

3º Workshop da Rede Repensa - Fortalecimento de redes de laboratórios e produção de materiais de referência

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE UM MATERIAL DE REFERÊNCIA CANDIDATO DE FOLHAS DE CANA-DE-AÇÚCAR POR INAA



Maria Isabel Vega Martinez
Elisabete A. De Nadai Fernandes
Rolf Zeisler

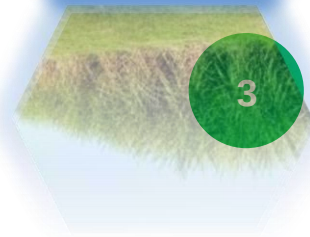
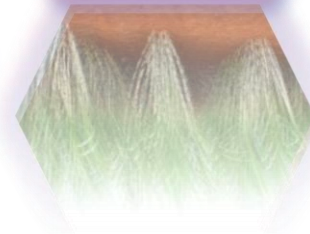
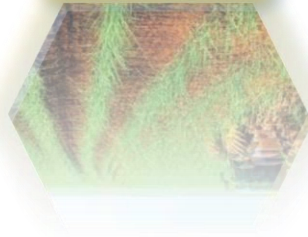
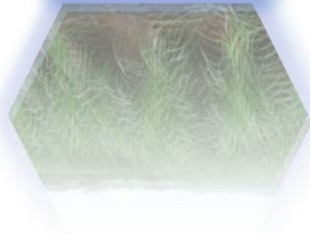
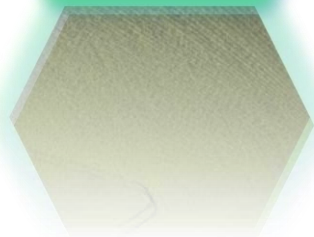
mvega@usp.br

SUMÁRIO



- Introdução - Material de referência
- Objetivo
- Obtenção do Material de Referência candidato
- Caracterização Física
 - Métodos e resultados
- Caracterização Química
 - Métodos e resultados
- Considerações Finais

1. INTRODUÇÃO



MATERIAL DE REFERÊNCIA

Definição

- ❖ Material homogêneo e estável em relação a propriedades específicas

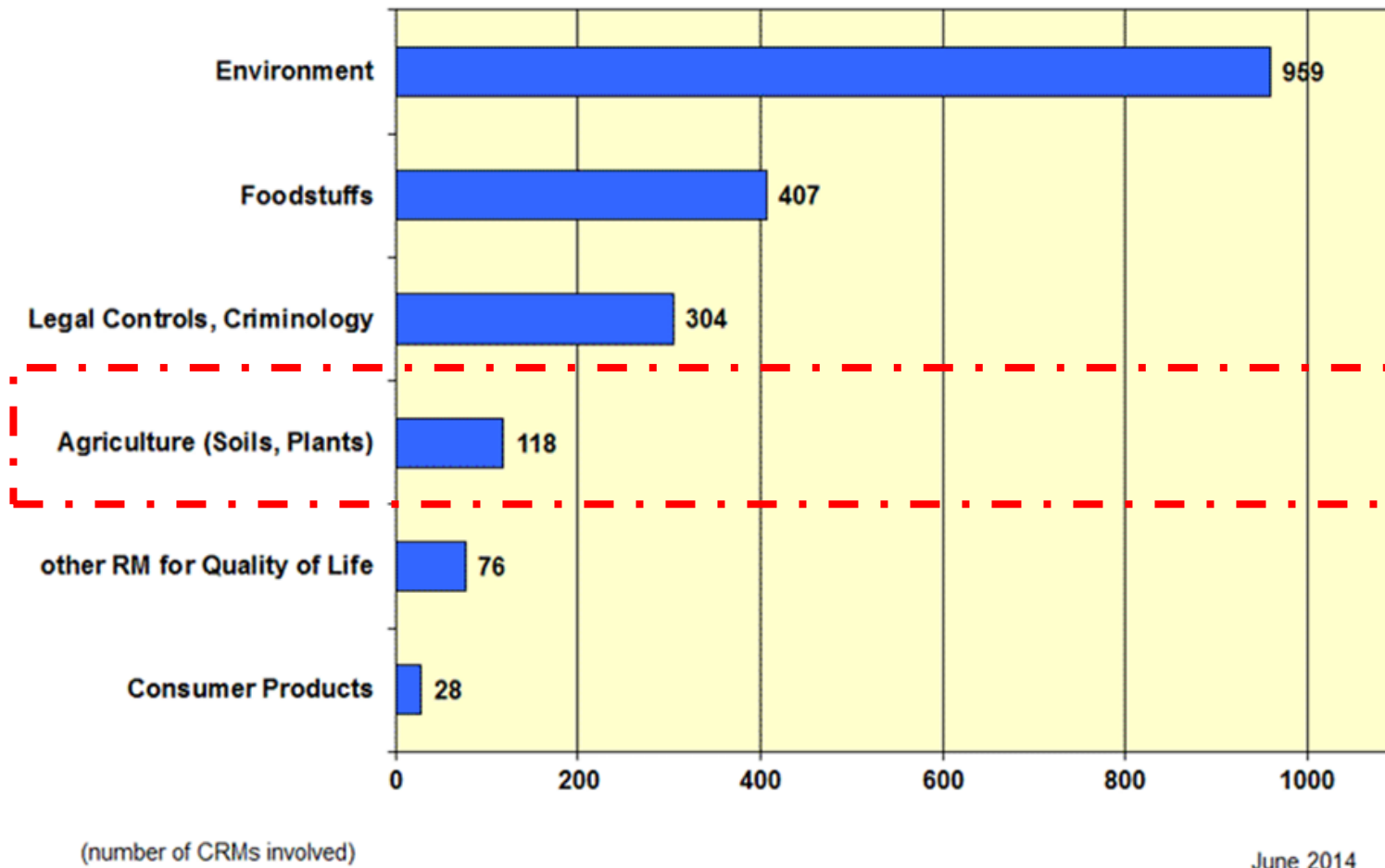


Usos

- ❖ Desenvolvimento de métodos
- ❖ Calibração
- ❖ Verificação, validação e controle da qualidade



