

# Uma Estratégia para Transferência de Modelos de Calibração Multivariada Baseada no Algoritmo de Busca Angular

Aline S. Pontes<sup>1\*</sup> (IC), Adriano A. Gomes<sup>1</sup> (PG), Priscila da Silva<sup>2</sup> (IC); Edvan C. da Silva<sup>1</sup> (PQ), Mario César U. de Araújo<sup>1</sup> (PQ); Germano Vêras<sup>2</sup> (PQ)

[edvan@quimica.ufpb.br](mailto:edvan@quimica.ufpb.br)

<sup>1</sup>Universidade Federal da Paraíba – João Pessoa/PB

<sup>2</sup>Universidade Estadual da Paraíba – Campina Grande/PB

Palavras Chave: Transferência de Calibração Multivariada, Espectrofotometria UV-Vis, Corantes Alimentícios

## Introdução

A transferência de calibração multivariada é um tópico[1] que, nos últimos anos, tem despertado o interesse de pesquisadores das Ciências Analíticas. Esse processo se aplica quando, por exemplo, ocorre alteração na resposta devido à substituição de componente(s) do equipamento ou quando as variações resultam do uso de um equipamento diferente do utilizado na fase de calibração.

Para superar esse problema, a literatura reporta o uso de dois tipos de técnicas ou estratégias para transferência de calibração[1]: (i) padronização ou adaptação do modelo ou respostas instrumentais e (ii) aumento da robustez do modelo de calibração.

Neste trabalho, propõe-se uma nova estratégia de transferência de calibração multivariada baseada na adaptação do algoritmo de busca angular (ASA)[2], incorporando-se um critério de robustez (Eq. 1).

## Material e Métodos

O ASA foi proposto, originalmente, para melhorar o condicionamento da matriz das respostas instrumentais em calibração via MLR. Na Fig. 1, ilustra-se o princípio do ASA aplicado à matriz das respostas para 3 amostras em 5 variáveis. O ASA seleciona entre as variáveis ou vetores  $x_i$  ( $i = 1, 2, \dots, 5$ ) as que guardam os maiores ângulos entre si.

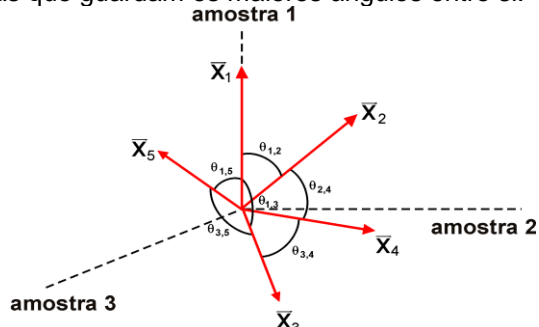


Figura 1 - Ilustração do princípio básico do ASA.

Como critério de robustez adotou-se o RMSET (Root-Mean-Square Error of Prediction), para o conjunto das amostras de transferência, dado por:

$$\text{RMSET} = \sqrt{\frac{1}{K_t} \sum_{n=1}^{K_t} (y_t^k - \hat{y}_t^k)^2} \quad (1)$$

onde  $y_t^k$  e  $\hat{y}_t^k$  são os valores de referência e previstos da propriedade determinada na  $k^{\text{th}}$  amostra e  $K_t$  é o número de amostras de transferência.

O conjunto de dados resulta de espectros UV-Vis de misturas aquosas de três corantes alimentícios (tartrazina, amarelo crepúsculo e vermelho 40) registrados em dois equipamentos. As misturas de calibração (27) e validação (9) foram preparadas de acordo com um planejamento de Brereton com 3 níveis e 3 fatores, enquanto as misturas de predição (9) foram definidas de maneira randômica.

## Resultados e Discussão

A estratégia foi aplicada à determinação dos três corantes nas misturas de predição. Os resultados, em termos de RMSEP e número de variáveis selecionadas ou latentes, são mostrados na Tab. 1. Os modelos MLR-ASA\_transf\_p-s, transferidos do equipamento primário (p) para o secundário (s), apresentam desempenho melhor ou comparável aos dos modelos MLR-ASA\_s (construídos a partir dos espectros obtidos no próprio secundário), bem como dos modelos PLS-DS (padronização direta) [1].

Tabela 1-RMSEP [2] para as concentrações dos corantes estimadas pelos modelos nas misturas de predição.

Modelo	Corante		
	Tartrazina	Amarelo	Vermelho 40
MLR-ASA_transf_p-s	0.1 (4)	0.2 (4)	0.4 (2)
MLR-ASA_s	0.3 (4)	0.3 (3)	0.9 (3)
PLS-DS	0.1 (3)	0.3 (3)	0.1 (6)

## Conclusões

Os resultados atestam a viabilidade da estratégia proposta para determinação espectrofotométrica de corantes usando modelos MLR-ASA transferidos.

## Agradecimentos

UFPB, CNPQ e CAPES

<sup>1</sup>HONORATO, F.A. et al, Quim. Nova, 30 (2007) 1301-1312.

<sup>2</sup>NUNES, P.G.A.; Uma Nova Técnica para Seleção de Variáveis em Calibração Multivariada Aplicada às Espectrometrias UV-VIS e NIR, Tese de Doutorado, 2008.