



POTENCIALIDADES DAS TÉCNICAS FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA E INFRAVERMELHO PRÓXIMO ALIADAS A QUIMIOMETRIA NA CALIBRAÇÃO DOS TEORES DE ÁGUA E ÁLCOOL EM AMOSTRAS DE CACHAÇA

Márcia Patrícia Reis Melo, Raimundo Clecio Dantas Muniz Filho, Maria Izabel Maretti Silveira Bueno, Márcia Miguel Castro Ferreira*

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154, CEP 13083-970. Campinas/Brasil

*E-mail: marcia@iqm.unicamp.br

Resumo

A cachaça é o destilado mais consumido no Brasil, com uma produção anual de cerca de 1,3 bilhões de litros. O crescente consumo nos mercados nacional e internacional e a necessidade de adequação às normas de qualidade vigentes apontam para a necessidade de métodos rápidos e confiáveis de análise qualitativa e quantitativa. Nesse contexto, este trabalho avaliou a utilização da Fluorescência de Raios-X (XRF) e Infravermelho próximo (NIR), acopladas a ferramentas quimiométricas no monitoramento de teores de água e álcool, em 83 amostras de cachaça. Os dados analíticos foram tratados através do método PLS. Valores de RMSEC de 1,87 e 1,33 e correlações de 0,89 e 0,96 foram obtidos na calibração dos teores de água e álcool, respectivamente, na construção dos modelos com dados de XRF. Para os dados NIR, valores de RMSEC de 1,36 e 2,40 e correlações de 0,94 e 0,80 foram obtidos nas calibrações de água e álcool, respectivamente.

Palavras chave - Cachaça, Quimiometria, Fluorescência de Raios X, Infravermelho Próximo.

INTRODUÇÃO

A cachaça, considerada a mais brasileira de todas as bebidas, é obtida a partir da destilação do mosto fermentado (vinho) da cana de açúcar (*Saccharum officinarum*). Sua produção no país teve início na época da colonização brasileira há quase 500 anos. Atualmente, existem mais de 30 mil produtores dessa bebida e cerca de cinco mil marcas distribuídas em todo o país [1].

Na produção dessa bebida, dois processos de destilação do vinho são mais utilizados: i) em batelada, realizado em alambiques de cobre (característico de métodos “artesaniais”), ii) por destilação contínua, em colunas de aço inoxidável (característico da produção de cachaça industrial) [2].

Por estar associada à caracterização de identidade cultural e à dispersão da produção em quase todo o país, a cachaça vem se estabelecendo como item importante na economia nacional e conquistando cada vez mais novos mercados. Dos cerca de 1,3 bilhões de litros produzidos anualmente, 14,8 milhões de litros são exportados. A cachaça é a segunda bebida alcoólica mais consumida no Brasil e a terceira bebida destilada em consumo no mundo [3].

Tendo em vista seu crescente consumo nos mercados nacional e internacional, surge a necessidade de métodos rápidos e confiáveis que permitam caracterizar parâmetros de qualidade dessa bebida. Nesse contexto, este trabalho propôs a utilização de técnicas instrumentais (Fluorescência de raios-X e Infravermelho próximo) acopladas a ferramentas quimiométricas, para monitorar parâmetros de qualidade da cachaça, garantindo dessa forma um produto final de qualidade e com aceitabilidade garantida no mercado externo.

EXPERIMENTAL

No total, 83 amostras de cachaça foram analisadas. Dessas, 29 adquiridas em comércio local da cidade de Campinas, enquanto as 54 restantes são amostras artesanais de alambique, provenientes das regiões de Piracicaba e Monte Alegre, todas localizadas no Estado de São Paulo, Brasil.



Utilizando um densímetro calibrado, obtiveram-se os valores de teor alcoólico das 83 amostras de cachaça devidamente destiladas [4]. Já o teor de água foi determinado através de titulação Karl Fischer, utilizando um titulador automático AF8 Volumetric Karl Fischer, da marca Orion [5]. Essas determinações foram realizadas em duplicata.

