. S.; FATTOUCH, S.; RABOUDI, F. Electrochemical treatment of aqueous wastes agricole containing oxamyl By BDD-anodic oxidation. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrade, v. 8, n. 9, p. 10921-10931, 2013.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Chemometric study of air pollution emitted by light-duty passenger vehicles in Brazil

João Elias Vidueira Ferreira¹, Jardel Pinto Barbosa².

¹Instituto federal do Pará, Tucuruí City, State of Para, Amazon, Brazil.

²State University of Amapá, Macapá City, State of Amapá, Amazon, Brazil.

Palavras-chave: gasoline, alcohol, air pollution, PCA, HCA.

Introdução

In this work measurement of emissions of NO_x (nitrogen oxides), CO (carbon monoxide), RCHO (compounds with carbonyl radical), NMHC (non-methane hydrocarbon) and CH₄ (methane) is analyzed with aid of multivariate statistics to see if there are differences/similarities involving cars produced in different time and powered by different fuels. Then two exploratory methods, principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA), were employed to find patterns associating air pollution to gasoline and alcohol when these products are used as fuel by motor vehicles.

Parte Experimental

The exploratory data analysis was performed employing PCA and HCA methods and comprised the pollutants emitted from gasoline and alcohol motor vehicles in Brazil during two decades: 1988 to 2008, whose emissions were reported by the Brazilian Ministry for Environment.

Resultados e Discussões

Figure 1. The scores plot of PC1-PC2.

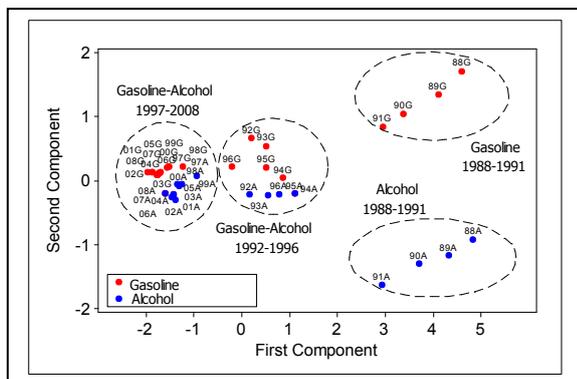
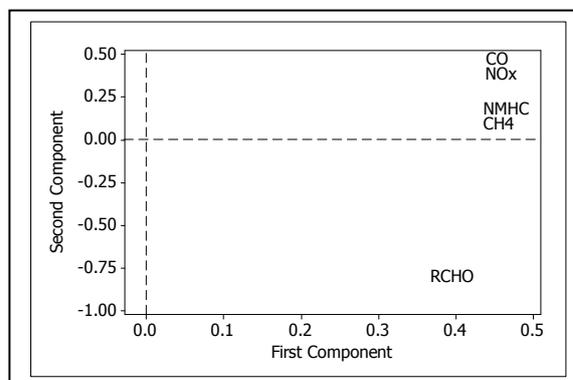


Figure 2. The loadings plot of PC1-PC2.



Regarding PC1, the loadings for NO_x (0.46), CO (0.46), RCHO (0.40), NMHC (0.47) and CH₄ (0.46) have the same magnitude, indicating they all contribute almost equally and their contribution is important due to their large positive coefficients.

Conclusões

PCA and HCA classified into four main categories the light-duty passenger vehicles produced in Brazil between 1988 and 2008 according to the type of fuel and the amount of NO_x, CO, RCHO, NMHC and CH₄ emitted as pollutants. The cars that polluted most were produced between 1988 and 1991 while those that polluted least were produced between 1997 and 2008. Before 1991, cars powered by gasoline polluted more than those run by alcohol but after this year this difference decreased and cars powered by alcohol polluted more.

¹BRAZIL. Brazilian Ministry for Environment. Secretary of Climate Changes and Environmental Quality. Department of Climate Changes. **Management of air quality**: first national report on atmospheric emissions from motor vehicles. Brasília, DF, 2011.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Análise de componentes independentes: aplicação em calibração pseudo-univariada na determinação de carbendazim

Géssica M. Ribeiro¹, Daniel A. Madivadua², Suzana M. M. Curti¹, Leonardo P. Pantean³, Paulo H. Marçõ¹, Patrícia Valderrama¹.

¹Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), C.P. 271, CEP 87301-899, Campo Mourão-PR.

² Universidade Eduardo Mondlane, Maputo, 10111985, Moçambique.

³ Faculdade Integrado, CEP 87300-970, Campo Mourão-PR.

Palavras-chave: ICA, calibração, carbendazim, resolução, pseudo-univariada.

Introdução

Análise de componentes independentes (ICA) promove a decomposição de sinais de uma mistura em componentes estatisticamente independentes (ICs), que são combinações lineares das variáveis originais correspondentes aos sinais de fontes independentes presentes nas misturas e os seus respectivos scores. A hipótese utilizada para a decomposição dos sinais é que estes vetores são estatisticamente independentes, em oposição a análise de componentes principais, que se baseia no cálculo de vetores ortogonais que maximizam a variância explicada a partir dos dados. Neste trabalho foi empregado ICA para calibração pseudo-univariada na determinação de carbendazim (CBZ) em suco de laranja.

Parte Experimental

O suco utilizado foi obtido a partir de laranjas de uma fonte segura (sem CBZ), que foi adicionado com CBZ na faixa de concentrações 0,5 a 2,0 mg/mL. Para as amostras foram coletados espectros UV-Vis empregando uma cubeta de quartzo de 1mm. ICA foi implementado utilizando o *Matlab* R2007b através do algoritmo JADE (*Joint Approximate Diagonalization of Eigenmatrices*).¹

Resultados e Discussões

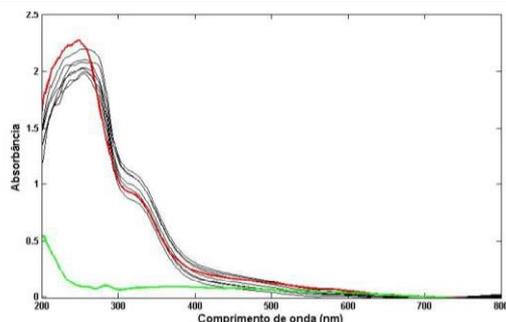


Figura 1. Espectros UV-Vis. (—) amostras; (---) suco de laranja; (· · ·) solução aquosa de CBZ 10µg/mL.

No primeiro caso, os scores do ICA foram plotados contra as concentrações de CBZ em um modelo de calibração pseudo-univariada com coeficiente de correlação de 0,9936 (Figura 2A). Utilizando este modelo, a determinação das concentrações de CBZ, em duas amostras independentes, mostrou erro absoluto de 0,1 mg/mL. No segundo caso, o ICA foi usado para executar um método de adição padrão de primeira ordem (Figura 2B). Nesta aplicação, foram utilizadas quatro amostras (a primeira amostra foi considerada uma amostra original mais três adições padrão). A curva analítica de adição padrão foi construída traçando os scores do ICA contra as concentrações de CBZ. O resultado foi um coeficiente de correlação de 0,9884 e concentração de CBZ 0,32 mg/mL, uma razoável concordância com o valor esperado (0,5 mg/mL).

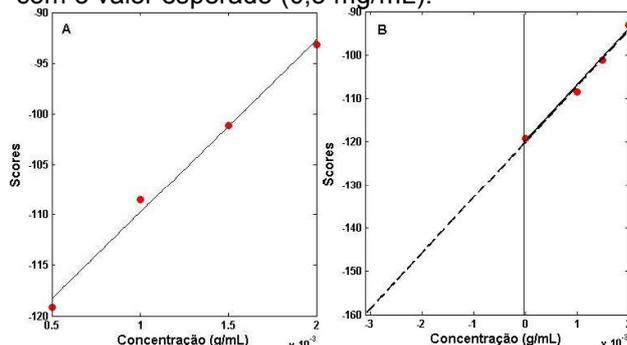


Figura 2. Curvas de calibração pseudo-univariada.

Conclusões

A combinação de UV-Vis e ICA torna possível a quantificação de CBZ em matrizes com interferentes desconhecidos. Portanto, em ambos os exemplos, o ICA pode proporcionar a vantagem segunda ordem com os dados de primeira ordem.

¹RUTLEDGE, D. N.; BOUVERESSE, D. J. –R. Independent components analysis with JADE algorithm. *Trends in Analytical Chemistry*, Philadelphia, v. 50, p. 22-32, 2013.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Uso de Espectroscopia de Imagem NIR e PLS para detecção e quantificação de adulterantes em leite em pó

Débora A. P. Forchetti^{1*}, Ronei J. Poppi¹

¹LAQQA – UNICAMP

*debora.forchetti@iqm.unicamp.br

Palavras-chave: Leite em pó, adulteração, Espectroscopia de Imagem NIR.

Introdução

O leite é um dos produtos mais adulterados no mundo pela simplicidade do ato e porque, normalmente, os componentes substituídos não alteram as propriedades sensoriais. As constantes adulterações no leite em pó também comprometem a qualidade do produto no que diz respeito à retirada de componentes nutricionais para inserção de outros similares de menor ou nenhum valor nutricional garantindo-se as medidas/pesos. Os maiores adulterantes utilizados no leite em pó são soro de leite, amido, sacarose e ureia.

