

Calibração multivariada e espectroscopia no infravermelho próximo na determinação do parâmetro POL em caldo de cana

Patrícia Valderrama¹(PG)*, Jez Willian Batista Braga¹(PG), Ronei Jesus Poppi¹(PQ)

*patriciaaqq@iqm.unicamp.br

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Cx. P. 6154, Campinas-SP, CEP 13084-862

Palavras Chave: Calibração multivariada, Espectroscopia no infravermelho próximo, indústria alcooleira

Introdução

O açúcar polarizável (POL) é um dos parâmetros principais no controle de qualidade em indústrias alcooleiras. Visando aumentar a confiabilidade, uniformidade do método e a precisão das medidas, modelos de calibração multivariada, a partir da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), vem sendo desenvolvidos. Buscando uma melhoria desses modelos utilizou-se a seleção de variáveis através do iPLS (Mínimos Quadrados Parciais por intervalo) e avaliou-se a presença de *outliers* (amostras anômalas) através do leverage e resíduos espectrais da calibração e validação. Os resíduos na variável dependente (POL) também foram avaliados na calibração enquanto um teste de replicatas foi aplicado à validação. A validação de modelos de calibração multivariada é feita com base no cálculo e análise das figuras de mérito que certificam que o modelo proposto é confiável e atende às especificações impostas pela indústria e órgãos de fiscalização.

Resultados e Discussão

Utilizou-se 1003 amostras para a calibração e 378 amostras na validação, com concentrações entre 3,16 – 23,16 em % no caldo de cana-de-açúcar, na região do NIR (1100 - 2500 nm). Os dados foram centrados na média, utilizou-se 7 variáveis latentes e a região compreendida por volta de 1950 nm foi excluída do modelo, pois esta é referente à banda de combinação O-H da água¹. A otimização dos conjuntos de calibração e validação identificou um total de 89 e 25 *outliers* na calibração e validação, respectivamente. A eliminação dessas amostras possibilitou a redução dos erros de previsão iniciais em torno 30%. A seleção de variáveis resultou no intervalo de 1600 – 1850 nm onde predomina a absorção relativa ao primeiro sobretom dos grupos C-H presentes nos açúcares². Esse conjunto de variáveis independentes mais restrito tornou possível a redução final dos erros de previsão em torno de 65% como pode ser observado na Tabela 1 através dos valores de RMSEP. Ainda na Tabela 1 pode-se observar os valores das figuras de mérito que certificam a confiabilidade dos modelos construídos sendo que todos os resultados são referentes aos modelos otimizados.

29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Tabela 1. Figuras de Mérito.

Exatidão ^a	RMSEC _t	0,44
	RMSEC _i	0,29
	RMSEP _t	0,42
	RMSEP _i	0,27
Precisão ^a _t		0,08
Precisão ^a _i		0,03
Sensibilidade ^b _t		0,02
Sensibilidade ^b _i		0,58x10 ⁻³
Sensibilidade Analítica ^a _t		0,87x10 ⁻²
Sensibilidade Analítica ^a _i		0,24
Seletividade _t		9,56x10 ⁻²
Seletividade _i		1,58x10 ⁻²
Ajuste	inclinação _t	0,99 ± 0,01
	inclinação _i	0,99 ± 0,01
	intercepto _t	0,23 ± 0,02
	intercepto _i	0,10 ± 0,04
	R ² _t	0,99
	R ² _i	0,99
Razão Sinal/Ruído	Max _t	2,18x10 ³
	Max _i	77,04
	Min _t	24,58
	Min _i	1,98
Limite Detecção ^a _t		2,62x10 ⁻²
Limite Detecção ^a _i		0,74
Limite Quantificação ^a _t		0,09
Limite Quantificação ^a _i		2,45

a = % caldo e b = % caldo⁻¹; t = todas as variáveis (exceto a região de 1950 nm) e i = variáveis selecionadas pelo iPLS

Conclusões

A seleção de variáveis e a eliminação dos *outliers* produziram uma melhora significativa no modelo como pode ser observado através das figuras de mérito. O modelo pode ser considerado validado segundo a ASTM³, mostrando-se robusto e capaz de determinar concentrações com níveis de exatidão e precisão que atendem à regulamentação do setor⁴.

Agradecimentos



¹ Burns, D. A.; Ciurczak, E. W. *Handbook of Near-Infrared Analysis*. 2001.

² Tewari, J.; Mehrotra, R.; Irudayaraj, J. J. *Near Inf. Spec.* 2003, 11, 351.

³ Annual Book of ASTM Standards, *Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis*, E1655-00. 2000.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

⁴ Conselho dos Produtores de Cana-de-Açúcar, Açúcar e Alcool do Estado do Paraná: Consecana PR, *Normas Operacionais de Avaliação da Qualidade da cana-de-açúcar*. **2000**.