

DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE QUALIDADE DA CANA DE AÇÚCAR ATRAVÉS DE ANÁLISE NÃO DESTRUTIVA DO COLMO

Fábio.L. Melquiades^{1,4}; Gisele G. Bortoleto²; Alexei B. do Patrocínio²; Luis Fernando S. Marchiori^{2,3}; Maria Izabel M. S. Bueno⁴

RESUMO

Atualmente os parâmetros de qualidade da cana de açúcar são determinados pela análise do caldo. O objetivo deste estudo foi determinar o teor de fibra e POL da cana através de irradiações diretas no colmo da cana de açúcar, *in loco*. Para tanto, foi utilizado um equipamento portátil de fluorescência de raios X e os dados avaliados com regressão por mínimos quadrados parciais. Foram avaliadas 11 variedades de cana de açúcar no período de agosto a dezembro de 2011. Foi possível determinar a %fibra e o POL da cana, simultaneamente, através de uma única irradiação direta do colmo. Os modelos de regressão por PLS aplicados a amostras externas permitiram a previsão destes valores com 6% de desvio relativo, em média.

Palavras chave: cana de açúcar, fluorescência de raios X, análise multivariada, fibra, POL.

DETERMINATION OF QUALITY PARAMETERS OF SUGAR CANE THROUGH NO DESTRUCTIVE ANALYSIS OF STEM

SUMMARY

Nowadays the quality parameters of sugar cane are determined by wet analysis of the sugarcane juice. The objective of this study was to determine the fiber content and POL through analysis in the sugarcane stem. For this purpose, a portable X-ray fluorescence equipment was used to irradiate the samples and partial least squares regression (PLS) models for data treatment. Eleven varieties of sugarcane were evaluated from August to December, 2011. It was possible to determine the %fiber and sugarcane POL simultaneously, after a single and direct irradiation of the stem. The PLS regression model applied to external samples allowed prediction values with 6% of relative deviation.

Keywords: sugarcane, X-ray fluorescence, multivariate analysis, fiber, POL.

INTRODUÇÃO

Atualmente os parâmetros de qualidade da cana de açúcar são determinados através da análise do caldo, seja em polarímetro, após clarificação do mesmo, ou por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), após a definição de modelos de calibração, construídos com os resultados da metodologia padrão (SALGO, 1998, CONSECANA-PR, 2000, TEWARI, 2003, CONSECANA-SP, 2006, VALDERRAMA, 2007, SOROL, 2010).

¹ Departamento de Física, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Rua Presidente Zacarias, 875 – CEP 85015-430 - Guarapuava – PR ² Faculdade de Tecnologia de Piracicaba – Centro Paula Souza, Piracicaba – SP, gbortoleto@gmail.com ³ Estação Experimental – Fazenda Areão da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo, Piracicaba - SP. ⁴ Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, CEP 13084-862 Campinas-SP

Contudo, a busca por métodos alternativos tem incentivado a pesquisa de novas técnicas e metodologias para análises mais rápidas e eficientes e menos custosas para o setor sucroalcooleiro.

A técnica de Fluorescência de Raios X (XRF) é um método bem estabelecido na área de pesquisas ambientais, sendo uma das técnicas de espectrometria atômica que podem ser adaptadas para uso em campo com equipamentos portáteis (IVANOVA, 1998, MELQUIADES, 2008). É uma técnica analítica multielementar, rápida, não destrutiva, de baixo custo, de fácil operação e seus princípios físicos, vantagens e limitações são bem conhecidos. O fenômeno que fundamenta a XRF é o efeito fotoelétrico. Quando um átomo é submetido a um processo de irradiação utilizando-se de uma fonte de alta energia (tubos de raios X, por exemplo), um elétron pode ser ejetado das camadas eletrônicas mais internas do átomo. Para estabilização deste estado de excitação, elétrons das camadas eletrônicas mais externas ocupam rapidamente as vacâncias geradas, liberando um raio X com a diferença de energia existente entre os dois níveis de energia. A radiação emitida para cada transição é característica para cada elemento presente na amostra e a quantidade destes raios X característicos é proporcional à concentração do elemento a ele relacionado (JENKINS, 1999).

Porém, além do efeito fotoelétrico, efeitos de espalhamento do feixe incidente, conhecidos como espalhamentos Rayleigh, Compton e Raman de raios X, ocorrem simultaneamente. As intensidades relativas destes fenômenos dependem também da composição da matriz da amostra e aumentam proporcionalmente com o decréscimo da massa molar média da amostra. Portanto, amostras com grande quantidade de átomos leves apresentam espalhamento muito intenso. Variações muito tênues em espectros de amostras orgânicas causadas por espalhamento podem ser avaliadas com o auxílio de análise multivariada. Diversos trabalhos têm demonstrado sua eficácia na discriminação e quantificação de certas propriedades em amostras orgânicas utilizando-se espectros de XRF (BUENO, 2005, BORTOLETO, 2005, GORAIEB, 2007).

