

**ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA AVALIAÇÃO
DO TEOR DE BORRACHA SECA EM COÁGULO DE BORRACHA NATURAL**

Regina Kitagawa Grizotto

Eng. Alimentos, Dra., PqC da URPD-Colina/APTA/SAA

regina.grizotto@sp.gov.br

Adriana Novais Martins

Eng. Agrônoma, Dra., PqC da URPD Marília/APTA/SAA

adriana.martins@sp.gov.br

Antonio Lúcio Mello Martins

Eng. Agrônomo, Dr, PqC da URPD-Pindorama/APTA/SAA

almartins@sp.gov.br

Marli Dias Mascarenhas Oliveira

Eng. Agrônoma, MSc, Instituto de Economia Agrícola/APTA

marlimascarenhasoliveira@gmail.com

Elaine Cristine Piffer Gonçalves

Eng. Agrônoma, Dra, PqC da URPD-Colina/APTA

elaine.piffer@sp.gov.br

Em 2022, a produção brasileira de coágulo de borracha foi de 416.964 t em uma área de 186.727 ha, conforme dados do IBGE (IBGE, 2022), sendo o estado de São Paulo, o principal produtor nacional, respondendo por 68,2% do volume produzido (227.163 t), em aproximadamente 113,3 mil ha de área cultivada. (IEA, 2024).

Um indicador de preço da borracha utilizado como referência em diversas operações é a Política de Garantia de Preços Mínimos (PGPM), que visa garantir uma remuneração mínima aos produtores rurais e também às ações ligadas a outras políticas agrícolas, incluindo uma

referência para o crédito rural, assim o governo federal publicou a normativa Portaria Interministerial MAPA/MF/MPO/MDA nº 11 de 28 de Agosto de 2023, estabelecendo preços mínimos de R\$ 3,27/kg para o látex de campo com 31% de teor de borracha seca, e R\$ 4,30/kg para o coágulo virgem a granel com 53% de teor de borracha seca (Ministério da Agricultura e Pecuária, 2023). O *DRC (Dry Rubber Content)* ou conteúdo de borracha seca do látex é a porcentagem em peso de borracha seca contida em 100g de látex e precipitada por ação de solução de ácido acético, assim o conteúdo de borracha seca (*DRC*) do látex forma a base dos pagamentos aos produtores e, conseqüentemente, sua estimativa acurada é muito importante (Filho et al,1996).

Tendo em vista a importância da correta avaliação do teor de borracha seca, e o fato de não haver qualquer norma para análise do *DRC* de coágulos de borracha, a APTA, em suas Unidades Regionais de Pesquisa e Desenvolvimento (URPD) de Colina, Marília, e Pindorama, juntamente com o Instituto de Economia Agrícola (IEA), e apoio da iniciativa privada, vem desenvolvendo desde julho de 2022 o estudo “Metodologias para amostragem e análise de *DRC (Dry Rubber Content)* em coágulos de borracha natural”, cujo objetivo principal é o desenvolvimento de metodologia padrão para amostragem dos coágulos e análise de *DRC* visando garantir homogeneidade e transparência na comercialização. A equipe de pesquisadores da APTA-Regional, após visitas a diversas usinas processadoras de borracha, constatou que cada unidade define sua própria metodologia de análise de *DRC*, o que gera descontentamento e falta de padronização na comercialização. A falta de metodologia padrão também impossibilita aos produtores a realização de análises contra provas em laboratórios externos de forma a aferir os dados fornecidos pelas usinas, assegurando desta forma, transparência nas negociações. Além disso, a análise tradicional de *DRC* é demorada, levando de 7 a 10 dias para serem concluídas devido ao longo tempo de processamento das amostras e secagem. Ou seja, o produtor recebe pela borracha e somente muitos dias após ficar sabendo quanto de matéria seca (*DRC*) tinha no seu lote.