Frente às análises de controle de qualidade de alimentos, a espectroscopia de imagem NIR fornece resultados da distribuição dos componentes na superfície e partes internas das amostras em tempo reduzido, com pouco ou nenhum preparo de amostra, além de evitar riscos de contaminação externa. Utilizando o método PLS estabelece-se uma relação quantitativa entre as informações instrumentais e as propriedades químicas de interesse nas amostras.

Parte Experimental

Inicialmente as amostras de leite em pó foram contaminadas, separadamente, com sacarose, soro de leite em pó, amido e ureia, na faixa de concentração de 0,02 a 30% (m/m). Posteriormente, foi realizado um planejamento, através do algoritmo Optimal (Custom) Design, para misturas quaternárias (Leite em pó mais 3 adulterantes). As misturas foram homogeneizadas em vórtex e para cada uma delas foi confeccionada uma pastilha para obter uma superfície mais regular.

As análises das superfícies de leite em pó foram realizadas através do Equipamento Spotlight 400N FT-NIR Imaging System da Perkin-Elmer. As pastilhas foram colocadas sobre um suporte para microscopia e posteriormente esse foi acomodado sobre o posicionador. Com o *joystick*, ajustou-se o foco e a área a ser analisada. As condições estabelecidas para as análises foram de 32

varreduras analisando individualmente *pixels* de 25 μm^2 e uma área de 4 mm^2 na faixa de 4.000 a 10.000 cm^{-1} .

Os dados obtidos foram submetidos a tratamento quimiométrico PLS, tendo sido utilizado o programa computacional *Matlab*® 2009.

Resultados e Discussões

Na figura 1, seguem os mapas químicos de uma mistura de leite em pó adulterado com sacarose, soro de leite em pó e ureia, respectivamente, nas concentrações de 6 %, 2 % e 2 %.

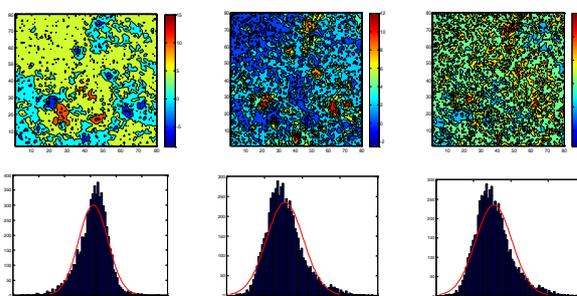


Figura 1. Mapas químicos e histogramas dos componentes: sacarose, soro de leite em pó e ureia, respectivamente.

Conclusões

Entre as principais vantagens da técnica pode-se citar o curto tempo de análise, facilidade operacional, a preservação da amostra e a capacidade de detectar e quantificar menores porções do analito quando se comparado à técnica pontual. Nos testes realizados com misturas de 3 adulterantes no leite em pó, foi possível detectar e quantificar cada um dos deles pelo método PLS.

Agradecimentos: ao CNPq pelo apoio financeiro. À Gemacom Tech Indústria e Comércio Ltda.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Uso da PCA na avaliação físico-mecânicas de couros de ovinos

Ariane M. Neiva^{1,2*}, Carlos E. M. Braz^{1,2}, Manuel A. C. Jacinto², Edenir R. Pereira Filho¹, Ana R. A. Nogueira². *Arianeneiva@hotmail.com

¹Grupo de Análise Instrumental Aplicada, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP

²Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos, SP.

Palavras-Chave: couro, ovino, ensaios físico-mecânicos, análise de componentes principais.

Introdução

O Brasil é um dos maiores produtores e exportadores mundial de couro de ovinos¹. Além da expressiva exportação de peles, o País conta ainda com o mercado interno, que absorve 70% da produção². Para ser comercializado, o couro deve atender uma série de requisitos que garantam sua qualidade, o que agrega maior valor de mercado³. Além das características, como raça, idade e sexo do animal, a qualidade do couro é determinada por processos químicos e mecânicos⁴. Os ensaios físico-mecânicos fornecem informações sobre resistência mecânica e aspectos químicos das peles após o curtimento. A localização e a posição de retirada dos corpos-de-prova para realização desses testes deve ser padronizada, pois pode interferir nos resultados⁴. Dessa forma, o conhecimento de possíveis interferências relacionadas aos procedimentos de coleta de dados é importante e foi avaliada neste trabalho.

Parte Experimental

68 peles de caprinos dos grupos genéticos ½ Suffolk + ½ Santa Inês, ½ Dorper + ½ Santa Inês e Santa inês foram curtidas com sulfato de cromo em um fulão de inox seguindo a metodologia⁵. Após o curtimento foram retirados os corpos de prova com navalhas em uma prensa hidráulica conforme norma ABNT NBR 11035:2005, para a realização dos ensaios de tração e rasgamento (ABNT NBR ISO 3376:2014 e ABNT NBR ISO 3377-2:2014), sendo 3 na direção longitudinal (L) e 3 na direção transversal (T) em relação ao eixo céfalo-caudal. Posteriormente foram medidas as espessuras dos corpos-de-prova com auxílio de um espessímetro (ABNT NBR ISO 2589:2014) e foram climatizados por 48 horas à 23 ± 2 °C e umidade relativa de 50 ± 5 % (ABNT NBR 10455: 2014). Realizaram-se os ensaios físico-mecânicos utilizando um dinamômetro (Maqtest). A matriz de dados dispõe de 408 linhas (amostras) 5 colunas com as variáveis força (N), resistência (Nmm⁻²) e alongamento (%) na tração, força (N) no

rasgamento e o peso do animal vivo (kg). Uma análise por componentes principais (PCA) foi calculada utilizando o Piroutte (Infometrix, versão 4.2), os dados foram autoescalados obtendo o gráfico de scores e loadings.

Resultados e Discussões

Aplicando PCA nos dados verificou-se que as classes (local e data de abate, grupo genético e sexo) não influenciaram nas variáveis (idade, peso do animal, espessura, força e resistência da tração e alongamento, espessura e força do rasgamento), pois os dados confrontados no gráfico de scores ficaram completamente sobrepostos para cada caso. Apenas a direção dos corpos de prova L e T interferiram nos testes de tração e rasgamento, como mencionado por Costa,1998. Avaliando os gráficos de scores pode ser observada uma separação em relação às direções L e T. No gráfico de loadings foi observada correlação entre a força no rasgamento, resistência e força da tração enquanto o alongamento é inversamente proporcional ao peso do animal.

Conclusões

A utilização da PCA para verificar o comportamento das classes avaliadas em relação aos testes físicos mostrou-se uma ferramenta exatamente quais parâmetros podem influenciar as medidas físicas realizadas para a determinação da qualidade do couro. Constatou-se que apenas as direções dos corpos de prova podem interferir nos testes de qualidade dos 68 couros estudados.

Os autores agradecem à Capes e à Embrapa.

¹FURLANETTO, E. L. Mercados nacional e internacional de peles de caprinos e ovinos, uma oportunidade de mercado. **Tecnologia e Ciência Agropecuária**, João Pessoa, PB, v. 2, n. 2, p. 57-63, 2008.

²CAMPOS, S. H. Indústria de couros no Brasil: desempenho superior - ao da indústria calçadista em 2006. **Indicadores Econômicos FEE**, Porto Alegre, RS, v. 34, n. 2, p. 37-46, 2006.

³COSTA, R. G.; PIMENTA FILHO, E. C.; SILVA, A. F. R.; JACINTO, M. C. A. R. Efeito da idade do animal na qualidade do couro de caprinos criados em regime semi-extensivo. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, MG, v. 27, n. 2, p. 355-358, 1998.

⁴JACINTO, M. A. C.; LEITE, E. R.; REIS, F. A.; CARVALHO, R. S. **Industrialização e mercado das peles caprina e ovina**. Sobral, CE: Embrapa Caprinos, 2007.

⁵JACINTO, M. A. C.; SILVA SOBRINHO, A. G.; COSTA, R. G. Características anatômico-estruturais da pele de ovinos (*Ovis aries* L.) lanados e deslanados, relacionadas com o aspecto físico-mecânico do couro. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, MG, v. 33, n. 4, p. 1001-1008, 2004.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



MCR-ALS e espectroscopia SERS no estudo da adsorção do par adenina-timina sobre nanopartículas de ouro

Mónica B. Mamián-López, Márcia L. A. Temperini, Paola Corio¹.

¹Laboratório de Espectroscopia Molecular- Instituto de Química-Universidade de São Paulo

Palavras-Chave: MCR-ALS, SERS, adenina, timina.

Introdução

As bases nitrogenadas do DNA, adenina, guanina, citosina e timina apresentam uma forte interação com nanopartículas de ouro (AuNPs), sendo possível sua detecção por espectroscopia SERS. Tem sido reportado que a timina apresenta a mais fraca interação com AuNPs¹ e nossos resultados mostram que seu limite de detecção (LD) é aproximadamente três ordens de grandeza maior do que para as outras bases. Porém, a presença de adenina, sua base complementar na estrutura do DNA, gera um efeito de intensificação do sinal, que permite aumentar drasticamente sua detectabilidade. O método de resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes (MCR-ALS), que decompõe um conjunto de espectros **D**, seguindo a equação

$$\mathbf{D} = \mathbf{C}\mathbf{S}^T + \mathbf{E},$$

permite estudar este efeito de intensificação através dos perfis dos fatores contribuintes, **S^T** e, ao mesmo tempo possibilita sua determinação quantitativa utilizando os escores calculados em **C**.