COMAR



CANA-DE-AÇÚCAR

Motivação

- Cultura produzida em mais de 90 países
- Importância econômica
 - açúcar, etanol e energia
- Composição diferenciada
 - silício, fibra e lignina
- Aumento da produtividade
- Suporte das medições analíticas



CANA-DE-AÇÚCAR - RM

Importância

- Controle da qualidade da avaliação nutricional
- Desenvolvimento de novos métodos
- Rastreabilidade
- Otimizar o uso de fertilizantes
- Desenvolvimento de novas variedades



CARACTERIZAÇÃO

Importância

Avaliar e definir as propriedades inerentes e características do material de referência candidato

Tipos de caracterização

Física

- ❖ Umidade residual
- ❖ Tamanho de partícula

Química

- ❖ Estudo da homogeneidade

TÉCNICAS ANALÍTICAS

Fatores importantes

- ❖ Matriz
- ❖ Analito
- ❖ Fração de massa
- ❖ Limite de detecção
- ❖ Preparação da amostra
- ❖ Massa da amostra
- ❖ Repetição (precisão)
- ❖ Incertezas
- ❖ Rastreabilidade



ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Características

- Não destrutiva
- Não requer dissolução da amostra
- Efeitos de matriz insignificantes
- Baixos limites de detecção
- Incertezas baixas e conhecidas
- Alta rastreabilidade metrológica

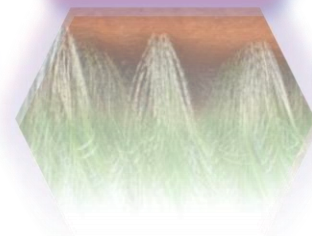
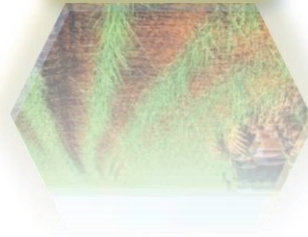
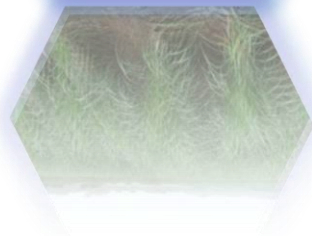
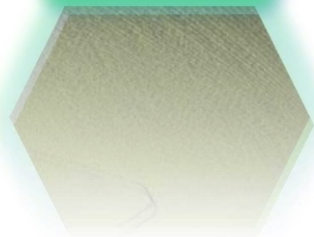


ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Aplicação

- Biomedicina, forense, ambiental, indústria, nutrição, geologia e outros
- Avaliação de homogeneidade
- Incerteza da não homogeneidade
- Massa mínima de amostra
- Certificação

2. OBJETIVO



OBJETIVO

GERAL



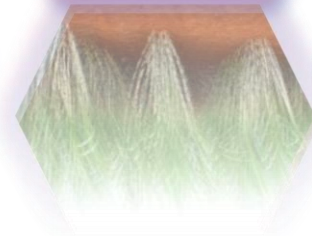
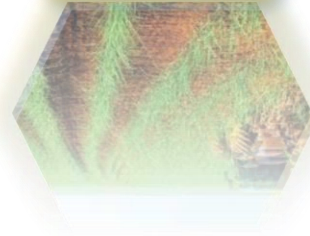
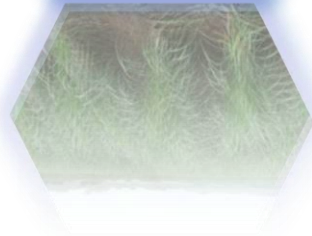
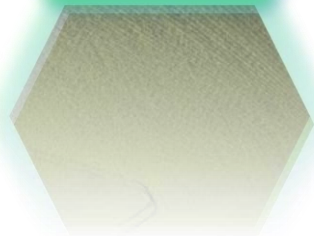
Produzir um material de referência de folhas de cana-de-açúcar para atender as necessidades do setor sucroenergético

ESPECÍFICO



Caracterizar o material candidato usando uma técnica analítica adequada

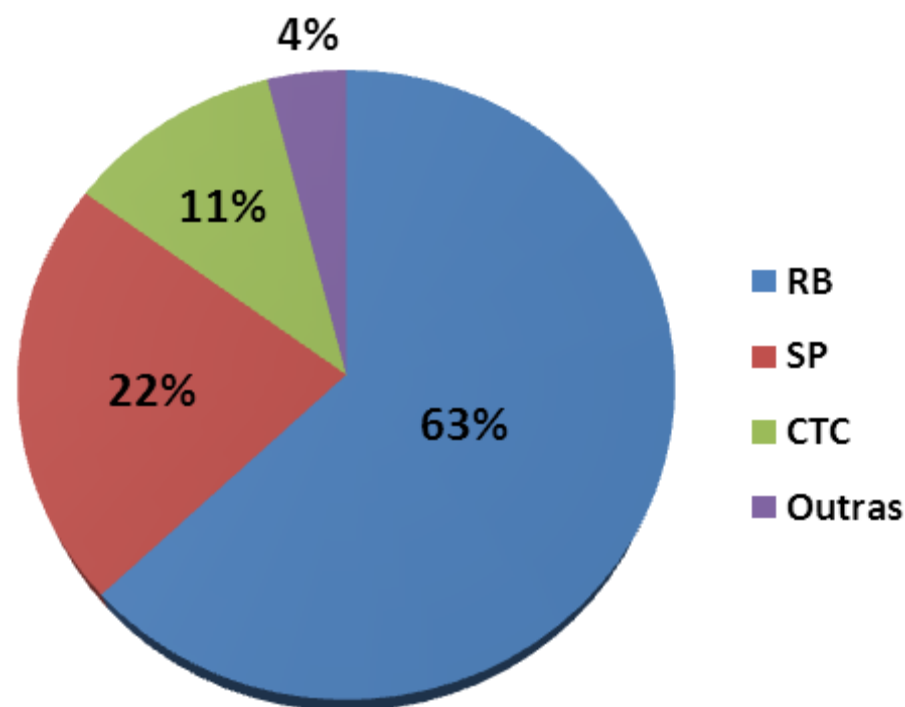
3. OBTENÇÃO DO MATERIAL DE REFERÊNCIA CANDIDATO