O objetivo deste estudo foi determinar o teor de fibra e POL da cana através de análises no colmo da cana de açúcar. Para tanto, foi utilizado um equipamento portátil de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF) e os dados avaliados por métodos multivariados de análise, especificamente regressão por mínimos quadrados parciais (PLS).

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de cana-de-açúcar foram obtidas na Fazenda Areão da ESALQ-USP. As análises dos parâmetros de qualidade da cana de açúcar pelo método convencional foram realizadas na FATEC Piracicaba - Centro Paulo Souza – SP, seguindo as normas do CONSECANA (CONSECANA – SP 2006).

As variedades estudadas, com seus respectivos códigos entre parênteses, foram: *Saccharum officinarum* (SAC), IAC SP95 5000 (IAC95), RB835089 (RB89), RB 835486 (RB86), RB 867515 (RB15), SP 711406 (SP06), SP 813250 (SP50), SP 803280 (SP80), SP 803280 (SP80), SP 701143 (SP43), SP 8642 (SP42). Realizaram-se medidas nos meses de agosto, setembro, outubro e dezembro de 2011. No total, foram irradiadas 97 amostras. O colmo de cada amostra foi irradiado em triplicata, logo após o corte.

As medidas foram realizadas com um equipamento portátil de EDXRF, InnovX system, modelo AlphaCam, com tubo de raios X de Ta (Tântalo) e detector de diodo de SiPIN. As condições de medida foram avaliadas e optou-se por usar 20 kV, 20 μ A, filtro de Al de 100 μ m no tubo de raios X e 60 s de medida para todas as amostras.

Realizadas as medidas por EDXRF, os caules (colmos) foram triturados e prensados para obtenção da fibra e do caldo para as análises laboratoriais dos parâmetros de qualidade da cana.

Foram elaborados modelos de análises de regressão por PLS para valores de teor de fibra e para o **POL da Cana Pol (%) cana (PC)**. Contudo, outros parâmetros podem ser avaliados a partir dos dados medidos e dos calculados, cujas equações estão disponíveis no manual do CONSECANA (CONSECANA-SP, 2006). Para os modelos apresentados, foram utilizadas 73 amostras para calibração e 24 para validação externa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra os espectros completos utilizados no modelo de calibração e validação para as amostras de colmo.

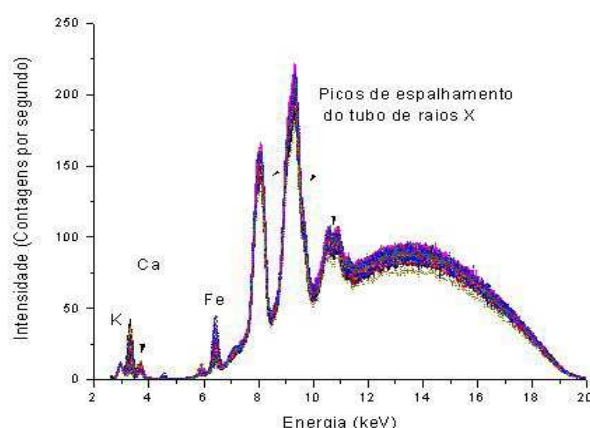


Figura 1. Gráfico com os 97 espectros sobrepostos utilizados no modelo com dados de irradiação do colmo.

Nota-se que todos os espectros são semelhantes, a menos de pequenos deslocamentos na região do espalhamento e variações na intensidade dos picos de K, Ca e Fe. Estas pequenas variações são correlacionadas nos modelos estatísticos, possibilitando quantificar as grandezas de interesse.

A Figura 2 apresenta os valores obtidos para o POL da cana e a %fibra Pol(%) cana e Fibra (%) cana pelo método convencional recomendado pelo Consecana. Estes valores foram utilizados para compor a matriz **Y** dos modelos de PLS.