Parte Experimental

Foram preparadas AuNPs por redução de HAuCl₄ com citrato de sódio, seguindo o método de Lee-Miesel. As bases timina e adenina foram misturadas em solução aquosa previamente à adição das AuNP's. Foi utilizado um espectrômetro Raman *Renishaw InVia* confocal com radiação laser em 785 nm. O processamento dos dados foi realizado utilizando o MCR-ALS *toolbox* V.2.0² em ambiente Matlab. Os algoritmos SVD e SIMPLISMA foram aplicados para determinar o número de fatores e os perfis da estimativa inicial para o MCR.

¹ JAUMOT, J.; DE JUAN, A.; TAULER, R. MCR-ALS GUI 2.0: new features and applications. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Philadelphia, v. 140, p. 1-12, 2015.

² BORSE, S.; JOSHI, A.; KHAN, A. Enhanced in vitro cytotoxicity and cellular uptake of DNA bases functionalized gold nanoparticles in HeLa cell lines. *RSC Advances*, London, v. 5, p. 13402-13410, 2015.

Resultados e Discussões

Apesar da adenina estar presente em concentração constante, é observado que suas bandas características são também intensificadas com o aumento da concentração da timina, sugerindo a formação de um produto da interação adenina-timina. Os fatores calculados pelo MCR-ALS evidenciam essa interação, assim como a predominância do sinal da adenina sobre a timina. Nenhum dos fatores em **S^T** mostrou a timina como um contribuinte independente nos espectros das misturas. Além disso, os valores gerados em **C** permitiram a quantificação da timina, verificando-se que a ação da adenina diminuiu o LD de 10⁻² para 10⁻⁴ mol L⁻¹.

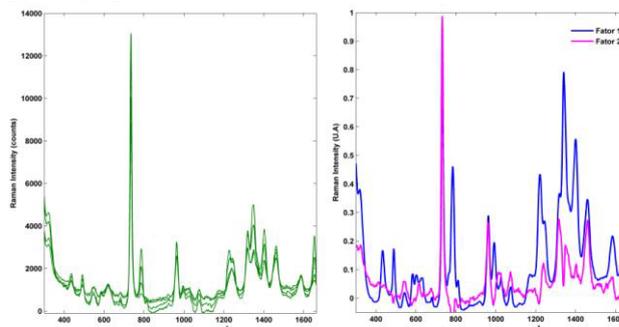


Figura 1. Espectros SERS de misturas de adenina-timina (esquerda) e perfis calculados pelo MCR-ALS em **S^T** (direita).

Conclusões

A baixa detectabilidade da timina por espectroscopia SERS pode ser modificada até em duas ordens de grandeza pela adição da adenina, seu par complementar no DNA. O método MCR-ALS evidenciou a formação de um produto com alta afinidade pelas AuNPs, cuja intensidade varia linearmente com a concentração da timina, permitindo sua quantificação.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Desenvolvimento de modelos de calibração multivariada para a determinação de gordura total em amostras de carne bovina.

Jonas da S. Sousa^{1,2}, Gilberto B. de Souza^{1,2}, Ana Rita de A. Nogueira^{1,2}

¹ Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos–SP;

² Grupo de Análise Instrumental Aplicada, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, jss4891@hotmail.com, gilberto.souza@embrapa.br, ana.nogueira@embrapa.br

Palavras-Chave: PCA, RPLS, Calibração Multivariada, Carne Bovina, Ácidos Graxos.

Introdução

O emprego da espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) integrando o processo de controle de qualidade de muitos alimentos e materiais já é conhecido. A NIRS é uma técnica analítica baseada na obtenção de dados de absorção molecular, dos quais é possível a construção de modelos de calibração. Vários parâmetros estimam a eficiência no desenvolvimento de modelos de calibração multivariada. Dentre os parâmetros de maior relevância, podem ser citados o SEC (Square Error Calibration), o SEP (Square Error Prediction), o PRESS (Prediction Residual Error Sum Square) e o coeficiente de correlação (r), além do número de variáveis latentes (fatores), comprimentos de ondas e transformações dos dados, de forma secundária. O objetivo desse trabalho foi desenvolver modelos de calibração multivariada para determinação de gordura total em carne bovina.

Parte Experimental

A construção dos modelos foi baseada na norma ASTM E1655-05, referente aos procedimentos para o desenvolvimento de modelos de calibração multivariada em PLS. As 127 amostras de carne foram liofilizadas, moídas, armazenadas em embalagens plásticas a vácuo e acondicionadas em congelador a -18C° . No momento da análise as amostras foram mantidas à temperatura ambiente e reproduzidas no modo de reflectância difusa em triplicata. Para confecção dos modelos os dados foram transformados, sendo os espectros centrados na média, enquanto que os dados de referência escalados pela variância. Estabeleceu-se a região espectral (4000 - 4960, 5160 - 9000) com base nos coeficientes de regressão. A inferência acerca dos modelos se deu na observância do SEP, do número de variáveis latentes, nos diferentes tratamentos e na região espectral.

Resultados e Discussões

Tabela 1. Parâmetros dos modelos avaliados.

Amostra	Tratamentos	SEC	SEP	r
Gordura Total (%)	ST	0,4413	0,4499	0,8561
	1D	0,3665	0,3599	0,9392
	SNV	0,4491	0,4511	0,9069
	1D_SNV	0,3636	0,3593	0,9400
	ALI 1D_SNV	0,3701	0,3653	0,9409

ST (sem tratamento), 1D (1ª derivada), SNV (normalização) e ALI (alissamento); o número de variáveis latentes (2) foi igual nos diferentes modelos.

Os resultados de SEC e SEP foram próximos, garantindo baixos resíduos gerados pelos modelos. O valor de coeficiente de correlação (Tabela 1) foi compatível ao relatado por Mourot et al. (2015)¹. A região do espectro foi selecionada com base na exclusão de ruídos e de sinal de água e na complexidade da amostra.

Conclusões

Todos os parâmetros estudados foram essenciais no entendimento ao desenvolvimento dos modelos de calibração multivariada. O modelo empregando primeira derivada e normalização foi validado e mostrou-se adequado para ser empregado na determinação do teor de gordura em amostras de carne de bovina.

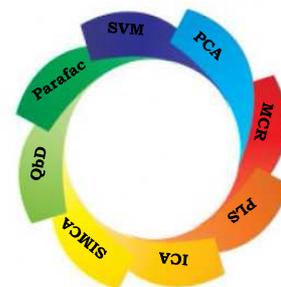
Agradecimentos:

CNPq e Embrapa

¹ MOUROT, B. P.; GRUFFAT, D.; DURAND, D.; CHESNEAU, G.; MAIRESSE, ANDUEZA, D. Breeds and muscle types modulate performance of near-infrared reflectance spectroscopy to predict the fatty acid composition of bovine meat. *Meat Science*, Philadelphia, v. 99, p. 104-112, 2015.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Perfil de Polifenóis Bioativos de Vinhos Tintos da Campanha Gaúcha

Letícia F. Silva^{1,2}, Celito C. Guerra¹, Fabio R. Cavalcanti³, Ana M. Bergold²

¹Lab. Cromatografia e Espectrometria de Massas (LACEM), Embrapa Uva e Vinho. Bento Gonçalves, RS, Brasil. ²Lab. Química Farmacêutica, Fac. Farmácia, UFRGS. Porto Alegre, RS, Brasil. ³Lab. II Fitopatologia, Embrapa Uva e Vinho. Bento Gonçalves, RS, Brasil.

Palavras-chave: vinhos tintos, “Campanha Gaúcha”, polifenóis bioativos, HPLC-DAD, dendrograma.

Introdução

A região da Campanha Gaúcha (CG - Brasil) vem se destacando na produção de uvas e vinhos finos e está em processo de Indicação Geográfica. O teor de polifenóis bioativos (PB) pode auxiliar na caracterização e classificação dos produtos quanto ao seu potencial nutracêutico.

O objetivo deste trabalho é classificar vinhos da CG quanto ao teor de cinco PB (resveratrol, miricetina, quercetina, quemperferol e viniferina).

Parte Experimental

Amostras de vinhos tintos finos, com uvas da CG: 23 comerciais “C” e 13 experimentais “E”;

Vinificação experimental: processo padronizado;

Método para PB: injeção direta em HPLC-DAD¹;

Dendrograma: *R-project*, distância Euclidiana.

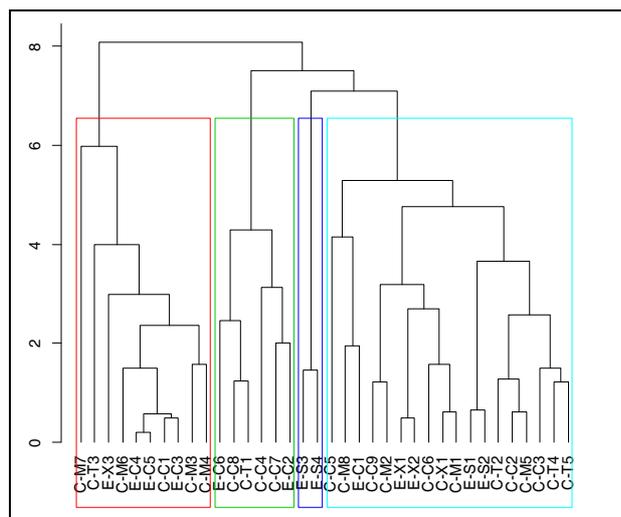


Figura 1. Dendrograma do teor de polifenóis em vinhos comerciais e experimentais.