SELEÇÃO DO MATERIAL CANDIDATO

146 variedades cultivadas

- ❖ Variedades mais plantadas
- ❖ Alta produtividade
- ❖ Alto conteúdo de açúcar
- ❖ Tempo de maturação
- ❖ Resistência a doenças e mudanças climáticas
- ❖ Tolerância a pragas
- ❖ Composição nutricional adequada



VARIEDADES MAIS PLANTADAS



RB 855156



SP 832847



CTC 2



CTC 11



CTC 14



RB 965902

VARIEDADES MAIS PLANTADAS



IAC SP 955000



CTC 4



CTC 17



RB 966928

SP (2ª produzida)
Brasil (4ª produzida)



CTC 15



CTC 20

CANA-DE-AÇÚCAR

Coleta de amostra

- Folha +1
- Cana-planta
- 5 meses de idade
- Latossolo vermelho
- 90 kg de amostra



PREPARO DA AMOSTRA

Material candidato

- Folha dividida em 3 partes
- Terço médio (20-30 cm)
- Separação de folhas e nervuras
- 35 kg de folhas sem nervuras



**Terço médio
(20 cm)**



**Folha sem
nervura**



Amostra

PREPARO DE AMOSTRA

Secagem

Teste

- Estufa (72h, 50°C)
- Liofilizador (72h)

Material candidato

- Liofilizado (72h)
- Umidade (70%)
- 10 kg material seco



PREPARO DA AMOSTRA

Moagem

Moinhos

- Facas
- Rotor
- Bolas

Peneiras

- 100 μm e 250 μm

Material candidato

- Moinhos de facas e bolas
- Peneira de 100 μm



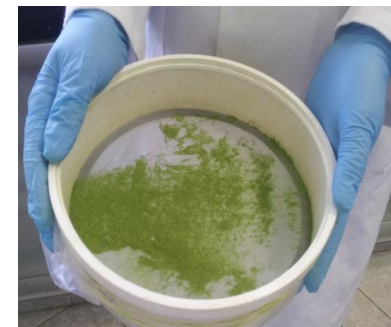
Facas



Rotor



Bolas



Peneira

OBTENÇÃO DO MATERIAL

Material candidato

- 8 kg de material moído
- Homogeneizado
- 400 frascos
 - 20 g cada



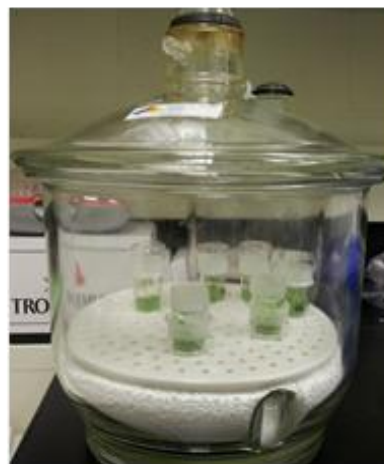
4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA



CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

Umidade residual

- 1 g de amostra
- 10 frascos
- Dessecador (1 semana)
- Estufa ($80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$)
2h, 5h, 20h, 42h e 67h
- Material de referência
SRM1570, SRM1571,
SRM1572, SRM1573,
SRM1573a



UMIDADE RESIDUAL

Resultado

Método (n=10)	Média (%)	sd	RSD (%)
Dessecador	4,360	0,063	1,44
Estufa (5h)	4,497	0,078	1,73

CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

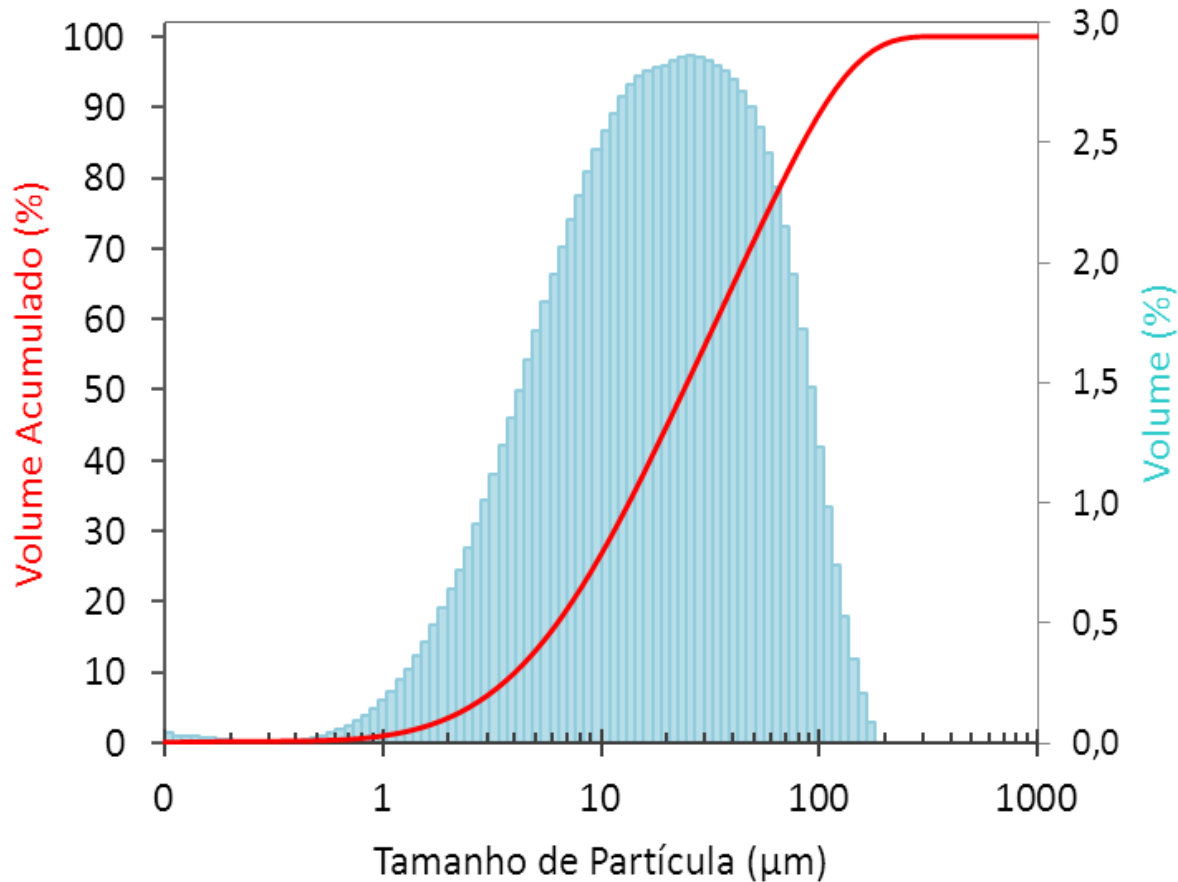
Tamanho de partícula

- 3 porções analíticas
- Analisador de tamanho de partículas por difração a laser
- Dispersão úmida



TAMANHO DE PARTÍCULA

Resultado



Volume acumulado (%)	Tamanho de partícula (μm)
10	4
50	25
90	110

5. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA



HOMOGENEIDADE ENTRE FRASCOS

Preparação da amostra

- 10 frascos
- Pastilhas de 180 mg
- Materiais de referência
SRM 1570 (Folhas de espinafre)
SRM 1571 (Folhas de pomar)
SRM 1572 (Folhas de citros)
SRM 1573 (Folhas de tomate)



Amostra



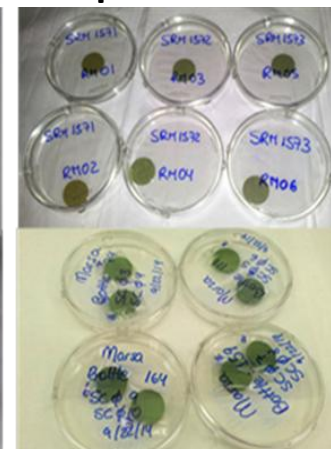
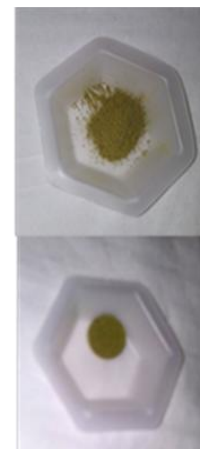
RMs



Molde de pastilhas



Prensa
(10 t)



Pastilhas

HOMOGENEIDADE ENTRE FRASCOS

Preparação de padrões

- Lâminas de metal e sais de alta pureza
- HNO_3 65% e HCl 37%
- Água ultrapura
- Papel filtro
- Secagem em capela de fluxo laminar
- Pastilhas



Reagentes



Ácidos



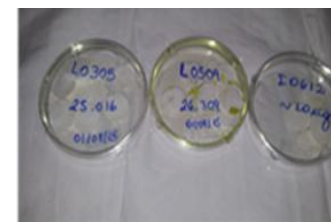
Solução padrão



Papel filtro



Prensa

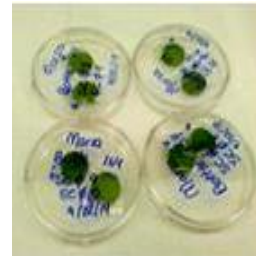


Pastilhas

ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Radionuclídeos de meia-vida curta

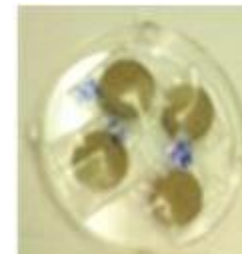
- Amostras e RMs
- Padrões
- Monitor de fluxo de Ti
- Reator do NIST (RT-2)
- Tempo de irradiação: 2 min
- Fluxo de nêutrons térmicos:
 $3.4 \times 10^{13} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$



Amostra



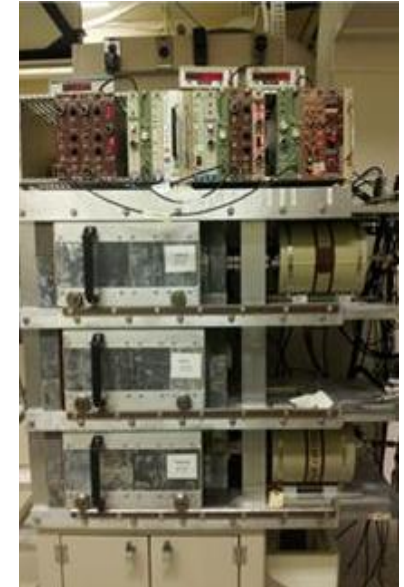
Padrão



RMs



Coelho

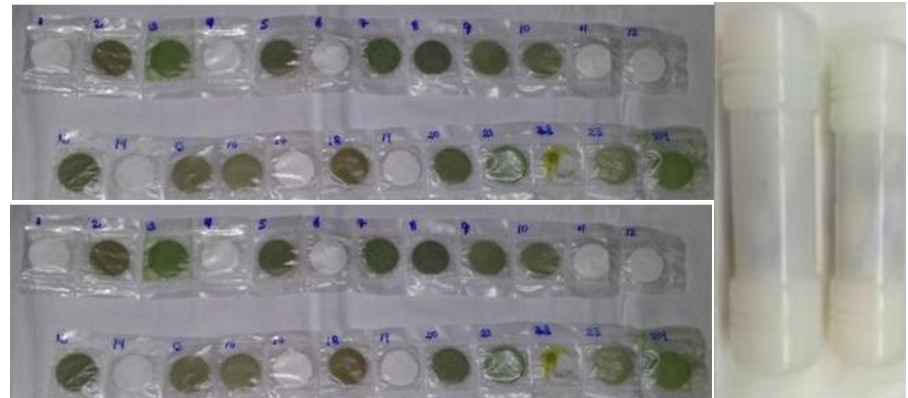


Detector

ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Radionuclídeos de meia-vida longa