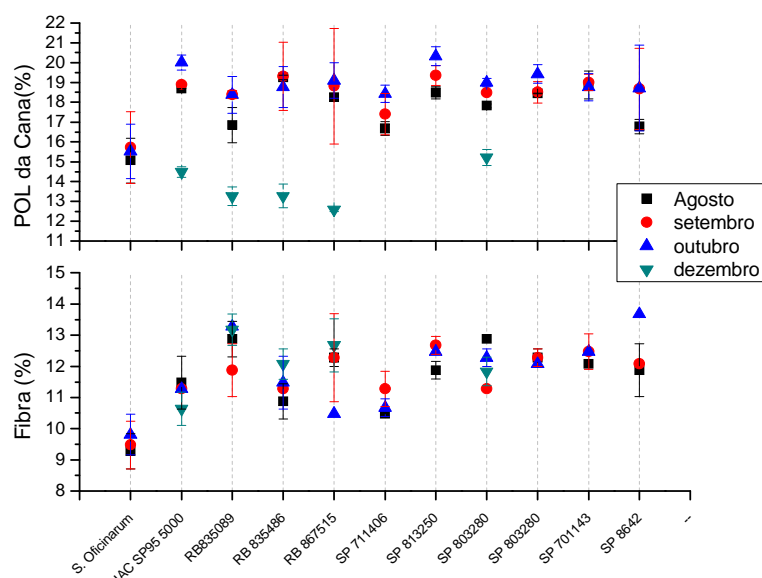


Figura 2. Valores médios, por variedade, do POL da cana e do %fibra em cada coleta.

Os modelos de regressão por PLS apresentaram os resultados para as amostras de previsão externas, utilizadas para validar o modelo, conforme Tabela 1.

Tabela 1: Resultado do conjunto de validação externa dos modelos de PLS para % fibra e POL da cana, com seus respectivos desvios relativo (DR), em relação aos valores medidos. (Medido = determinado pelo método convencional sugerido pelo Consecana; Previsto = determinado pelos modelos de regressão por PLS a partir dos espectros de EDXRF portátil).

%Fibra			
Amostra	Medido	Previsto	DR
sac ofic -2	9,7	10,6	10%
iac95-2	10,9	12,0	11%
rb15et-1a	12,5	12,4	-1%
sp80et-1a	12,9	12,0	-7%
sp43-1	12,1	12,2	1%

POL da cana (%)			
Amostra	Medido	Previsto	DR
rb86et-2	19,3	19,1	-1%
rb15et-1	18,1	18,5	2%
sp06-1	16,9	18,2	7%
sp50-2	18,2	16,2	-11%
sp80et-2	17,9	19,7	10%

sac-4	10,1	10,6	5%	sp42-2	17,0	16,2	-5%
iac95-1	11,3	11,8	4%	sac-3	16,9	16,7	-1%
rb89-1	11,3	10,8	-5%	sac-4	14,2	15,8	12%
sp80-1	12,1	11,7	-3%	iac95-2	19,5	19,9	2%
sp42-1	12,1	11,5	-4%	rb89-1	18,8	17,5	-7%
sac-1	8,9	10,8	22%	sp80-1	18,6	20,1	8%
sac-5	10,1	10,4	3%	sp42-2	17,9	21,2	18%
iac95-1	11,3	11,4	1%	sac-2	17,2	15,4	-10%
sp50-1	12,5	12,1	-3%	sac-6	14,7	17,4	18%
sp80ET-2	12,1	12,0	0%	iac95-2	20,3	19,8	-3%
sp43-1	12,5	12,4	-1%	sp06-1	19,3	18,5	-4%
sp43-2	12,5	11,9	-5%	sp80ET-2	19,4	19,5	0%
sp42-1	13,7	12,2	-11%	iac95-6	19,2	19,3	1%
iac95-3	10,9	12,6	16%	sp80et-1	20,9	19,3	-8%
rb86-1	12,1	12,0	-1%	sp80et-3	20,7	20,5	-1%
sp80et-1	12,1	12,2	1%	rb89-2	19,4	18,6	-4%
rb89-3	13,7	12,6	-8%	rb89-6	18,9	18,5	-2%
rb89-6	13,3	12,1	-9%	rb15-1	17,6	19,7	12%
rb15-2	13,3	11,9	-11%				

Os modelos de calibração por PLS permitiram obter resultados satisfatórios e promissores, conforme os parâmetros apresentados na Tabela 2, visto que os dados foram obtidos em campo, com 60 s de medida. Os valores dos R^2 de validação externa foram 0,53 e 0,38, para %fibra e POL, respectivamente. Os dados proporcionam uma excelente calibração, mas a validação externa ainda não é robusta. Contudo, os valores previstos para os parâmetros avaliados têm um desvio relativo médio de 6% (variando de 1% a 22%), sendo que dentro do conjunto de validação externa, somente 5 valores dentre 24 apresentam desvios relativos maiores que 10% (Tabela 1).

Tabela 2: Quadro resumido dos parâmetros dos modelos de PLS nos conjuntos de validação interna e validação externa para o colmo da cana de açúcar, irradiado com equipamento portátil de EDXRF.