Resultados e Discussões

O dendrograma (Fig. 1) classificou as amostras em 4 grupos. Os vinhos C. Sauvignon “C” (Cabernet Sauvignon “C-C1 a C-C9”, Malbec “C-X1”, Merlot “C-M1 a C-M8” e Tannat “C-T5”) e “E” (C. Sauvignon “E-C1 a E-C6”, Malbec E-X1 a E-X3” e Syrah “E-S1 a E-S4”) prevaleceram em grupos específicos. A maioria das amostras de Malbec também foi classificada no mesmo grupo. As amostras “C” de Merlot e Tannat ficaram distribuídas em grupos diferentes. Os vinhos “E” de Syrah foram divididos em dois grupos, apresentando semelhança quanto às respectivas origens.

De forma geral, as amostras de vinhos “C” não apresentaram similaridade entre si, o que pode ser justificado pelas tecnologias específicas de cada vinícola. Já os vinhos “E” possuem um padrão mais definido, com um maior agrupamento de amostras de mesmas variedades e origens.

Conclusões

Os vinhos finos tintos “E” da CG apresentaram maior grau de similaridade quanto ao perfil polifenólico do que os vinhos “C” da mesma região. O método proposto poderá ser útil para a caracterização e classificação de vinhos da CG, principalmente mediante avaliação de vinhos experimentais.

Agradecimentos: PPGCF-UFRGS, LACEM e Embrapa Uva e Vinho.

¹SILVA, L. F.; GUERRA, C. C.; CAVALCANTI, F. R.; BERGOLD, A. M. Nutraceutical evaluation of red wines from ‘Campanha Gaúcha’ by a feasible HPLC-DAD method for bioactive polyphenols. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE CROMATOLOGIA Y TECNICAS AFINES-COLACRO, 15., 2014, Cartagena de Indias, Colombia. Anais... Bogotá: Sociedad Colombiana de Ciencias Químicas, 2014.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Monitorando transições no estado sólido em dispersões sólidas utilizando espectroscopia de imagem no IR e MCR-ALS

Guilherme L. Alexandrino¹, José Manuel Amigo², Anders Friderichsen³ e Ronei. J. Poppi¹

¹ Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 13084-971 Campinas – SP, Brasil.

² Department of Food, University of Copenhagen, Rolighedsvej 30, DK-1958 Frederiksberg C., Dinamarca.

³ Novo Nordisk A/S, Novo Nordisk Park, DK-2760 Måløv, Dinamarca.

Palavras-Chave: indometacina, nifedipina, PVP, espectroscopia de imagem, FT-IR, MCR-ALS.

Introdução

Dispersões sólidas farmacêuticas amorfas em polímeros biocompatíveis é uma estratégia já estabelecida em tecnologia farmacêutica para melhorar a biodisponibilidade de fármacos cristalinos pouco solúveis. No entanto, fármacos amorfos tendem a se converter para seus respectivos análogos cristalinos (mais estáveis termodinamicamente), no entanto, dotados de distintas propriedades físico-químicas e farmacológicas[1]. Indometacina (IMC) e nifedipina (NIF) são fármacos anti-inflamatório conhecidos, reportados por possuírem dois polimorfos cada (α -IMC, β -IMC; α -NIF, β -NIF), além das respectivas formas amorfas: a-IMC e a-NIF.

A espectroscopia de imagem é uma técnica analítica já estabelecida na área farmacêutica. Neste trabalho, esta técnica foi acoplada ao infravermelho médio (IR) para a resolução de todas as espécies químicas envolvidas nas transformações amorfo-cristalinas em dispersões sólidas do tipo IMC/NIF-PVP.

Parte Experimental

Dispersões sólidas amorfas contendo IMC ou NIF em PVP foram preparadas por *spray-drying* conforme [2], nas seguintes proporções fármaco/PVP: 1/0, 0,95/0,05 e 0,9/0,1. As amostras foram condicionadas a $T = 40^\circ\text{C}$ e umidade relativa 89%, por 24h. Durante esse período, dados espectroscopia de imagem no IR (modo reflectância difusa, $713\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, resolução 8 cm^{-1} , tamanho de pixel $25\text{ }\mu\text{m}$) foram obtidos em séries de tempo (0, 3, 6, 9 e 24 h) da mesma superfície ($1500 \times 1500\text{ }\mu\text{m}^2$) das amostras. Os espectros foram convertidos para $\log(1/R)$ e pré-processados utilizando WLS e SNV, em ambiente Matlab.

¹ GUO, Y.; SHALAEV, E.; SMITH, S. Physical stability of pharmaceutical formulations: solid-state characterization of amorphous dispersions. *Trends in Analytical Chemistry*, Philadelphia, v. 49, p. 137-144, 2013.

Resultados e Discussões

• Determinando o número de componentes

O número de componentes nos dados de espectroscopia de imagem em série foi obtido utilizando PCA e Análise de Fatores Evolucionários, no qual 3 componentes foram obtidos nos dados referentes às transições amorfo-cristalina em ambos os fármacos. O algoritmo MCR-ALS foi executado utilizando 3 componentes e as restrições de não-negatividade em \mathbf{C} e \mathbf{S}^T e o balanço de massa, com estimativas iniciais de \mathbf{S}^T obtidos com o SIMPLISMA.

• Resolução das formas de IMC e NIF nas dispersões sólidas com o MCR-ALS

As formas polimorfas e amorfa dos fármacos IMC e NIF foram resolvidas com sucesso nos dados de espectroscopia de imagem em série das dispersões sólidas. Os espectros puros das formas amorfa e polimorfas dos fármacos obtidos são coerentes com os espectros de referência, assim como as transformações no estado sólido (amorfo-cristalina e interconversão polimórfica) dos fármacos nos pixels em função do tempo.

As conversões do IMC amorfo para as formas cristalinas ocorreram em função do teor de PVP nas formulações, em que o aumento da [PVP] favorece a conversão direta para o polimorfo mais estável (β -IMC). No caso da NIF, tanto as transições amorfo-cristalina como a interconversão polimórfica β -NIF \rightarrow α -NIF (mais estável) foram resolvidas na formulação de maior teor de PVP.

Conclusões

Transições no estado sólido em fármacos foram monitoradas com sucesso através da junção da espectroscopia de imagem no IR com a quimiometria (MCR-ALS).

² UEDA, H; IDA, Y; KADOTA, K; TOZUKA, Y. Raman mapping for kinetic analysis of crystallization of amorphous drug based on distribution images. *International Journal of Pharmaceutics*, Philadelphia, v. 462, p. 115-122, 2014.



Comparação entre os métodos UV-MCR-ALS e HPLC-DAD para monitoramento da eletrodegradação de carbofurano com diamante dopado com boro

Thálisson S. Souza¹, Mariana N. Catrinck¹, Jussara V. Roque¹, Efraim L. Reis¹, Reinaldo F. Teófilo^{1*}.
* rteofilo@gmail.com

¹ Universidade Federal de Viçosa – Departamento de Química. CEP 36570-900 Viçosa – MG.

Palavras-chave: Carbofurano, Diamante dopado com boro (BDD), Eletrodegradação, MCR-ALS, HPLC-DAD.

Introdução

O carbofurano é um carbamato de amplo espectro com atividade acaricida, inseticida e nematocida. Este agrotóxico apresenta alta persistência em água devido à sua estabilidade química. Dessa forma, estudos de sua degradação em matrizes aquosas são necessários¹. Dentre eles, os processos oxidativos avançados (AOPs), como a degradação com o diamante dopado com boro (BDD) têm trazido resultados satisfatórios. Nestes processos, o BDD apresenta alta eficiência devido a sua ampla janela de potencial, estabilidade à corrosão e superfície inerte².

O monitoramento da degradação de compostos por AOPs é, na maioria das vezes, realizado por técnicas cromatográficas³. Porém, devido à morosidade e custo desta técnica, o método empregando espectroscopia na região do ultravioleta (UV) com resolução de curva multivariada com quadrados mínimos alternados (MCR-ALS) é uma alternativa.

Assim, o objetivo deste trabalho foi comparar o método UV-MCR-ALS com a cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo diodos (HPLC-DAD).

Parte Experimental

Soluções de carbofurano foram submetidas à eletrodegradação utilizando o anodo de BDD em um sistema em fluxo. A densidade de corrente aplicada foi de 30 mA cm⁻².

Para o monitoramento das eletrodegradações, utilizou-se um espectrofotômetro Ocean Optics (USB4000-UV-VIS) na faixa de 215 a 305 nm. Os dados foram importados, em tempo real, para o software Matlab onde os cálculos foram realizados. O número de fontes foi encontrado empregando a decomposição dos valores singulares (SVD). O algoritmo SIMPLISMA foi utilizado para estimar os espectros iniciais para executar o MCR-ALS. As análises cromatográficas foram realizadas em alíquotas coletadas durante a degradação nos tempos 0, 100, 150, 200, 250 e 300 min.

Resultados e Discussões

Foram encontradas quatro fontes espectrais por UV-MCR-ALS. Por HPLC-DAD o número de picos variou entre três e oito.

A Figura 1 apresenta a comparação dos perfis espectrais e de concentração do carbofurano obtidos pelos dois métodos.