- Amostras e RMs
- Padrões
- Reator do NIST (RT-2)
- Tempo de irradiação: 12h
- Fluxo de nêutrons térmicos:
 $3.4 \times 10^{13} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$



Amostra, padrão e RMs

Coelho

DETERMINAÇÃO ELEMENTAR

Meia-vida curta

- Amostra/detector
Distância: 10 cm
- Contagem: 10 min
- Detector: HPGe (33.6%)

Meia-vida longa

- 1ª contagem: 3 dias (2h)
- 2ª contagem: 14 dias (12h)
- Amostra/detector
1ª Distância: 10 cm
2ª Distância: 2 cm

Cálculo

- Software Canberra
Genie 2000

Quantificação

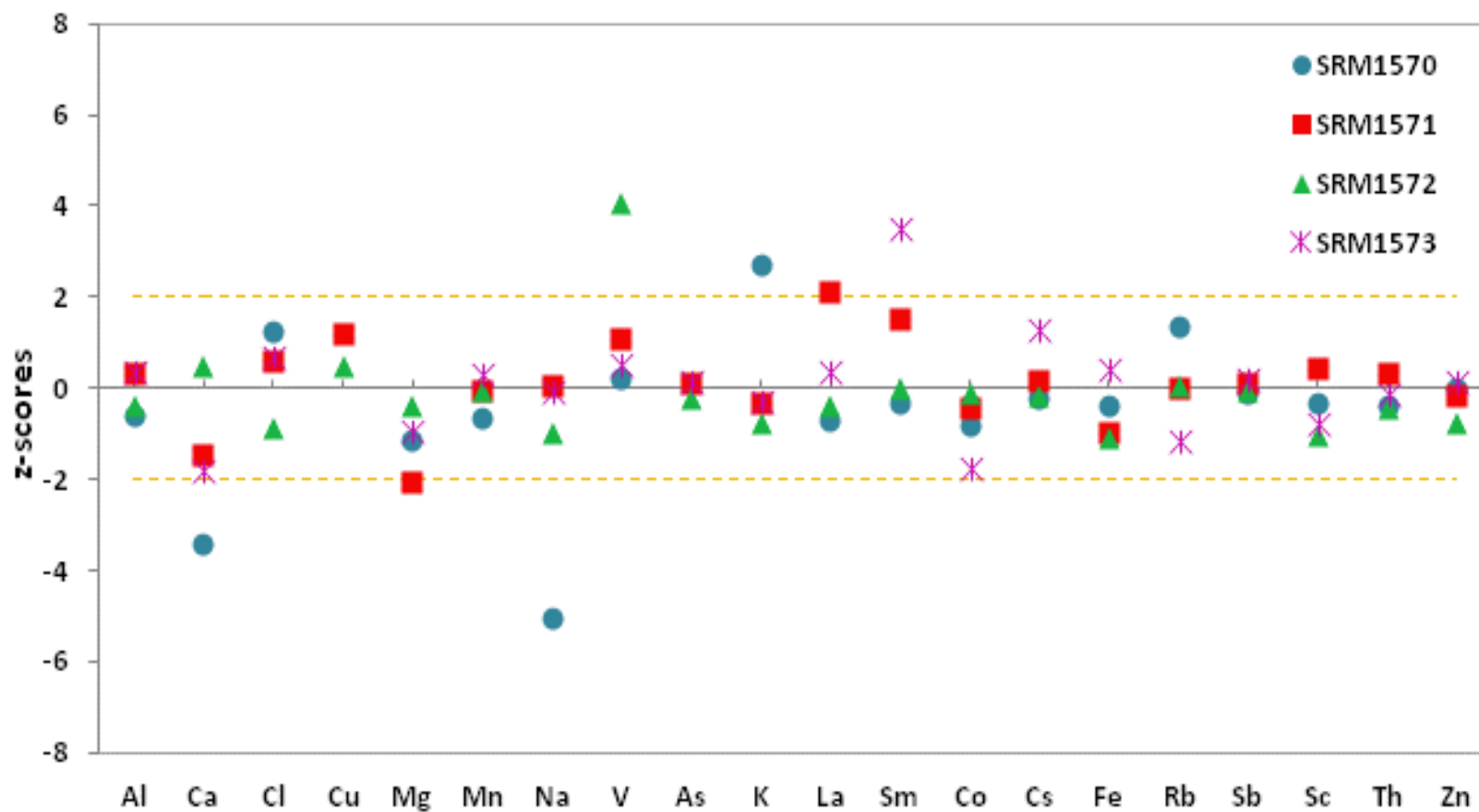
- Método comparativo

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

RESULTADOS



CONTROLE DA QUALIDADE



HOMOGENEIDADE

Elemento	Fração de massa (mg/kg)	SD	u_{exp} (%)	u_c (%)	u_{AN} (%)	u_{HOM} (%)
Al	1882	9	0,66	0,41	1,21	-*
Ca	4236	81	1,96	1,66	1,21	-
Cl	3603	27	0,78	0,63	1,21	-
Mg	1604	80	4,79	4,59	1,21	0,67
Mn	131,3	1,7	0,59	1,07	1,21	-
V	0,550	0,071	14,9	13,1	1,21	6,95
Br	21,71	0,23	1,24	1,07	1,50	-
K	17800	106	1,83	0,60	1,50	0,93
La	0,818	0,006	2,84	0,77	1,50	2,32
Sm	0,060	0,002	3,13	2,86	1,50	-
Na	5,28	0,09	5,76	0,99	1,50	5,48

