

Utilização de LS-SVM para corrigir variação espectral no infravermelho próximo induzida por temperatura em calibração multivariada

¹Danilo Althmann Maretto*(PG), ²César Mello, ¹Ronei Jesus Poppi (PQ) althmann@iqm.unicamp.br

¹Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154, 13083-970, Campinas-SP

²Instituto de Química, Universidade de Franca, Caixa Postal 32, 14404, Franca

Palavras Chave: cachaça, LS-SVM, infravermelho

Introdução

A influência de variações físicas como a temperatura na obtenção de espectros na região de infravermelho próximo (NIR) e seu efeito sobre a exatidão de métodos multivariados de calibração já foi bastante conhecida.¹ Este trabalho teve como objetivo comparar a eficiência dos métodos “mínimos quadrados parciais” (PLS) e “máquinas de vetores de suporte por mínimos quadrados” (LS-SVM) na determinação do teor de etanol em cachaça, quando os espectros do conjunto de calibração foram obtidos a temperaturas diferentes dos espectros do conjunto de validação.

Resultados e Discussão

Foram obtidas 50 amostras de cachaça entre 20,86 e 46,48% v/v de etanol, através de adição de água Milli-Q ou etanol PA a cachaça original. O valor real de cada amostra foi determinado através de um densímetro digital Anton Paar DMA 4500 e os espectros foram obtidos na faixa de 850 a 1050 nm em um Espectrômetro Agilent 8453 em cinco diferentes temperaturas (15, 20, 25, 30 e 35°C) controladas por um equipamento Peltier HP 89090A.

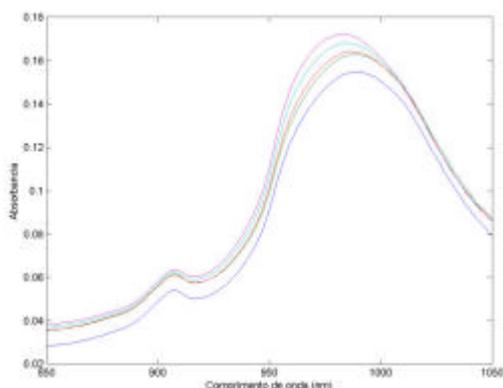


Figura 1. Espectros na região do infravermelho de ondas curtas para uma mesma amostra de cachaça a várias temperaturas (15, 20, 25, 30 e 35°C).

Os modelos de calibração foram construídos usando os espectros obtidos em quatro temperaturas enquanto os espectros obtidos na outra temperatura foram utilizados como conjunto de validação, de

modo que em todos os modelos 200 espectros foram utilizados como amostras de calibração e 50 espectros foram utilizados como amostras de validação. O pré-processamento utilizado foi centrar os dados na média. Todas as combinações possíveis foram feitas, com todos os espectros sendo utilizados como amostras de calibração e validação. Os resultados obtidos e os parâmetros utilizados na construção dos modelos estão na Tabela 1.

Tabela 1. RMSEPs e parâmetros utilizados na construção dos modelos PLS e LS-SVM para determinação do teor de etanol em cachaça.*

Temperatura de Validação (°C)	PLS		LS-SVM		
	RMSEP ^a	VL ^{b*}	RMSEP ^a	g	s ²
15	0,31	4	0,33	1200	1250
20	0,24	4	0,15	600	300
25	0,27	4	0,13	6000	200
30	0,27	4	0,12	1200	900
35	0,39	4	0,22	7200	1600

*onde, VL=variáveis latentes e RMSEP = raiz quadrada dos erros médios de previsão.

Conclusões

Como pode ser observado através dos RMSEPs apresentados na Tabela 1, o LS-SVM obteve melhor performance do que o PLS em quatro das cinco situações e um resultado praticamente igual ao do PLS na situação onde os espectros obtidos a 15°C foram utilizados como amostras de validação, demonstrando que o LS-SVM pode ser uma boa alternativa para se construir modelos de calibração em situações onde possa haver mudanças físicas nas amostras entre a fase de calibração e a fase de previsão.

¹ Libnau, F.O, Kvalheim, O.M, Christy, A, Toft, J., *Vib. Spectrosc.*,1994, 7, 243.