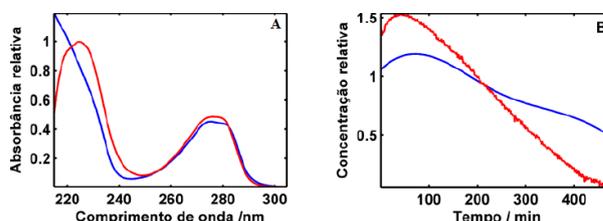


Figura 1 - Comparação do perfil espectral e de concentração dos compostos resolvidos pelo MCR-ALS (linha vermelha) e compostos presentes nas alíquotas identificadas pelo HPLC (linha azul). (A) Perfil espectral e (B) perfil de concentração do carbofurano no início da degradação.

Percebe-se que os perfis espectrais e de concentração do carbofurano obtidas via HPLC e por resolução MCR-ALS são semelhantes. Este resultado indica que o método UV-MCR-ALS pode ser empregado para monitoramento do carbofurano durante sua eletrodegradação com BDD. Subprodutos também foram identificados via MCR-ALS, porém, devido à alta sobreposição espectral, ocorreu deficiência de posto e o número de fontes encontrado via MCR-ALS foi menor que aquele encontrado via HPLC-DAD.

Conclusões

O método UV-MCR-ALS mostrou-se simples, rápido, seletivo e eficiente para o monitoramento da degradação de carbofurano e dessa forma pode substituir o HPLC-DAD.

Agradecimentos à Capes, CNPq e Fapemig.

¹TIEN, C. J.; LIN, M. C.; CHIU, W. H.; CHEN, C. S. Biodegradation of by natural river biofilms in different seasons and their effects on Pollution, carbamate pesticides biofilm community structure. *Environmental Philadelphia*, v. 179, p. 95-104, 2013.

²OTURAN, M. A.; BRILLAS, E. Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for environmental applications. *Portugaliae Electrochimica Acta*, Lisboa, v. 25, p. 1-18, 2007.

³MellMELLITI, W.; ERRAMI, M.; SALGHI, R.; ZARROUK, A.; BAZZI, L.; ZARROK, H.; HAMMOUTI, B.; AL-DEYA, S. S.; FATTOUCH, S.; RABOUDI, F. Electrochemical Treatment of Aqueous Wastes agricole containing oxamyl By BDD-anodic oxidation. *International Journal of Electrochemical Science*, Belgrade, v. 8, n. 9, p. 10921-10931, 2013.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Modelo de baixo custo para a diferenciação de tintas de canetas esferográficas utilizando imagens digitais e classificação não supervisionada

Victoria S. Amador* (PG), Evandro Piccin (PQ), Marcelo M. Sena (PQ)

Departamento de Química, ICEx, UFMG, Av. Antônio Carlos 6627, 31270-901, Belo Horizonte/MG, Brasil.

Palavras-chave: caneta esferográfica azul, PCA, análise forense, documentoscopia.

Introdução

A análise de documentos em química forense é de grande relevância em casos de suspeita de inserções falsificadas. Nesse sentido, a análise química das tintas usadas permite avaliar possíveis modificações em assinaturas, valores ou datas, estimando se no documento foram usadas diferentes tintas. Para isto, as técnicas mais usadas são espectrometria de massas, espectroscopia no infravermelho e no UV/vis¹, que demandam a utilização de instrumentos caros e sofisticados.

Levando em conta que a preservação da amostra é de fundamental importância em análises forenses, o objetivo desse trabalho é a construção de um modelo quimiométrico rápido, não destrutivo e de baixo custo para diferenciação de tintas de canetas esferográficas azuis, como primeiro passo para a avaliação de adulterações em documentos. Isso foi feito através da decomposição de imagens digitais, adquiridas com um simples escâner, de documentos escritos com tintas de canetas esferográficas das marcas mais comuns no mercado brasileiro.

Parte Experimental

Para a realização do trabalho, foram usadas oito amostras de canetas esferográficas azuis: duas canetas Bic, duas Paper Mate, uma Faber Castell, uma Bic Diamante, uma Compactor 07, e uma amostra de marca desconhecida X. As amostras foram usadas para escrever em folhas brancas A4 e, em seguida, os documentos obtidos foram escaneados por um aparelho CanoScan LiDE 110 (Tokyo, Japão). A intensidade das cores das imagens foi ajustada com a finalidade de homogeneizar a tonalidade do fundo do papel, diminuindo interferências. As imagens foram convertidas para o formato RGB separadas usando modelos de classificação não supervisionada: Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA).

Resultados e Discussões

Os escores do modelo PCA são mostrados na Fig. 1 e os agrupamentos HCA na Fig. 2. No modelo PCA,

a PC1 modelou as canetas Paper Mate e Bic em detrimento das Faber Castell, Bic Diamante e X. PC2 separou Bic Diamante das demais e PC3 (9,5%, não mostrada) modelou as Paper Mate e a amostra X.

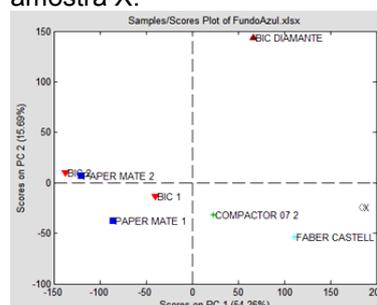


Figura 1. Parâmetros obtidos para o modelo PCA.

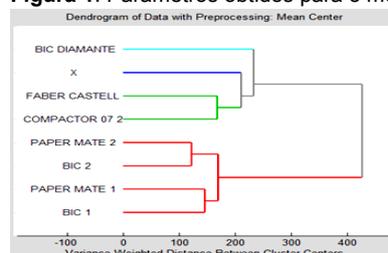


Figura 2. Agrupamento obtido por HCA.

Conclusões

O modelo se mostrou eficiente, pois amostras da mesma marca foram classificadas próximas e de marcas diferentes foram separadas. Em trabalhos anteriores usando espectrometria de massas², as marcas Compactor 07 e Faber Castell apresentam composição similar, o que também foi concluído neste trabalho. A amostra X é proveniente de uma caneta distribuída em um evento, sem identificação de marca. Esta foi modelada mais próxima da Faber Castell, o que pode indicar que ela tem a mesma composição dessa marca ou alguma outra característica predominante em comum.

¹ CALCERRADA, M.; RUIZ, C. G. Analysis of questioned documents: a review, *Analytica Chimica Acta*, Philadelphia, v. 853, p. 143-166, 2014.

² FERREIRA, P. S.; SILVA, D. F. A.; AUGUSTI, R.; PICCIN, E. Forensic analysis of ballpoint pen inks using paper spray mass spectrometry. *Analyst*, Cambridge, v. 140, p. 811-819, 2015.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Isolation of signals from the same spin system in crude extract based on PLS/PCA loadings values

Rafael Teixeira Freire¹; Arthur S. Edison³; Ian. Castro-Gamboa² ¹*Nucleus of Bioassays, Biosynthesis and Ecophysiology of Natural Products – NuBBE, São Paulo State University – UNESP – Chemistry Institute, Department of Organic Chemistry, Araraquara – São Paulo – Brazil.*

³*University of Florida-Department of Biochemistry and Molecular Biology, Gainesville-Florida-United States*

Keywords: *Metabolomics, Dereplication, NMR, PCA, PLS*

Introdução

One of the goals of metabolomics is to study the fluctuation on chemical composition from biological systems, in response to various factors such as genetics, age, pathology, development, environment and stress¹. NMR has some unique characteristics. It is a universal detector for all molecules containing NMR-active nuclei, it has a very high reproducibility for its based on the physical characteristics of compounds that can provide a detailed analysis on biomolecular composition very quickly, with a relatively simple sample preparation and, for all hydrogen-bearing molecules. Dereplication is the rapid identification of known compounds in a mixture and it is crucial to fast discovery of novel natural products. Determining the elemental composition of compounds in mixtures is becoming easier with advances in analytical equipment and better compound databases¹

Parte Experimental

Classical metabolomics approach using the PLS-DA on a Proton NMR analyses from six species of endophytes isolated from *Senna spectabilis*, a common tree found in Brazil that one of their metabolites are in clinical phase II for Alzheimer as a inhibitory of acetyl cholinesterase

Resultados e Discussões

The objective of this work was to create new computational dereplication methods based on the loadings information from statistical analyses, such as PCA and PLS, performed on of natural products, in order to identify and separate mathematically the ¹H-NMR peaks from the same spin system presented in a mixture. The results shown that with this new method, it was possible to isolate peaks from the same substance in crude extracts. These peaks were confirmed by TOCSY NMR and studies elucidate the compounds are in progress.

Conclusões

With this new mathematical method, it is possible to identify and isolate signals from the same spin system in Proton NMR analysis of crude extracts. The need for a robust natural products database is the limiting step to identify possible molecules. After the signals are isolated, it is possible to remove them in order to re-perform the metabolomic analysis, expecting to generate new loadings values and consequently isolate signals from different molecules.

FAPESP 2012/22206-7 BEPE
Nativonal High Mangnetic Field Grant ML-FREIRE-001

¹ NICHOLSON, J. K.; LINDON, J. C. Systems biology: Metabonomics. *Nature*, London, v. 455, n. 7216, p. 1054-1056, 2008.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Estudo *in vitro* dos efeitos da radiação ionizante em tecidos ósseos por espectroscopia vibracional

Derly A. Dias¹; Pedro A. A. de Castro¹; Cassio Lima¹; Marcelo N. Veloso¹; Denise Maria Zezell¹

¹Laboratório de Biofotônica, Centro de Lasers e Aplicações, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP Av. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária- USP -São Paulo-SP CEP 05508-000 Brazil

Palavras-chave: tecido ósseo, radiação gama, FTIR.