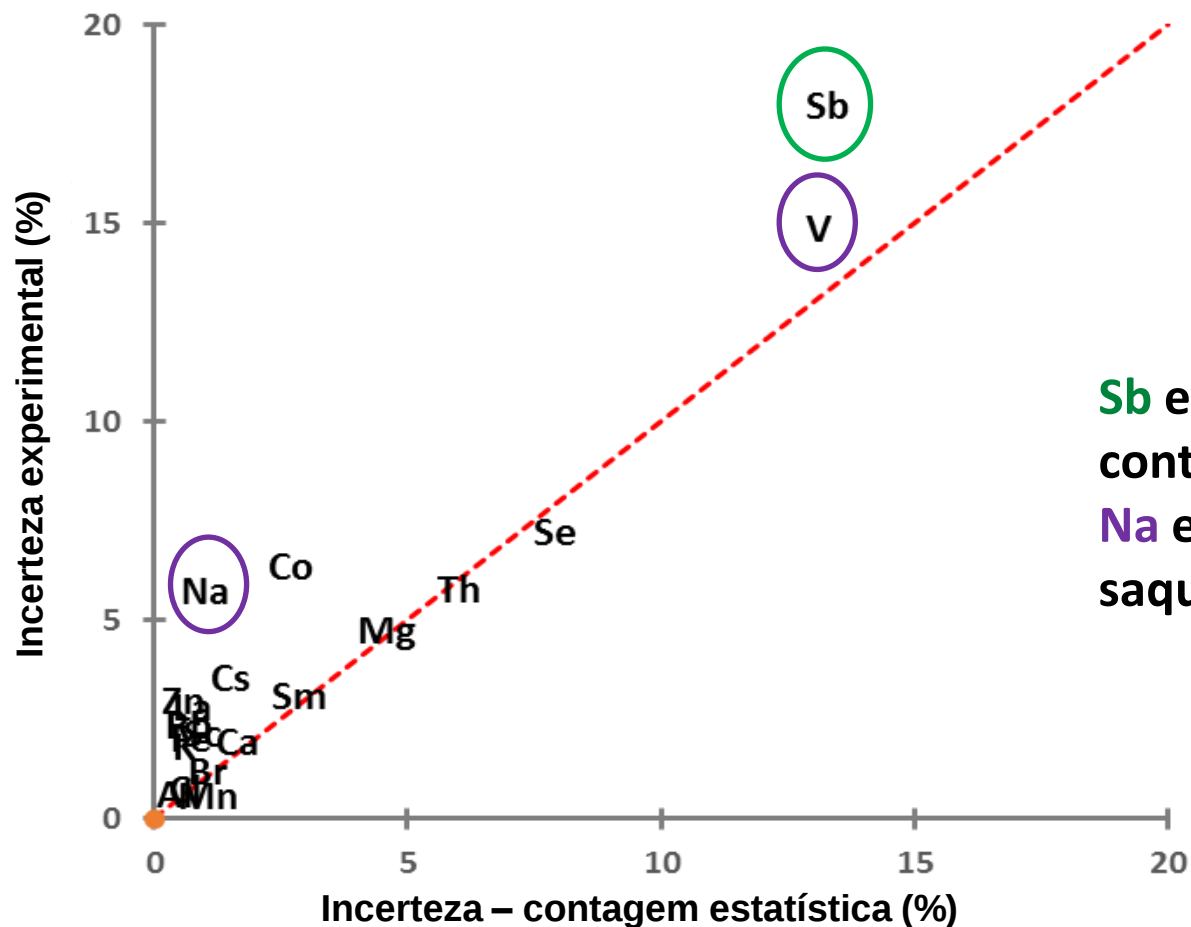
* u_{HOM} valores não calculados devido aos valores negativos obtidos da diferença entre u_{exp} , u_c e u_{AN}

HOMOGENEIDADE

Elemento	Fração de massa (mg/kg)	SD	u_{exp} (%)	u_c (%)	u_{AN} (%)	u_{HOM} (%)
Co	0,039	0,001	6,37	2,67	2,00	5,43
Cs	0,214	0,003	3,59	1,50	2,00	2,57
Fe	232,0	1,7	2,35	0,74	2,00	0,99
Rb	16,14	0,11	2,37	0,69	2,00	1,07
Sb	0,013	0,001	18,0	13,3	2,00	12,02
Sc	0,0511	0,0005	2,16	0,94	2,00	—*
Se	0,216	0,017	7,24	7,92	2,00	—
Th	0,0271	0,0016	5,80	6,02	2,00	—
Zn	13,85	0,08	3,02	0,57	2,00	2,19

* u_{HOM} valores não calculados devido aos valores negativos obtidos da diferença entre u_{exp} , u_c e u_{AN}

