

Avaliação de diferentes cálculos de áreas em HPLC-ELSD para prever a concentração de carboidratos em hidrolisado de bagaço de cana

Mariane F. Ourique¹ (IC), Maria L. S. R. Martins¹ (IC), Telma F. N. Queiroz² (TC), Márcio H. P. Barbosa² (PQ), Reinaldo F. Teófilo¹ *(PQ).

¹Departamento de Química – Universidade Federal de Viçosa

²Departamento de Fitotecnia – Universidade Federal de Viçosa

*E-mail: rteofilo@gmail.com

Palavras Chave: Carboidratos, HPLC, ELSD, integração, cana-de-açúcar, cromatografia.

Introdução

Com o objetivo de aumentar a produção de biocombustíveis, a fim de diminuir a dependência energética por combustíveis fósseis, os resíduos lignocelulósicos vem ganhando cada vez mais espaço. Dentre eles, o bagaço de cana-de-açúcar merece destaque por ser uma das mais ricas fontes de carboidratos da natureza.¹⁻²

No bagaço de cana, os açúcares fermentescíveis (glicose e xilose, majoritariamente) não estão diretamente disponíveis. Por isso, etapas de pré-tratamento e hidrólise são realizadas, nas quais ocorre uma desorganização do complexo lignocelulósico, liberando os açúcares de interesse.²

Os objetivos deste trabalho foram construir e comparar diferentes modelos de regressão utilizando diferentes cálculos de áreas para prever a concentração dos carboidratos presentes no hidrolisado do bagaço da cana-de-açúcar.

Os carboidratos separados foram: glicose (GLI); xilose (XIL), galactose (GAL), arabinose (ARA), manose (MAN). A separação foi realizada via cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) acoplada a um detector evaporativo com espalhamento de luz (ELSD). A coluna Biorad Aminex HPX-87P, 300x7.8 mm foi empregada. As condições cromatográficas foram: fluxo 0,85 mL/min; temperatura do forno 85 °C; ganho 5 e temperatura do ELSD 50 °C.

As áreas foram calculadas por diferentes formas, i.e.: (A) método da área total abaixo do pico; (B) método da área subtraído o deslocamento da linha de base; (C) soma ponto a ponto dos valores cromatográficos do pico para cada composto. Modelos de regressão inversa linear e quadrático foram construídos e comparados. Após a escolha do melhor modelo de calibração, amostras, foram introduzidas no HPLC para prever as concentrações dos carboidratos.

Resultados e Discussão

Conforme apresentado na Tabela 1, a soma das áreas mostrou ser o método mais adequado para tratar os dados cromatográficos, pois resultou nos maiores valores de R^2 e nos menores de $RMSEP$.

Em relação aos modelos de regressão, a forma quadrática se destacou por fornecer valores de $RMSEP$ levemente melhores do que a linear, no entanto, por ser mais complexo quanto à sua

utilização e forma de obtenção optou-se pelo modelo linear.

Tabela 1. Modelos de regressão inversa construídos para previsão de carboidratos em hidrolisado de bagaço de cana-de-açúcar.

MODELO LINEAR A					MODELO QUADRÁTICO A				
Equação	Calibração		Previsão		Equação	Calibração		Previsão	
	R^2	RMSEC	R^2p	RMSEP		R^2	RMSEC	R^2p	RMSEP
GLI C = 0.46A - 0.026 0.996 0.085	0.996	0.080	0.996	0.080	GLI C = 8.64x10 ³ A ² + 0.45A - 0.019 0.996 0.085	0.996	0.081	0.996	0.081
XIL C = -0.53A - 0.129 0.994 0.109	0.992	0.124	0.992	0.124	XIL C = 2.44x10 ³ A ² + 0.51A - 0.110 0.994 0.108	0.992	0.125	0.992	0.125
GAL C = 0.67A - 0.054 0.994 0.112	0.986	0.152	0.986	0.152	GAL C = -2.12x10 ³ A ² + 0.80A - 0.158 0.996 0.086	0.993	0.103	0.993	0.103
ARA C = 0.40A - 0.088 0.994 0.113	0.990	0.169	0.990	0.169	ARA C = -3.75x10 ³ A ² + 0.43A - 0.140 0.994 0.108	0.992	0.149	0.992	0.149
MAN C = 0.26A - 0.023 0.996 0.094	0.992	0.135	0.992	0.135	MAN C = -1.61x10 ³ A ² + 0.28A - 0.066 0.996 0.088	0.993	0.127	0.993	0.127