Introdução

A radiação ionizante é frequentemente usada na medicina para promover mudanças a nível molecular através da interação com o tecido biológico. Particularmente, no caso do tecido ósseo, a radiação ionizante induz alterações nas fibras de colágeno e, conseqüentemente, nas propriedades dinâmico-mecânicas do osso. A definição destes eventos bioquímicos e o efeito da dose de radiação sobre as propriedades mecânicas dos tecidos podem resultar em melhores protocolos de esterilização, assim como a compreensão dos efeitos da radiação sobre o osso de pacientes de radioterapia.

Parte Experimental

Foram cortadas 6 amostras de ossos bovinos, irradiadas com radiação- γ com doses de 0,01 kGy, 0,1 kGy, 1 kGy e 15 kGy e 75 kGy, a análise dos dados foi feita utilizando-se estatística espectral multivariada em ambiente *Matlab*

Tabela 01. Parâmetros utilizados para aquisição dos espectros

Parâmetros	Valores
Intervalo de Aquisição (cm ⁻¹)	4000 - 400
Intervalo de dados (cm ⁻¹)	2
Velocidade de aquisição (cm ⁻¹ /s)	0,6329
Scans	32
Scans Background	32

Resultados e Discussões

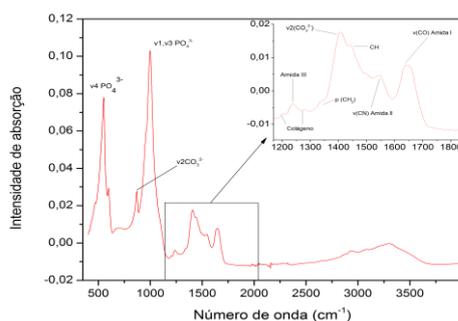


Figura 1. Espectro ATR-FTIR característico de tecido ósseo.

Análise de Cristalinidade.

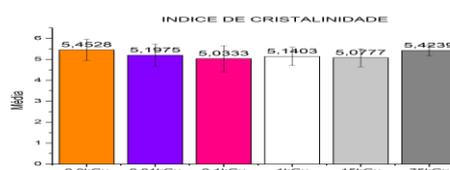


Figura 2. Índice de cristalinidade.

Não foi encontrada diferença entre os grupos irradiados e em relação ao grupo não irradiado.

Razão de áreas de fosfato/amida I

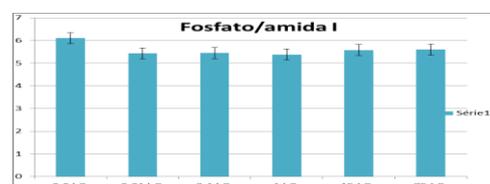


Figura 3. Razão de áreas de fosfato/amida I

A razão entre fosfato e amida I dos grupos irradiados demonstraram pequenas diminuições em relação ao grupo não irradiado, os grupos irradiados não demonstraram diferenças relevantes entre si.

Conclusões

A radiação ionizante nas condições deste trabalho não afetaram a estrutura inorgânica do tecido ósseo. Mais estudos serão necessários para verificar se existem diferenças estatísticas na estrutura orgânica.

Agradecimentos: INCT/CNPq INFO (Proc. 573.916/2008).

¹VELOSO, M. N. Avaliação *in vitro* dos efeitos da radiação ionizante em tecido ósseo bovino por espectroscopia ATR-FTIR e análise dinâmico-mecânica. 2013. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, SP.

²BENETTI, C. Estudo *in-vitro* dos efeitos do laser de Er,Cr:YSGG em tecido ósseo por espectroscopia ATR-FTIR. 2010. 119 f. Dissertação Universidade de São Paulo, SP. (Mestrado em Ciências – Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.



Otimização do Método Cromatográfico de Extratos Fúngicos Isolados da Rizosfera da *Senna spectabilis* por Planejamento Fatorial Completo

Denise Medeiros Selegato¹, Ian Castro-Gamboa¹

¹Núcleo de Bioensaios, Biossíntese e Ecofisiologia de Produtos Naturais - NuBBE, Universidade Estadual Paulista – UNESP – Instituto de Química, Araraquara, Brasil.

Palavras-chave: CLAE, planejamento fatorial completo, *Senna spectabilis*, rizosfera, fungos

Introdução

A busca de novas fontes de produtos naturais tem sido responsável pelo aumento da incorporação de ferramentas quimiométricas que permitam uma visão rápida e eficaz do perfil químico de matrizes naturais complexas.

Esta visão holística é atualmente analisada pelo uso de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) associada à técnicas espectrométricas do estado da arte, permitindo a análise do perfil metabólico de extratos de micro-organismos, acelerando a escolha de frações promissoras e auxiliando os estudos de composição micromolecular dos quimiotipos bioativos com características moleculares inéditas.

Dentro deste cenário, o planejamento fatorial completo visa estudar a influência de variáveis na resposta através de um conjunto de técnicas estatísticas utilizadas para a experimentação sistemática. Dentre as principais vantagens da técnica, destaca-se, principalmente, o uso eficiente do tempo e recursos, o desenvolvimento de modelos mais precisos, que refletem a realidade química do sistema e a diminuição na geração de resíduos químicos¹.

Sendo assim, este trabalho objetiva a otimização do método cromatográfico por planejamento fatorial completo buscando otimizar o perfil metabólico de extratos de fungos isolados da rizosfera da *Senna spectabilis*.

Resultados/Conclusões

O planejamento fatorial permitiu a detecção das variáveis que mais influenciam no método cromatográfico, otimizando a obtenção do perfil metabólico do extrato fúngico

Nesta análise, observou-se que as principais variáveis são o tempo de gradiente do solvente orgânico e o modificador utilizado, estabelecendo o melhor método com gradiente de %B de 40 minutos e com modificador ácido de 0,1%.

Parte Experimental

Tab. 1: Variáveis utilizadas na otimização.

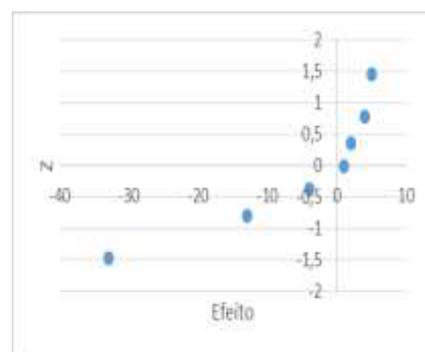
Variáveis	Níveis	
	Baixo (-1)	Alto (1)
Vazão	0,8mL/min	1,0mL/min
Modificador	Ácido 0,1%	Base 0,1%
Gradiente	40 min	50 min

*Método em coluna kinetex C18 5µm e mistura de solvente H₂O/MeOH.

Tab. 2: Experimentos.

Exp	v1	v2	v3
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	-1	-1	1
5	1	1	1
6	-1	1	1
7	1	-1	1
8	1	1	-1

Fig. 1: Gráfico Efeito x Valores de z



Tab.3: Cálculo dos valores de z.

Variáveis	Efeito	Início	Fim	Centro	Z
3	-33	0	0,1429	0,071429	-1,46523
2	-13	0,1429	0,2857	0,214286	-0,79164
123	-4	0,2857	0,4286	0,357143	-0,36611
1	1	0,4286	0,5714	0,5	0
13	2	0,5714	0,7143	0,642857	0,366106
23	4	0,7143	0,8571	0,785714	0,791639
12	5	0,8571	1,0000	0,928571	1,465234

Agradecimento



N. proc.: 2014/05935-0

¹ PEREIRA FILHO, E. R. **Planejamento fatorial em química**: maximizando a obtenção de resultados. São Carlos, SP: EdUFSCar, 2015.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FT-IR) no acompanhamento de queimadura de pele

Pedro A. A. de Castro¹; Cassio Lima¹; Derly A. Dias¹; Denise Maria Zezell¹

¹Laboratório de Biofotônica, Centro de Lasers e Aplicações, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP Av. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária- USP -São Paulo-SP CEP 05508-000 Brazil

Palavras-Chave: pele queimada, debridada, FTIR.

Introdução

A pele reveste praticamente toda a superfície do corpo, constituindo uma barreira defensiva e reguladora que separa o nosso meio interno do mundo exterior, sendo sua integridade essencial para o correto funcionamento do sistema tegumentar. Alterações na sua estrutura anatômica podem ser provocadas por danos físicos, químicos e microbiológicos

A lesão térmica é particularmente a forma mais severa dos traumas, que é caracterizada pelo alto débito cardíaco, aumento no consumo de oxigênio, desperdiçando proteína e gordura.

Parte Experimental

Os espectros utilizados foram obtidos usando o espectrofômetro FTIR (Thermo Nicolet Instruments, 6700, USA) acoplado a um acessório de reflexão total atenuada ATR. As amostras já obtidas em trabalho anterior (doutorado de Moises Oliveira dos Santos³).

Para este estudo utilizaremos o programa MATLAB R2013a. Todos os espectros foram, via rotina computacional, normalizados vetorialmente. Em seguida, aplicou segunda derivada, posteriormente analisados os espectros com segunda ordem polinomial e uma janela de 11 pontos via suavização savitzky golay.

Resultados e Discussões

Foram analisadas amostras existentes de debridada terceiro dia e queimada terceiro dia.