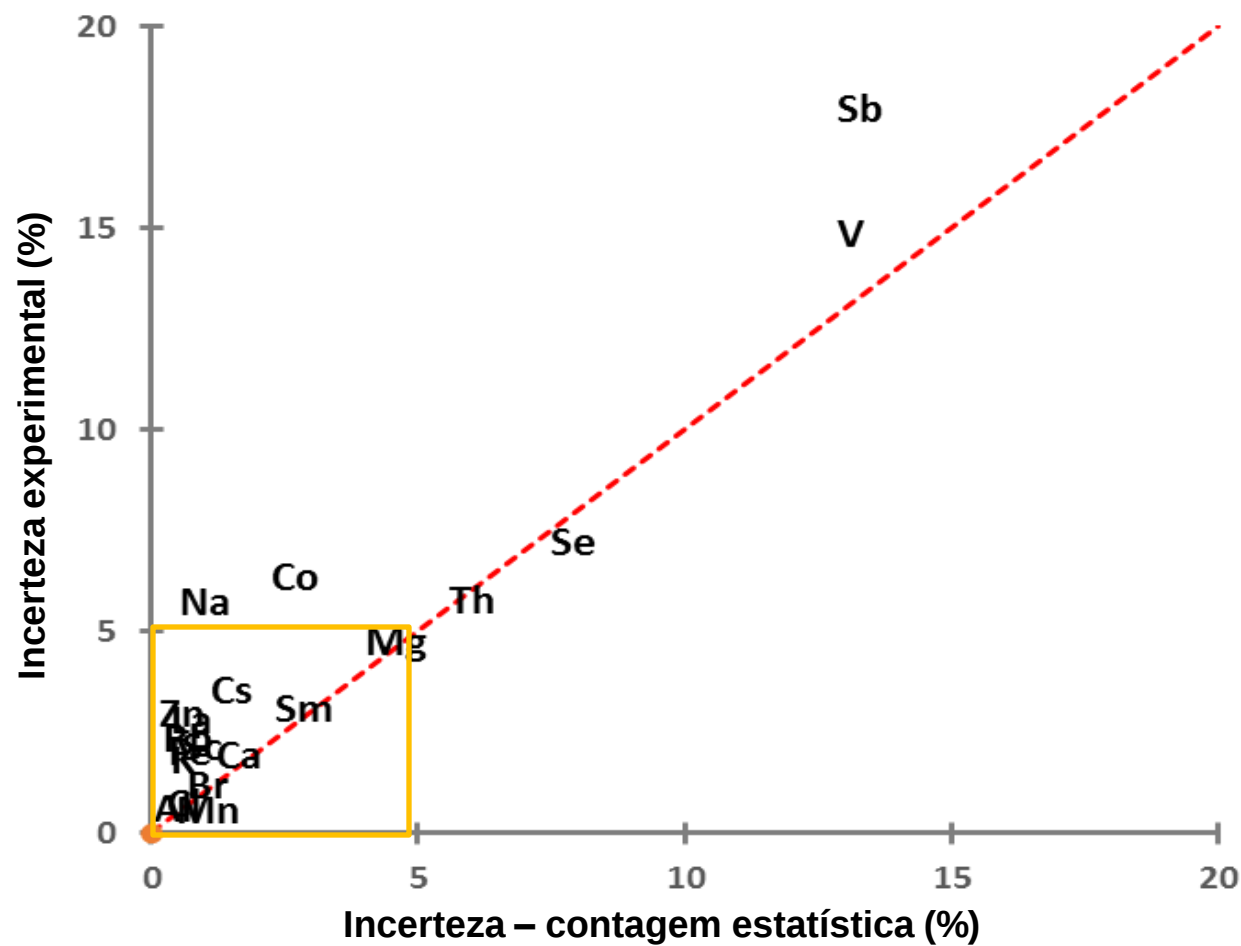
INCERTEZAS



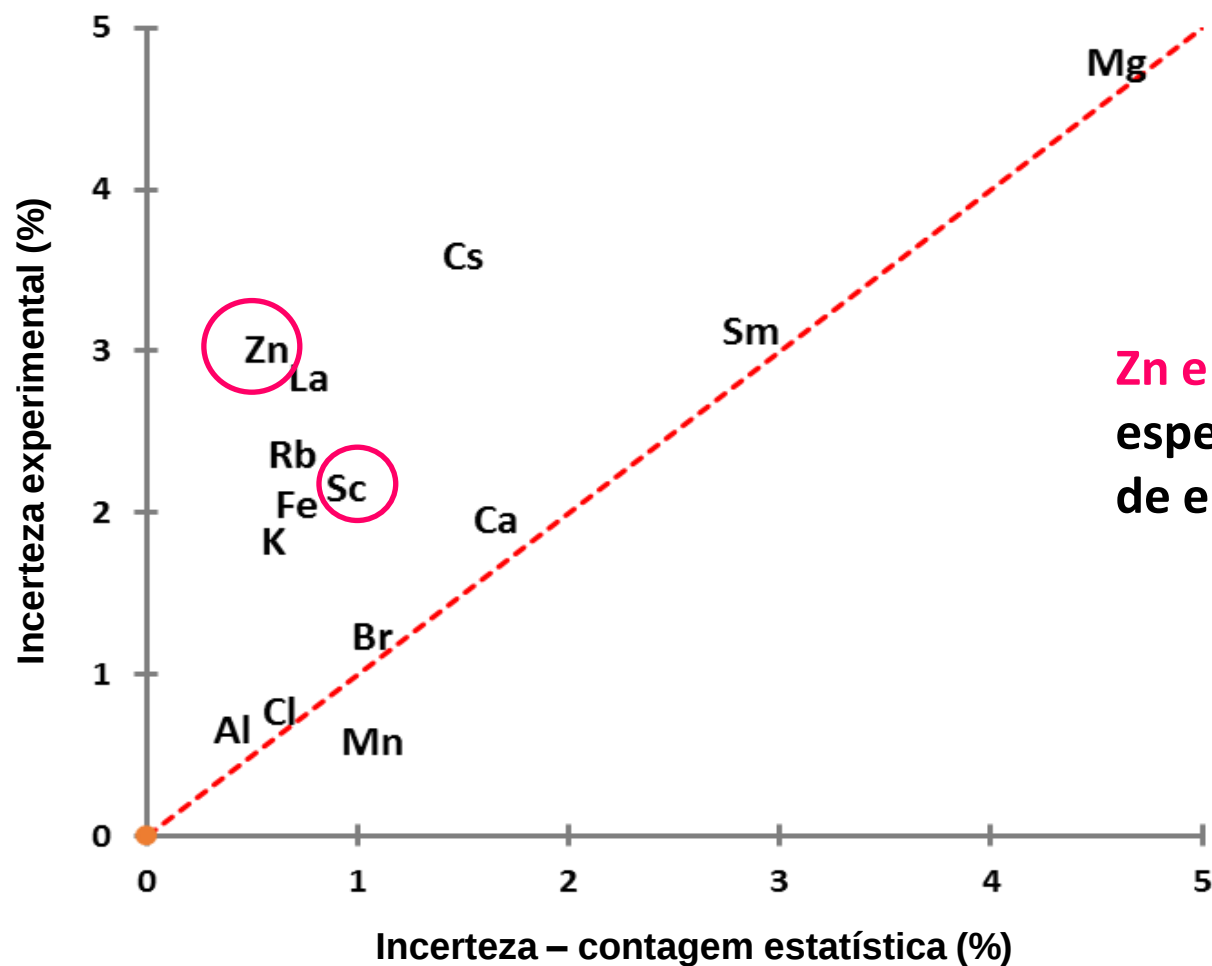
Sb e **V** : Incerteza da contagem estatística