No intuito de reduzir o tempo de análise de *DRC*, e auxiliar o produtor nas negociações de sua borracha, está sendo proposto o uso da tecnologia de espectroscopia na região de luz do infravermelho próximo, também conhecido por *NIRS (Near Infrared Spectrometer)*. O princípio da espectroscopia consiste na aplicação da luz no comprimento de onda do infravermelho próximo, entre 780 a 2500 nm, para avaliar de forma quantitativa e qualitativa os componentes moleculares. O espectrômetro *NIR* mede as variações no momento de dipolo (diferença de eletronegatividade) em consequência do movimento vibracional de seus átomos presentes na matéria. Quando a radiação infravermelha atinge as ligações C-H, O-H, N-H presentes na

borracha, elas sofrem estiramentos (distância interatômica) e deformações angulares (variação no ângulo entre duas ligações), cuja diferença de eletronegatividade é medida pelo espectrômetro *NIR*.

O espectrômetro *NIR* é um equipamento extremamente versátil sendo utilizado para diferentes tipos de matrizes alimentícias ou não, como por exemplo, madeira (Soares *et al.*, 2017), milho (Paranhos *et al.*, 2021), caju (Ribeiro *et al.*, 2016), café (Correia *et al.*, 2022), além de diversos trabalhos na predição da qualidade nutricional de forrageiras (Guimarães *et al.*, 2023; Serafim *et al.*, 2020; Gontijo Neto *et al.*, 2012; Cozzolino e Labandera, 2002), entre outros.

Neste trabalho está sendo utilizando dois espectrômetros modulares FT-*NIR*: um modelo de bancada, NIRFlex® N500, marca Büchi Labortechnik AG (Flawil, Suíça) (*Figura 1*), e outro portátil, modelo MICRONIR On Site W, marca Viave (Califórnia, EUA) (*Figura 2*). Esses dois equipamentos encontram-se instalados nas dependências da APTA URPD-Colina. Nestes equipamentos serão construídos modelos de regressão para estimativa do teor de *DRC*, cujos valores poderão ser conhecidos em questão de minuto.

Até o momento, já foram analisadas 312 amostras de coágulos de borracha oriundas de diferentes produtores rurais, sob três formas de coletas: 1) Convencional; 2) Moldura com uso de quadrado; 3) Revolvimento/Separação da Carga. As diferentes formas de coleta estão sendo estudadas para averiguar se existe variação entre os tipos de amostragem e qual a metodologia resulta na menor variação no valor de *DRC*.

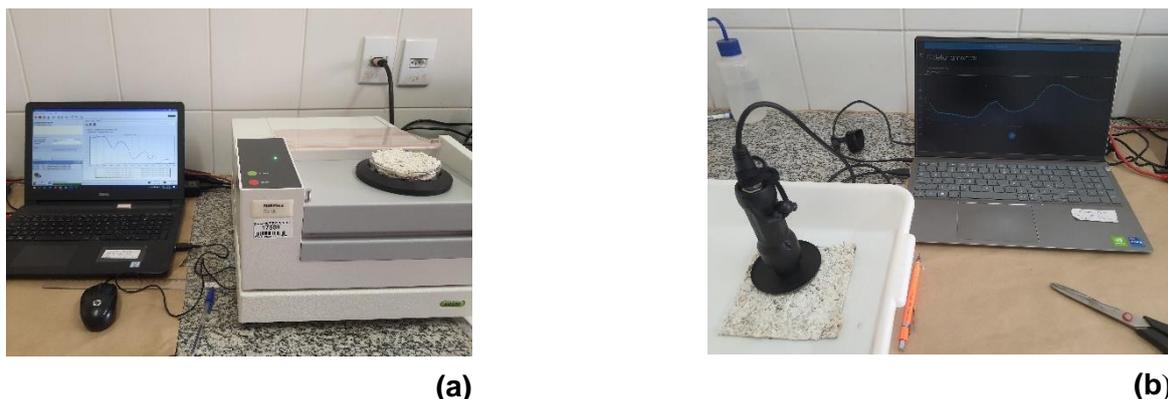


Figura 1: Espectrômetro *NIR* modelos de bancada (a) e portátil (b) para análise *DRC* em coágulo de borracha, instalados na APTA URPD-Colina.