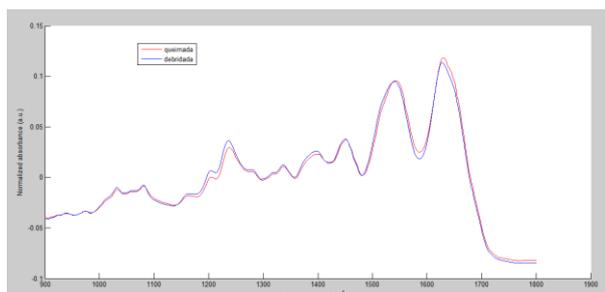


Figura 1. Gráfico de espectros médio de pele queimada em comparação com pele debridada do terceiro dia após cicatrização.

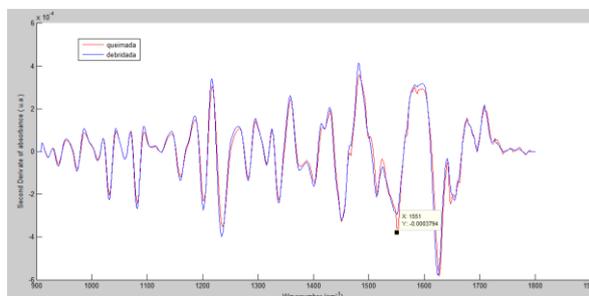


Figura 2. Gráfico de espectros médios com a segunda derivada e aplicação da filtro polinomial savitzky golay de pele queimada em comparação com pele debridada do terceiro dia após cicatrização.

Conclusões

Os dados analisados demonstraram diferença de intensidade nos picos de 1551 cm^{-1} o qual característico amida II⁴. Dessa forma, sugerindo alterações bioquímicas entre os grupos de estudo.

Agradecimentos:

INCT/CNPq INFO (Proc. 573.916/2008-0)

¹ SRINIVAS, S. M.; BOER, J. F. de; PARK, H.; KEIKHANZADEH, K.; HUAI-EN, L. H.; ZHANG, J. Determination of burn depth by polarization-sensitive optical coherence tomography. *Journal of Biomedical Optics*, Bellingham, v. 9, n. 1, p. 207-212, 2004.

² SHLENS, J. A tutorial on principal component analysis. In: SYSTEMS NEUROBIOLOGY, SALK INSTITUTE FOR BIOLOGICAL STUDIES. La Jolla, 2005. 13 p.

³ LIMA, C. A.; GOULART, V. P.; CORRÊA, L.; PEREIRA, T. M.; ZEZELL, D. M. ATR-FTIR spectroscopy for the assessment of Biological changes in skin due to cutaneous squamous cell carcinoma. *International Journal of Molecular Sciences*, Basel, v. 16, n. 4, 6621-6630, 2015.

⁴ MOVASAGHI, Z.; REHMAN, S. Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy fo biological tissues. *Applied Spectroscopy Review*, Oxford, v. 43, n. 2, p. 134-179, 2008.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Análise Exploratória de Biodiesel de Origem Animal e Vegetal Empregando Análise de Imagens

Juliana Mônica da Costa¹, Marco F. Ferrão^{1,2}, Marcelo C. A. Marcelo¹, Carla F. C. Ruschel¹

¹Programa de Pós-graduação, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS CEP 90610-000

²Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Bioanalítica, (INCT-Bioanalítica), Campinas, SP CEP 13084-97

Palavras-chave: Biocombustível, biodiesel, análise de imagens, HCA, PCA.

Introdução

A busca por combustíveis renováveis, em substituição aos derivados de petróleo, cresce a cada ano. Diante deste cenário tem-se investido na busca de diferentes matérias primas para a produção de biodiesel. Tanto gorduras de origem animal quanto óleos de origem vegetal tem se mostrado alternativas para atender à demanda deste mercado. Considerando que o desempenho do biocombustível está diretamente relacionado com a sua composição química, justifica-se a realização deste trabalho, que possui o objetivo de separar amostras de biocombustível, produzidas a partir de diferentes gorduras e óleos, pelo emprego da quimiometria de imagens. Para fins de análise, as imagens digitais são decompostas em RGB, bem como HSV para avaliação dos dados obtidos empregando análise por componentes principais (PCA) e por hierarquia de agrupamentos (HCA).

Parte Experimental

Foram sintetizadas 12 amostras de biodiesel, pelo método TDSP¹, sendo destas seis de origem animal (gordura suína e bovina), e seis oleaginosas (óleo de soja e linhaça). As imagens foram capturadas por scanner de mesa HP em triplicata. O Software utilizado para a análise de componentes principais (PCA), e análise hierárquica de agrupamentos (HCA) foi o Chemostat² que também carrega as imagens no formato PNG e decompõem nos canais RGB e HVS.

Inicialmente foram utilizados os histogramas RGB, mas em virtude da pouca coloração das amostras estes canais não foram eficientes. Também foram combinados os dados de mediana (ou média) dos dados RGB combinados aos HVS com resultados muito parecidos aos da utilização somente de dados RGB. Porém somente com os dados de mediana dos canais HVS foi possível obter algumas informações úteis sobre as amostras avaliadas através do HCA e PCA.

Resultados e Discussões

A HCA dos dados HSV primeiramente separou dois grupos: amostras sintetizadas a partir de óleo de linhaça das demais amostras, de gordura animal e óleo de soja. No maior grupo também foi possível observar a separação das amostras de biodiesel obtidas a partir de banha de porco. Porém as amostras obtidas com sebo bovino e óleo de soja apresentaram alta similaridade. A PCA confirmou os resultados da HCA, sendo que a PC1 acumulou 98,5% das informações, e a PC2 1%. A PC1 separou as amostras obtidas com óleo de linhaça (com escores positivos) das demais amostras de biodiesel (com escores negativos).

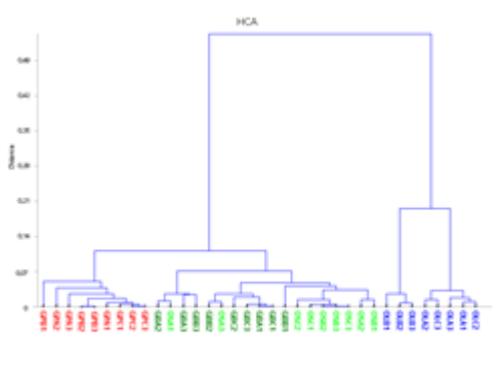


Figura 1: Dendrograma das diferentes amostras sintetizadas.

Conclusões

Os resultados obtidos, demonstram que a utilização da análise de imagens, associada a ferramentas de análise exploratória, podem diferenciar algumas amostras de biodiesel produzidas a partir de diferentes matérias primas. Porém aquelas que apresentaram semelhantes colorações (sebo e soja) o estudo por imagens não foi totalmente eficiente.

¹ SAMIOS, D.; PEDROTTI, F.; NICOLAU, A.; REIZNAUTT, Q. B.; MARTINI, D. D.; DALCIN, F. M. A. Transesterification Double Step Process – TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. *Fuel Process Technology*, Philadelphia, v. 90, n. 4, p. 599–605, 2009.

² HELFER, G. A.; BOCK, F. C.; MARDER, L.; FURTADO, J. C.; COSTA, A. B. da; FERRÃO, M. F. Chemostat: exploratory multivariate data analysis software. *Química Nova*, São Paulo, SP, v. 38, n. 4, p. 575–579, 2015.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Aplicação de técnicas quimiométricas associada a Espectroscopia FT-IR para discriminar tecido sadio de lesões cutâneas potencialmente malignas

Cássio A. Lima, Viviane P. Goulart, Denise M. Zzell.

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2241 Av. Prof. Lineu Prestes, São Paulo, SP, Brasil; 05508-000

Palavras-chave: Câncer de pele, espectroscopia FTIR, biópsia óptica, quimiometria.

Introdução

O diagnóstico precoce de câncer é fundamental para alcançar um tratamento com resultados favoráveis e diminuir o índice de mortalidade ocasionado pela doença na sociedade. Devido as dificuldades da Histopatologia para detectar neoplasias em estágios iniciais, a busca por técnicas e novos métodos de diagnóstico tem se tornado uma área ativa e promissora. Dentre as técnicas atualmente estudadas, a espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) apresenta grande potencial para diagnóstico precoce devido a sensibilidade da mesma às alterações bioquímicas ocasionadas pela neoplasia no tecido sadio. No entanto, devido a interação entre modos vibracionais de diferentes estruturas do tecido biológico, o reconhecimento de padrões em espectros FTIR torna-se uma tarefa relativamente complexa. Neste contexto, o presente trabalho avaliou a habilidade de técnicas quimiométricas aplicadas a espectros FTIR para discriminar tecido sadio de tecido neoplásico.

Parte Experimental

Lesões neoplásicas precursoras de carcinoma espinocelular foram induzidas quimicamente na pele de camundongos da raça Swiss e posteriormente extraídas via biópsia para classificação histopatológica e análise espectroscópica. Os espectros foram obtidos na região do infravermelho médio (400-4000 cm^{-1}) com um espectrofotômetro interferométrico (Thermo Nicolet 6700) no modo de reflexão total atenuada (ATR) e pré-processados para análise multivariada. Os espectros de cada grupo experimental foram submetidos a análise de componentes principais (*Principal components, PCs*) e análise hierárquica por agrupamento (*Hierarchical Cluster Analysis, HCA*) através do software Minitab 17, tendo o coeficiente de correlação como distância estatística entre os dados e ligação de Ward como critério para agrupamento. A partir da classificação

Resultados e Discussões

Calculouse a acurácia de discriminação entre espectros de pele sadia e tecido neoplásico.