Parâmetro da cana de açúcar	LV	RMSEC	RMSECV	RMSEP	R2cal	R2 pred
% fibra	6	0.1	1.1	0.9	0.99	0.53
POL da cana	6	0.1	1.4	1.4	0.99	0.38

LV: variáveis latentes; RMSEC: Raiz quadrada do erro médio quadrático de calibração; RMSECV: Raiz quadrada do erro médio quadrático de validação (validação interna); RMSEP: Raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão; R2cal: Coeficiente de determinação do ajuste linear para calibração; R2pred: Coeficiente de determinação do ajuste linear para previsão.

A utilização da medida de XRF no colmo é extremamente vantajosa, pois dispensa qualquer tratamento prévio de amostra, podendo ser realizada sem cortar a planta ou logo após o corte da mesma. Uma grande quantidade de amostras pode

ser analisada num curto intervalo de tempo e os resultados podem ser avaliados ainda em campo, com o auxílio de um notebook. Resultados mais detalhados podem ser vistos na publicação de Melquiades et al. 2012.

O método pode substituir o método convencional, porém estudos mais detalhados precisam ser realizados para melhorar a acurácia do método.

CONCLUSÕES

Foi possível determinar a %fibra e o POL da cana, simultaneamente, através de uma única irradiação direta do colmo. Os modelos de regressão por PLS aplicados a amostras externas permitiram a previsão destes valores com 6% de desvio relativo, em média.

De forma geral, a metodologia analítica de Fluorescência de Raios X com equipamento portátil apresentou resultados promissores para avaliação de parâmetros de qualidade da cana de açúcar, colocando-se como uma técnica alternativa para o setor sucroalcooleiro.

AGRADECIMENTOS

À Fapesp pela bolsa de pós-doutoramento concedida (projeto 2011_05860-2) e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

LITERATURA CITADA

BORTOLETO G.G.; PATACA L.C.M.; BUENO M.I.M.S. A new application of X-ray scattering using principal component analysis - classification of vegetable oils. **Analytica Chimica Acta**, v. 539, n. 1-2, 283-287, 2005

BUENO M.I.M.S.; CASTRO, M. T. P.; SOUZA, A. M.; OLIVEIRA, E. B. S. ; TEIXEIRA, A. P. X-ray scattering processes and chemometrics for differentiating complex samples using conventional EDXRF equipment. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 78, 96-102, 2005.

CONSELHO DOS PRODUTORES DE CANA-DE-AÇÚCAR, AÇÚCAR E ÁLCOOL DO ESTADO DO PARANÁ, CONSECANA-PR. Normas operacionais de avaliação da qualidade da cana-de-açúcar. 1ª Edição, Curitiba: FAEP, 2000.

CONSELHO DOS PRODUTORES DE CANA-DE-AÇÚCAR, AÇÚCAR E ÁLCOOL DO ESTADO DE SÃO PAULO, CONSECANA-SP. Manual de Instruções, Edição Piracicaba- SP, 2006. 112 p.

GORAIEB, K., ALEXANDRE T.L., BUENO M.I.M.S. X-ray spectrometry and chemometrics in sugar classification, correlation with degree of sweetness and specific rotation of polarized light. **Analytica Chimica Acta**, v. 595, 170-175, 2007.

IVANOVA, J. U.; DJINGOVA, R.; KULEFF, I. Determination of some heavy and toxic elements in plants and soils with ED-XRF using 241Am excitation sources. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v. 28, n. 1-2, 29-32, 1998.

JENKINS R., **X-ray Fluorescence Spectrometry**, 2nd edition., Wiley-Interscience, New York, 1999.

MELQUIADES F.L.; BORTOLETO, G. G.; MARCHIORI L. F. S.; BUENO, M. I. M. S. Direct Determination of Sugar Cane Quality Parameters by X-ray Spectrometry and Multivariate Analysis. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 60 n. 43, 10755–10761, 2012.

MELQUIADES F.L. Monitoramento de metais nos lagos igapó em Londrina, PR, usando a metodologia de EDXRF. **Semina: Ciências Exatas e da Tecnológicas**, v. 29, n. 2, 129-138, 2008

SALGO, A.; NAGY, J.; MIKÓ, É. Application of near infrared spectroscopy in the sugar industry. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**. v.6, 101–106, 1998.

SOROL N. Visible/near infrared-partial least-squares analysis of Brix in sugar cane juice A test field for variable selection methods. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**. v. 102, 100–109, 2010

TEWARI, J.; MEHROTRA, R.; IRUDAYARAJ, J. Direct near infrared analysis of sugar cane clear juice using a fibre-optic transmittance probe. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**. v. 11, 351–356, 2003.

VALDERRAMA P., BRAGA J.W.B., POPPI R.J. Validation of multivariate calibration models in the determination of sugar cane quality parameters by near infrared spectroscopy. **Journal of Brazilian Chemical Society**. v.18, 259–266, 2007.