Posteriormente, as amostras foram então analisadas diretamente, usando-se espectrômetros Shimadzu, modelo EDX 700, equipado com um tubo de raios-X de ródio (Rh) metálico e UV-Vis-NIR, modelo Cary 5G duplo feixe, na aquisição dos espectros de XRF e NIR, respectivamente, apresentados na Fig 1.

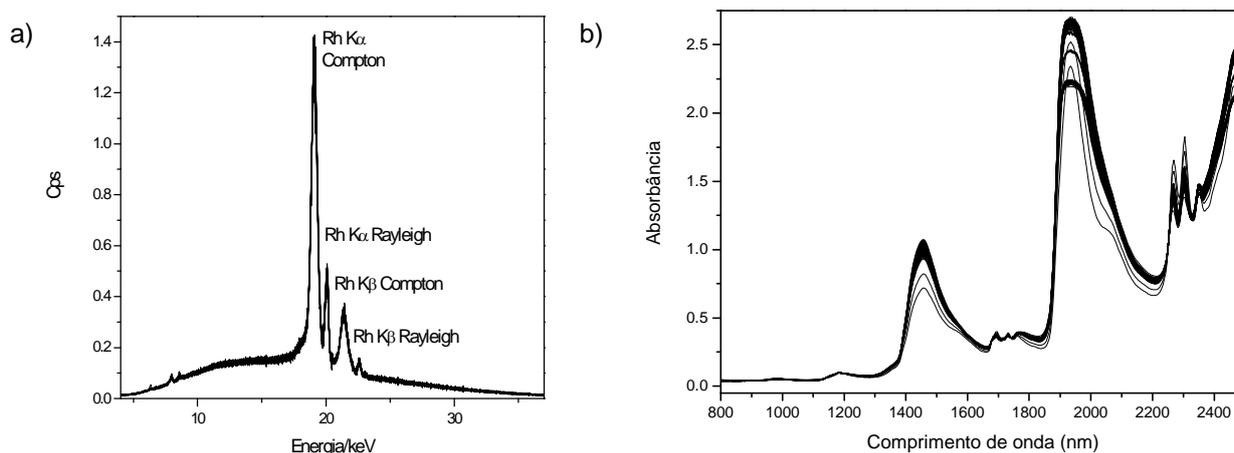


Fig. 1. Espectros sobrepostos das amostras de cachaça obtidos por: a) XRF e b) NIR.

Na obtenção dos espectros por EDXRF, todas as amostras foram irradiadas por um período de 300s, sem necessitarem de nenhum pré-tratamento. Colocaram-se 3 mL de cada amostra, em triplicata, em uma cela de polietileno específica para análises por EDXRF, cuja base é montada com um filme transparente (2,5 μm) de poli (terftalato de etileno) (ou Mylar®), estando este bastante esticado, objetivando-se obter uma distribuição homogênea do feixe de raios-X incidente. Em seguida, cada triplicata foi irradiada três vezes, por 300s em atmosfera de ar, com o canal de irradiação Ti-U (50 kV aplicado no tubo de raios-X), para aquisição de cada espectro, na faixa de 0 a 40 keV, com um passo de 0,02 keV, resultando em 2047 valores de energia para cada amostra.

Os espectros de absorção NIR das amostras de cachaça foram coletados na região de 800 a 2500 nm, com resolução de 4 nm, empregando cubetas de quartzo de caminho óptico de 1 mm e utilizando a água como espectro de referência. Todas as amostras foram analisadas sem necessitarem de nenhum pré-tratamento.

Em seguida, modelos de calibração usando regressão por quadrados mínimos parciais (PLS) foram obtidos no intuito de relacionar os dados obtidos pelos métodos padrão com os espectros de fluorescência de raios-X e infravermelho próximo. Os espectros foram centrados na média e o *software* utilizado foi o Pirouette, versão 3.11 [6].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, uma análise hierárquica de agrupamento (HCA) foi realizada para os dados de Raios X e NIR com o intuito de selecionar, uniformemente, amostras para validação externa dos modelos para teores de água e álcool. As amostras selecionadas estão discriminadas em pontos vermelhos, conforme apresentado na Fig 2.