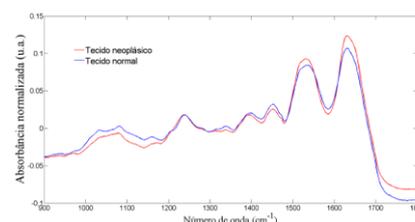


Figura 1. Espectro médio de tecido normal e neoplásico



Figura 2. Classificação dos espectros de pele sadia e tecido neoplásico obtido com a análise por agrupamento (à esquerda) e gráfico de escores (à direita) obtido com a análise de componentes principais.

Tabela 1. Distribuição dos dados no dendograma mostrado na Figura 2.

	Verdadeiro positivo	Verdadeiro negativo	Falso positivo	Falso negativo
Espectros	13	11	2	0

Conclusões

O presente estudo conclui que a análise de agrupamento mostrou 92,3% de acurácia para classificar espectros de lesões neoplásicas de tecido normal, os quais apresentaram diferenças nos números de onda associados ao conteúdo de ácidos nucleicos, colágeno, proteínas e açúcares. Neste sentido, a espectroscopia ATR-FTIR mostrou ser uma ferramenta útil para complementar a análise histopatológica na rotina clínica para o diagnóstico da CEC.

Agradecimentos: INCT Fotônica (INFO/CNPq 573.916/2008-0); CNPq - 830615/1999-7; Cepid/Fapesp 05/51689-2

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



Profiling Cocaine by ATR-FTIR

Marcelo C. A. Marcelo¹, Kristiane C. Mariotti², Marco F. Ferrão¹, Rafael S. Ortiz³

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul ²Departamento de Farmácia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul ³Polícia Técnica Científica do Rio Grande do Sul, Polícia Federal

Keywords: Cocaine, infrared, exploratory analysis, PLS-DA, SVM-DA.

Introduction

The street cocaine is sold in salt or base form (crack, free base or merla) also containing other substances. These substances allow the seized cocaine be traced, given that its refining varies depending on the region and purpose. Adulterants are added to cocaine to promote the perceived potency, to increase volume or to increase the toxicity associated to the drug. Thus, cocaine seizures can be tracked by their composition, because its degree of purity, adulterants profiling, solvents and form depends of each refining laboratory and, as a result, different seizure in different places can be linked. The aim of this study is to obtain a profile for the cocaine seized by the Brazilian Federal Police in the state of Rio Grande do Sul (Brazil).

Experimental Part

The infrared spectra of 513 cocaine samples seized between 2011 and 2012 were obtained by attenuated total reflectance Fourier transform infrared (ATR-FTIR). The fingerprint region (1800-550 cm^{-1}) was selected for multivariate analysis. Mixtures were prepared with the solid standards of cocaine (salt or base), caffeine, phenacetin and lidocaine on an agate mortar. Hierarchical cluster analysis (HCA), principal components analysis (PCA), partial least square discriminant analysis (PLS-DA) and support vector machine discriminant analysis (SVM-DA) were used. The Kennard-Stone algorithm was employed for the selection of training and test sets.

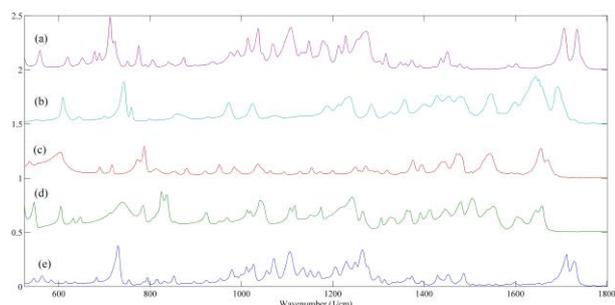


Figure 1. Raw spectra of IR reflectance of the (a) base cocaine, (b) caffeine, (c) lidocaine, (d) phenacetin and (e) salt cocaine in the fingerprint region.

Results and discussion

Figure 1 shows the raw spectra of cocaine and its adulterants. In HCA, the cocaine was separated between two groups, salt and base, possibly due to different degrees of purity and contaminants present in the samples. Using a relative distance of 10%, the cocaine samples were divided into 12 groups, which may indicate that they are from the same refine laboratories. The figure 2 shows the dendrogram for cocaine samples. The PCA also separated samples into two distinct groups, salt and base. Furthermore, the PCA allowed to qualitatively predicting the profile of seized samples by comparison with the mixtures prepared in the experiment. Cocaine salt samples showed dispersion between caffeine and lidocaine mixtures, indicating that phenacetin is not usually used as adulterant for salt cocaine. Cocaine base samples showed a linear dispersion into phenacetin. The methods supervised PLS-DA and SVM-DA showed sensitivity and specificity equal to 1 when used in the classification of samples in salt or base.

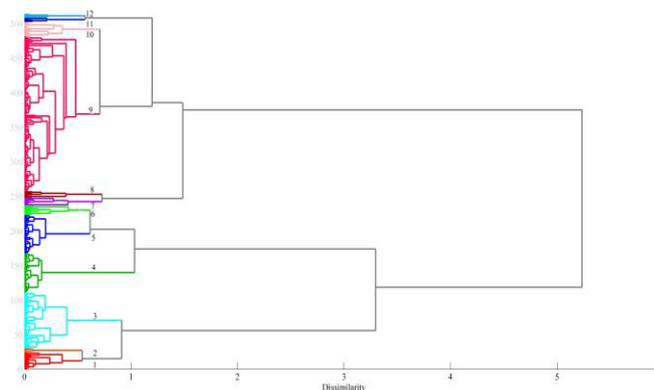


Figure 2. Dendrogram of the IR spectra of the cocaine seizures with class distinction at 10% of the maximum distance.

Conclusions

The ATR-FTIR associated with chemometrics allowed a classification of cocaine samples into two groups (salt or base) and to predict a qualitative profile of adulteration.

II Escola de Inverno de Quimiometria

20 a 24 de Julho de 2015
Instituto de Química – Unicamp



“Detecção e quantificação de contaminantes e adulterantes em leite em pó, empregando espectroscopia de imagem Raman e resolução de curvas multivariadas (MCR)”

Marina De Géa Neves^{1*}, Ronei J. Poppi¹

¹LAQQA – UNICAMP

[*marina.neves@iqm.unicamp.br](mailto:marina.neves@iqm.unicamp.br)

Palavras-Chave: Leite em pó, adulteração, Espectroscopia de Imagem Raman, MCR.

Introdução

Fraude em produtos alimentícios é um problema global que necessita de métodos eficientes para o controle de qualidade dos mesmos¹. O leite em pó é um alimento amplamente utilizado pela sociedade e alvo de processos fraudulentos, desta maneira, é de extrema importância o desenvolvimento de metodologias para seu controle. Para tal objetivo, este trabalho utiliza espectroscopia de imagem Raman e MCR.

Parte Experimental

Foram preparadas misturas físicas, com concentrações na faixa de 1 a 20%, envolvendo o leite em pó e um adulterante a cada vez. Os adulterantes utilizados foram: Soro de leite, ureia, sacarose. Também foram preparadas misturas físicas com melamina com a finalidade de detectar possíveis contaminações durante o processo de fabricação do leite. As amostras foram analisadas pelo equipamento Raman Station 400 (Perkin Elmer), equipado com laser de excitação de 785 nm. As imagens foram obtidas por meio de varredura da amostra, com pixel de 50 μm , na faixa de 3200 – 200 cm^{-1} . O tratamento de dados foi realizado empregando Matlab[®] e o software MCR toolbox[®].

As imagens obtidas para as misturas de 20%, com sacarose, soro e uréia e 0,1% com melamina são mostradas na Figura 1.

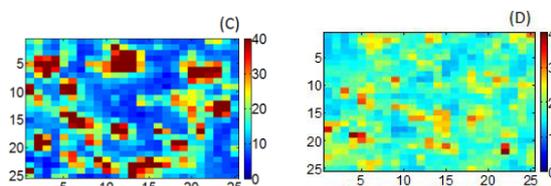
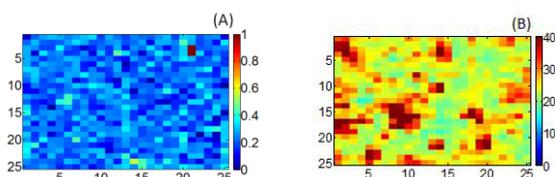


Figura 1. Mapas de distribuição: (A) melamina; (B) sacarose (C) soro; (D) uréia.

Os valores previstos pelo MCR e seus respectivos erros, para as amostras de concentração de 20% de adulterantes e 0,1% do contaminante, são mostrados na Tabela 1.

	Melamina (%)	Soro (%)	Uréia (%)	Sacarose (%)
MCR	0,2	20,1	17,4	18,3
Erros (%)	0,1	2,8	3,2	2,9

Tabela 1. Valores previstos, em porcentagem, para amostras de concentração 20% de adulterantes e 0,1% de contaminante, com seus respectivos erros absolutos.

Conclusões

O método utilizado mostrou-se satisfatório para detecção e quantificação de adulterantes e contaminantes nas misturas. Os valores de concentração previstos pelo MCR encontram-se em uma faixa menor de 5% de erro. Agradecimentos à Capes, CNPQ, FAPESP, Universidade Estadual de Campinas.

¹VELOSO, M. N. Avaliação in vitro dos efeitos da radiação ionizante em tecido ósseo bovino por espectroscopia ATR-FTIR e análise dinâmico-mecânica. 2013. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.