

Aplicação de Algoritmo Genético para seleção de variáveis em calibração de segunda ordem na determinação de pesticidas em vinho.

Renato L. Carneiro¹(PG)*, Jez W. B. Braga¹(PG), Carla B. G. Bottoli¹(PQ), Ronei J. Poppi¹(PQ).

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, C.P. 6154, CEP 13084-862, Campinas-SP.
*carneiro@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: Algoritmo Genético, PARAFAC, pesticidas.

Introdução

Em calibração, muitas vezes o uso de somente algumas variáveis que contém mais informações, podem proporcionar maior segurança e facilidade na interpretação do modelo, além de eliminar ruídos e não linearidades. Tem crescido nos últimos anos o número de algoritmos que se propõe a selecionar variáveis. Contudo, até o momento, estes vêm sendo restritos para calibração de primeira ordem. Os algoritmos genéticos (AG) são métodos de otimização numérica que simulam a evolução biológica¹. Cada cromossomo no AG é constituído de vários genes, que corresponde ao número de variáveis. Quando estes genes possuem valor igual a 1, a variável é selecionada, quando o gene possui valor igual a zero, a variável é excluída do modelo. Os métodos de calibração de segunda ordem utilizam uma matriz de dados por amostra permitindo a determinação de espécies de interesse na presença de interferentes não modelados na calibração. O objetivo deste trabalho foi a criação de um programa em MatLab para seleção de variáveis em calibração de segunda ordem, no caso, para o modelo PARAFAC. Este programa foi utilizado na determinação de dois pesticidas (tiofanato metílico [TIO] e simazina [SIM]) em amostras de vinho por HPLC-DAD utilizando um método isocrático com fase móvel acetonitrila:água 50:50 (v/v).

Resultados e Discussão

Os dois pesticidas apresentaram picos parcialmente sobrepostos nos padrões e com interferentes presentes nas amostras de vinho. Os modelos foram construídos com 6 padrões e validados com 9 misturas e 9 amostras de vinho. Foi utilizado um procedimento de extração em fase sólida (SPE) antes da injeção das amostras, sendo que em 6 das amostras de vinho os compostos foram adicionados após a SPE, deste modo as perdas da SPE não foram consideradas (EXTRATOS). Essas perdas foram levadas em conta em outras 4 amostras onde a adição foi feita diretamente no vinho (VINHO). O intervalo de concentrações foram de 0,1 a 1,25 mg/L para a SIM e 0,5 a 5,4 mg/L para o TIO. O modelo PARAFAC utilizou 3 fatores e o AG foi otimizado

baseado no erro relativo de previsão (REP). Como nos EXTRATOS e no VINHO haviam interferentes não presentes nos padrões, o AG foi executado utilizando dois pontos dos EXTRATOS como referência para selecionar as variáveis que otimizariam o modelo. Foi utilizada uma população inicial de 50 cromossomos e 50 gerações como critério de parada. Cada cromossomo da população inicial possuía entre 20% e 30% de variáveis válidas para a construção do modelo de calibração.

Na Tabela 1 podem ser vistos os resultados obtidos com o modelo PARAFAC sem a seleção de variáveis e o modelo com o AG. O modelo otimizado utilizou 35% das variáveis originais, com erros significativamente menores segundo teste-T pareado (95%). O modelo PARAFAC apresentou uma tendência sistemática nos erros, enquanto que no modelo obtido com o AG isso não foi observado.

Tabela 1. Resultados obtidos para as amostras de EXTRATO e VINHO

	Pesticidas	PARAFAC-AG*	PARAFAC*
EXTRATOS	TIO	0,035	0,124
	SIM	0,019	0,058
VINHO	TIO	0,123	0,282
	SIM	0,295	0,230

* Valores de raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão (RMSEP) em mg/L.

Os valores obtidos para o VINHO foram comparados com outro método cromatográfico de referência, enquanto que para os EXTRATOS comparou-se com os valores nominais. Na Tabela 1, observa-se que, com exceção do erro da SIM para o VINHO, o AG fornece erros significativamente menores. A diferença para a SIM pode ser explicada devido à presença de interferentes na sua determinação pelo método de referência.

Conclusões

Pode-se observar que com a otimização por AG houve uma diminuição significativa dos erros e uma melhora na distribuição dos mesmos, além de ganho de tempo no processamento devido à utilização de um terço das variáveis originais.

Agradecimentos

À FAPESP pela concessão da bolsa de fomento.

Costa Filho, P.A.; Poppi, R.J. *Química Nova* **1999**, 22, 405.