Os valores de *DRC* em coágulo de borracha pelo método de estufa em desenvolvimento pela pesquisadora Dra Adriana N. Martins (APTA URPD-Marília) foram atribuídos aos valores espectrais coletados, na mesma amostra, nos espectrômetros de bancada e portátil pela

pesquisadora Dra Regina K. Grizotto (APTA URPD-Colina). Este conjunto de resultados foi utilizado para desenvolver os modelos de calibração multivariada. Nesse processo, foram utilizados os softwares NIRCal versão 5.6 da Büchi e Spectral Software v.4.3.5.1.105 da Viave. As amostras foram divididas em 2 grupos, sendo, 2/3 para calibração e 1/3 para validação. Resumidamente, os espectros foram coletados nos espectrômetros de bancada (n=312) e portátil (n=312) aplicando o modelo de calibração multivariada pelos mínimos quadrados parciais (PLS) e pré-tratamentos como o *SNV* (*Standard Normal Variate*), dg1 (primeira derivada Savitzky-Goley 9 pontos ou 5 pontos). Os indicadores estatísticos para estimar a qualidade dos modelos foram: SEC, SEP, Q-valor, R^2 (Gontijo Neto; Simeone; Guimarães, 2012) e MAE (erro médio absoluto).

O modelo matemático selecionado para estimativa do *DRC* em espectrômetro de bancada (Tabela 1) apresenta erros padrão de calibração (SEC) e predição (SEP) baixos e próximos entre si, e coeficientes de determinação de calibração R^2 (C) e validação R^2 (V) acima de 0,75, indicando boas correlações. O Q-valor igual a 0,53 (Tabela 1) abaixo de 0,6 indica que o modelo precisa melhorar a acurácia (Guimarães *et al.*, 2023). Para o espectrômetro portátil, os resultados parciais mostraram que o modelo para estimativa do *DRC* pode ser usado para predição com R^2 (C) e R^2 (V) acima de 0,65 (Tabela 1) e baixo valor do erro absoluto (MAE) igual a 1.42 (Tabela 1).

Tabela 1. Parâmetros estatísticos do modelo de calibração (C) e validação (V) para predição do teor de borracha seca (DRC) em coágulo de borracha natural utilizando espectrômetro de bancada, modelo NIRFLEX® N500 (Buchi, Suíça) (n=312) e espectrômetro portátil, modelo MICRONIR® On Site W (Viave, EUA) (n=312).

Parâmetro ¹	NIRFLEX® N500 Buchi (modelo bancada)	MICRONIR® On Site Viave (modelo portátil)
Nº amostras	312	312
Algoritmo	PLS	PLS
Faixa I (nm)	800 a 2500	900 a 1700
Resolução (nm)	1.25E+06	6
Pré-tratamento	SNV; dg1(9pts)	SNV; dg1(5pts)
N_T	1821	3446
N_c	1215	2297
N_v	606	1149
PC	10	9
Q-valor	0,5355	N.D.
MAE	N.D	1,4167
SEC	2.1539	1,7774
SEP	2.200	1.6962
R² (C)	0,7691	0.6540
R² (V)	0,7649	0.6802
Limite inferior	54,57	54.57
Limite superior	74,80	74.80

N_T, número de espectros total; N_c, número de espectros na calibração; N_v, número de espectros na validação interna; PCs, número de fatores componentes principais; Q-valor, índice de calibração qualitativa; MAE, erro médio absoluto; SEC, erro padrão da calibração; SEP, erro padrão de predição; R², coeficiente de determinação; SNV, variação normal padrão (do inglês, *Standard Normal Variate*); dg1, primeira derivada Savitzky-Golay

Estes resultados parciais mostraram que os modelos podem ser usados na predição do valor DRC, porém há necessidade de melhorar a acurácia dos modelos seja pela inclusão de mais amostras de coágulos, seja pela construção de modelos para cada tipo de amostragem de coágulos separadamente. Uma vez estabelecidos parâmetros estatísticos que garantam bons modelos matemáticos capazes de predizer o teor *DRC* em borracha com segurança, será possível analisar a borracha em tempo real, na própria usina processadora de borracha, com o uso do espectrômetro portátil, ou em questão de minutos, e/ou no laboratório, com o uso do espectrômetro de bancada.