Na e **V** : Contribuição dos saquinhos de plástico

INCERTEZAS

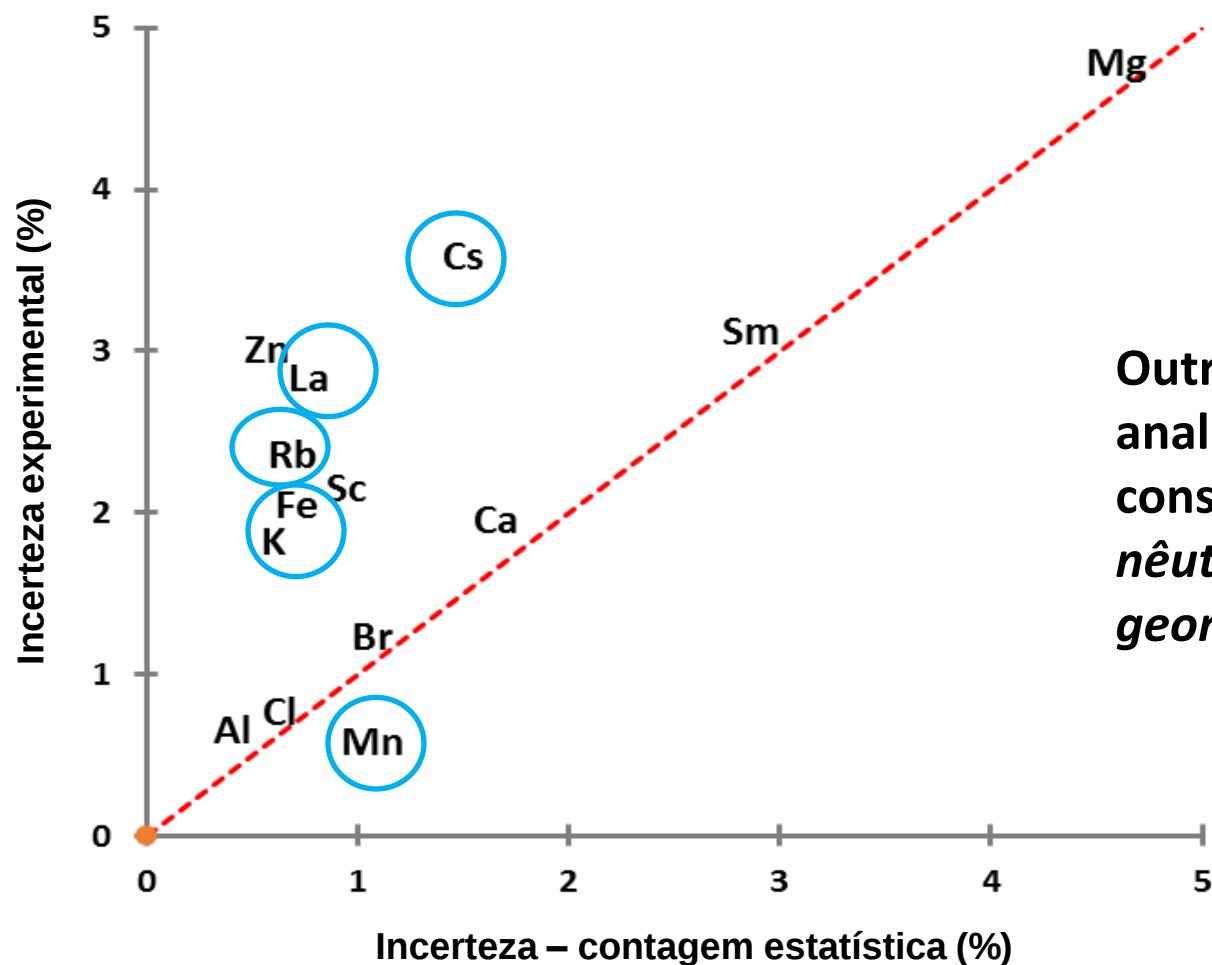


INCERTEZAS



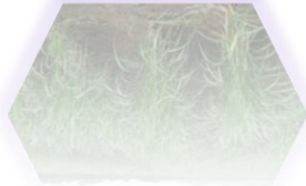
Zn e Sc : Interferências espectrais nas linhas de energia

INCERTEZAS



Outras incertezas analíticas devem ser consideradas (*fluxo de nêutrons, irradiação e geometria*)

6. CONSIDERAÇÃO FINAL



CONSIDERAÇÃO FINAL

O Material de Referência Candidato de Folhas de Cana-de-Açúcar apresenta:

- ❖ Partículas menores que 110 μm
- ❖ Umidade residual de 4,5%

A caracterização química usando INAA permitiu avaliar 20 elementos de interesse, encontrando-se:

- ❖ Homogeneidade: Al, Br, Ca, Cl, Cs, Fe, K, La, Mg, Mn, Rb, Sc, Sm e Zn ($u_{\text{exp}}, u_{\text{c}} < 5\%$)

CONSIDERAÇÃO FINAL

- ❖ $u_{\text{exp}} > 5\%$: Co, Na, Sb, Se, Th, V
 - Contribuição de saquinhos de plástico: Na e V
 - Contagem estatística baixa: Sb, Se, Th e V

Agradecimentos





OBRIGADA PELA ATENÇÃO