MODELO LINEAR B					MODELO QUADRÁTICO B				
Equação	Calibração		Previsão		Equação	Calibração		Previsão	
	R^2	RMSEC	R^2p	RMSEP		R^2	RMSEC	R^2p	RMSEP
GLI C = 0.51A - 0.018 0.995 0.099	0.994	0.095	0.994	0.095	GLI C = 5.01x10 ³ A ² + 0.47A + 0.015 0.995 0.096	0.995	0.093	0.995	0.093
XIL C = 0.88A - 0.179 0.984 0.178	0.976	0.212	0.976	0.212	XIL C = 4.72x10 ³ A ² + 0.66A - 0.049 0.988 0.156	0.980	0.198	0.980	0.198
GAL C = 2.18A - 0.224 0.987 0.164	0.948	0.294	0.948	0.294	GAL C = 2.41x10 ³ A ² + 1.71A - 0.104 0.989 0.146	0.948	0.301	0.948	0.301
ARA C = 0.80A - 0.146 0.969 0.248	0.993	0.279	0.993	0.279	ARA C = -2.64x10 ³ A ² + 0.95A - 0.248 0.972 0.237	0.991	0.264	0.991	0.264
MAN C = 0.44A - 0.038 0.996 0.093	0.985	0.182	0.985	0.182	MAN C = 9.95x10 ³ A ² + 0.43A - 0.027 0.996 0.093	0.985	0.183	0.985	0.183

MODELO LINEAR C					MODELO QUADRÁTICO C				
Equação	Calibração		Previsão		Equação	Calibração		Previsão	
	R^2	RMSEC	R^2p	RMSEP		R^2	RMSEC	R^2p	RMSEP
GLI C = 0.22A - 0.054 0.997 0.082	0.996	0.082	0.996	0.082	GLI C = 2.62x10 ³ A ² + 0.22A - 0.044 0.997 0.081	0.996	0.082	0.996	0.082
XIL C = 0.26A - 0.141 0.995 0.102	0.992	0.126	0.992	0.126	XIL C = 5.63x10 ³ A ² + 0.25A - 0.122 0.995 0.101	0.992	0.128	0.992	0.128
GAL C = 0.30A - 0.075 0.997 0.082	0.991	0.127	0.991	0.127	GAL C = -3.50x10 ³ A ² + 0.35A - 0.161 0.998 0.061	0.994	0.096	0.994	0.096
ARA C = 0.19A - 0.073 0.996 0.091	0.994	0.117	0.994	0.117	ARA C = -1.22x10 ³ A ² + 0.21A - 0.149 0.997 0.076	0.995	0.093	0.995	0.093
MAN C = 0.13A - 0.036 0.997 0.083	0.997	0.092	0.997	0.092	MAN C = -2.72x10 ³ A ² + 0.14A - 0.069 0.997 0.080	0.997	0.086	0.997	0.086

Algumas amostras do Programa de Melhoramento Genético da UFV foram analisadas com o modelo escolhido e a porcentagem de celulose e hemicelulose presentes nas amostras variou de 29,18 a 49,04% e 20,11 a 33,08%, respectivamente, indicando a boa capacidade de predição do modelo, uma vez que a faixa obtida se encontra próxima da observada na literatura¹⁻².

Conclusões

Os resultados indicaram que o modelo soma ponto a ponto destacou-se sobre os demais, devido aos baixos valores de $RMSEP$ e altos de R^2p . O modelo linear foi escolhido pelo princípio da parcimônia. As previsões realizadas pelo modelo na análise de amostras de hidrolisado de cana-de-açúcar mostraram ser satisfatórias uma vez que os percentuais dos carboidratos analisados se encontram dentro da faixa esperada.

Agradecimentos

PETROBRAS, CNPq, FAPEMIG, Prof. Reinaldo F. Teófilo.

¹Masarin, F.; Gurpilhares, D. B.; Baffa, D. C. F.; Barbosa, M. H. P.; Carvalho, W.; Ferraz, A.; Milagres, A. M. F; *Biotech. Biofuels* **2011**, *4*, 2.

²Santos, F. A.; Queiróz, J. H.; Colodette, J. L.; Fernandes, S. A.; Guimaraes, V. M.; Rezende, S. T.; *Quím. Nova*, **2012**, *35*, 1004.