Considerações finais

Os modelos de calibração para *DRC* em espectrômetro de bancada e portátil desenvolvidos até o momento, ainda apresentam baixa acurácia. Estes modelos serão recalibrados à medida que novas amostras sejam incluídas.

Referências

Correia, R.M. *et al.* Infravermelho portátil na região do próximo (NIR) aplicado no controle de qualidade de cafés adulterado por borra. **Quim. Nova**, v. 45, n. 4, p. 392-402, 2022. doi.org/10.21577/0100-4042.20170850.

Cozzolino, D.; Labandera, M. Determination of dry matter and crude protein contents of undried forages by near-infrared reflectance spectroscopy. **J. Sci. Food Agric**, v. 82, n. 4, p. 380-384, 2002. doi:10.1002/jsfa.1050.

Filho, A. N. K., Neves, M. A. C., Costa, R. S. da, Kalil, G.P. da C. Qualidade da borracha e o teor de borracha seca (*DRC*) do látex de clones amazônicos de seringueira. Ver. UA> Série: **Ciências Agrárias**, v.4/5, n.1/2,p.47-56,jan./dez.,1995/1996. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/122955/1/p.-47-56.pdf>. Acesso em 30 de abril de 2024.

Gontijo Neto, M.M.; Simeone, M.L.F.; Guimarães, C.C. **Predição do teor de proteína bruta em biomassa de capins braquiária por meio de espectroscopia NIR**. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2012. (Embrapa Milho e Sorgo. Comunicado Técnico, 205).

Guimarães, I.C.S.B. *et al.* Assessing the repeatability and reability of NIRS to predict nutritional values and to evaluate two lignin methods in *Urochloa* spp. grasses. **Grasses**, v.2, p. 112-126, 2023. doi.org/10.3390/grasses2020010.

Instituto de Economia Agrícola. Banco de dados: estatísticas da produção paulista. São Paulo: IEA, 2021. Disponível em: http://ciagri.iea.sp.gov.br/nia1/subjetiva.aspx?cod_sis=1&idioma=1. Acesso em 28 abr. 2024.

IBGE, 2022. Produção Agrícola – Lavoura Permanente. Disponível em <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/15/0?indicador=11890>> Acesso em 28 mar. 2024.

Ministério da Agricultura e Pecuária, 2023. Produtores de borracha recebem apoio à comercialização. Disponível em <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/produtores-de-borracha-recebem-apoio-a-comercializacao>> Acesso em 28 mar. 2024

Paranhos, L.R. *et al.* Uso do espectrômetro portátil Micro-NIR para avaliar os teores de proteína e extrato etéreo em milho. **XIX Seminário de Iniciação Científica**, PIBIC/CNPQ, Universidade Federal de São João Del-Rei, 2021.

Ribeiro, L.P.D. *et al.* Non-destructive determination of quality traits of cashew apples (*Anacardium occidentale*, L.) using a portable near infrared spectrophotometer. **J. Near Infrared Spectrosc.**, v. 24, p. 77–82, 2016.

Serafim, C. C. *et al.* Use of near-infrared spectroscopy for prediction of chemical composition of Tifton 85 grass. **Semina: Ciênc. Agrar.**, v. 42, n. 3, p. 1287-1302, 2020.

Soares, L.F. *et al.* Avaliação de espectrômetro NIR portátil e PLS-da para a discriminação de seis espécies similares de madeiras amazônicas. **Quim. Nova**, v. XY, n. 00, p. 1-9, 200, 2017. doi.org/10.21577/0100-4042.20170014.