Após a seleção das amostras dos conjuntos de calibração e validação externa, diversos modelos foram construídos e os dados estatísticos relativos a estes são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros da cachaça, obtidos com modelos construídos usando PLS.



¹VL=número de variáveis latentes para a regressão, ²RMSECV= *Root Mean Square Error of Cross Validation*, ³Rval =

Parâmetros	VL ¹	RMSECV ²	Rval ³	RMSEC ⁴	Rcal ⁵	RMSEP ⁶
Teor alcoólico (% v/v) por XRF	3	1,51	0,94	1,33	0,96	1,30
Teor água (% m/v) por NIR	3	2,15	0,84	1,87	0,89	1,75
Teor alcoólico (% v/v) por XRF	4	2,61	0,73	2,40	0,80	1,95
Teor água (% m/v) por NIR	6	1,49	0,92	1,36	0,94	1,36

Coefficiente de regressão para o modelo de validação, ⁴RMSEC = *Root Mean Square Error of Calibration*, ⁵Rcal = Coeficiente de regressão para o modelo de calibração, ⁶RMSEP = *Root Mean Square Error of Prediction*

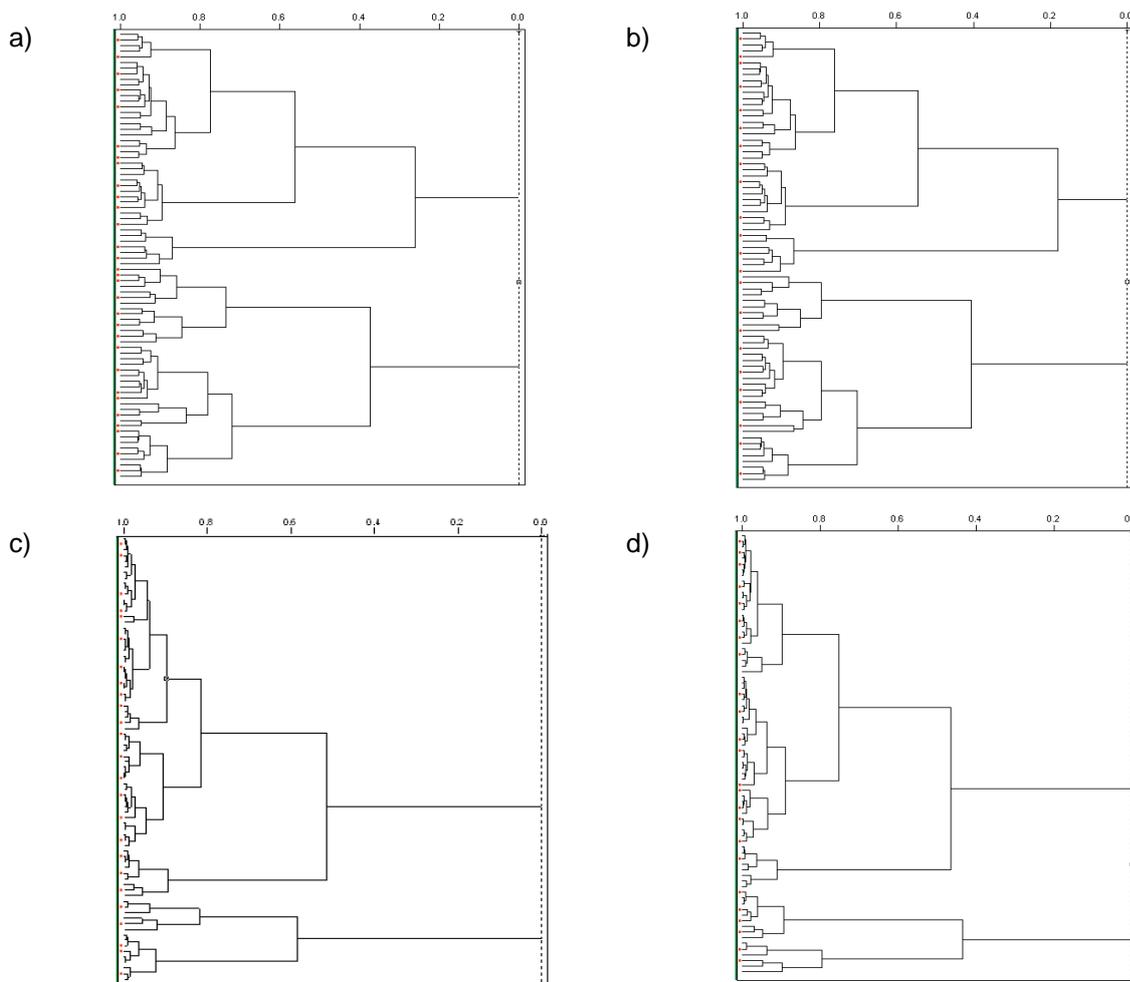


Fig. 2. Dendrogramas indicando as amostras selecionadas para validação externa: a) Teor de água/FRX; b) Teor de álcool/FRX; c) Teor de água/NIR em água; d) Teor de álcool/NIR em água.

Conforme pode ser visto na Tabela 1, os resultados obtidos foram satisfatórios para os modelos referentes aos teores de água e álcool. Nos modelos de XRF, foram utilizadas três variáveis latentes, com valores de erros médios quadráticos de previsão para calibração (RMSEC) de 1,87 e 1,33 e valores de correlação de 0,89 e 0,96, para calibração de água e álcool, respectivamente. Na calibração do teor de água, o erro relativo máximo obtido foi 5,98% e o mínimo foi 0,17%, enquanto que um erro relativo máximo de 7,01% e um mínimo de 0,11% foram obtidos na calibração do teor alcoólico.

Analisando modelos NIR, através dos valores de RMSECV, RMSEC, Rval e Rcal referentes aos teores alcoólicos e de água da Tabela 1, pode-se perceber o potencial da técnica NIR na calibração desses dois parâmetros. No entanto, observam-se menores erros e melhores valores de correlação tanto para a calibração como na previsão do teor de água. O erro relativo máximo obtido foi 3,97% e o menor foi 0,02% para calibração do teor de água, enquanto que um erro relativo máximo de 17,65% e um mínimo de 0,26% foram obtidos na calibração do teor alcoólico.



Os gráficos de valores previstos por valores medidos referentes aos modelos acima citados para o teor alcoólico e de água estão ilustrados na Figura 3.

Observando os valores dos parâmetros estatísticos que indicam a capacidade de previsão desses modelos, valores de RMSEP de 1,75 e 1,30 e valores de coeficientes de correlação, R_{prev} de 0,88 e 0,91 para água e álcool respectivamente, são indicativos de que o modelo XRF para o álcool pode ser utilizado no controle de qualidade da bebida.

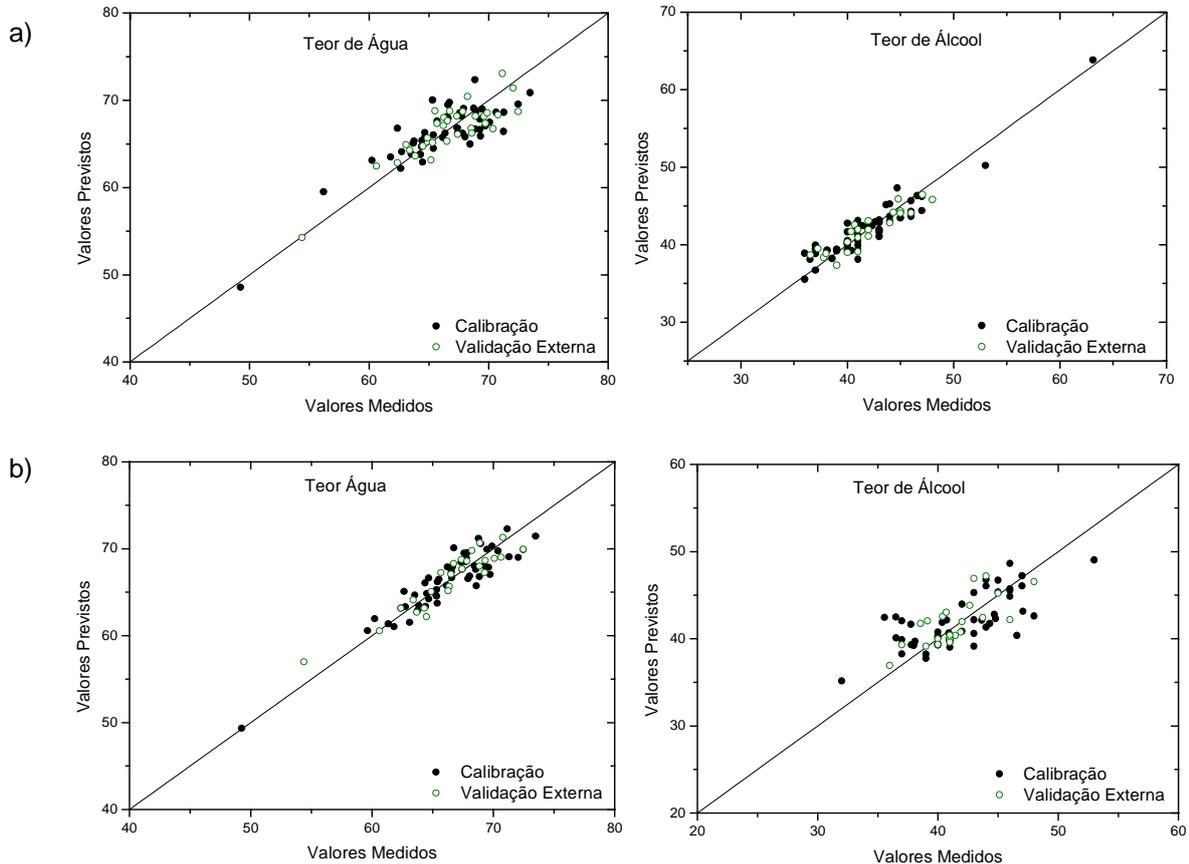


Fig. 3. Gráficos dos valores previstos *versus* medidos para teor de água e álcool: a) XRF; b) NIR.

Nos modelos NIR, foram obtidos valores de RMSEP de 1,36 e 1,95 e valores de R_{prev} de 0,93 e 0,74, para água e álcool respectivamente. Observa-se que o modelo obtido para água mostrou-se eficiente na etapa de previsão.

CONCLUSÃO

As técnicas de FRX e NIR aliadas a quimiometria mostraram-se metodologias rápidas, sem necessidade de preparo de amostras e ambientalmente corretas (sem uso de reagentes), o que possibilitou a determinação dos teores de água e alcoólico das cachaças, numa mesma medida.

REFERÊNCIAS

- [1] Reche RV, Franco WF (2009) 32:332-336
- [2] Souza PP, Oliveira LCA, Catharino RR, Eberlin MN, Augusti DV, Siebald HGL, Augusti R (2009) 115:1064-1068



[3] Verdi AR (2006) 36:93-98

[4] Zenebon O, Pascuet NS, Tiglia P (2008) Métodos físico-químicos para análise de alimentos, 4ª ed. São Paulo, São Paulo

[5] Leite F (2002) Validação em análise química, 4ª ed. Campinas, São Paulo

[6] Martens H, Naes T (1989) Multivariate Calibration, John Wiley & Sons Ltd

