

Transferência de modelo de classificação para identificação de adulteração em amostras de AEHC

Adenilton C. Silva (PG)^{1*}, José Eduardo M. Paz (IC)¹, Sófacles F. C. Soares (PG)¹, Mário C. U. Araújo (PQ)¹, Everaldo P. Medeiros (PQ)², Márcio J. C. Pontes (PQ)¹

*adeniltoncamilo@gmail.com

¹Universidade Federal da Paraíba, UFPB, Departamento de Química, João Pessoa, PB, Brasil

²Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA, Campina Grande, PB, Brasil

Palavras Chave: Transferência de Classificação, AEHC, NIR, SPA-LDA, PLS-DA.

Introdução

Uma vez desenvolvido um modelo quimiométrico, espera-se que o mesmo permita respostas confiáveis durante um longo tempo. Ainda, que possa ser aplicado em conjunto com instrumentos diferentes daquele utilizado na etapa de modelagem. Porém, variações presentes nos dados obtidos em outro instrumento ou em condições físicas ou químicas diferentes, podem gerar mudanças na função resposta do equipamento, diminuindo a confiabilidade do modelo na previsão de novas amostras. Uma solução para este problema são as estratégias de transferência, que visam à adaptação do modelo ou das respostas das amostras à outros instrumento.

Este trabalho tem como objetivo empregar a transferência de classificação por meio do método de padronização direta (DS)¹ para a correção das diferenças de espectros NIR de amostras de álcool etílico hidratado combustível (AEHC). O problema analítico envolve a identificação de adulteração em amostras de AEHC com metanol.

Experimental

Um total de 102 amostras (52 não adulteradas e 50 adulteradas com metanol) tiveram os espectros registrados no espectrofotômetro infravermelho FT, Perkin Elmer, modelo Spectrum, série GX (primário). O algoritmo de Kennard-Stones (KS)² foi utilizado para seleção das amostras de treinamento (62) de teste (40), e para escolha de 20 amostras (10 de cada classe), para compor o grupo de amostras de transferência utilizadas para otimização na padronização direta (DS). No equipamento secundário (espectrofotômetro XDS Analyser VIS/NIR da Foss Analytical), foram realizadas as medidas das amostras de transferência, assim como, de 40 amostras de teste (20 de cada classe), para estimar a capacidade preditiva antes e após a padronização.

Os seguintes modelos quimiométricos foram utilizados: PLS-DA³ (Mínimos Quadrados Parciais para Análise Discriminante) e LDA (Análise Discriminante Linear) com SPA⁴ (Algoritmo das Projeções Sucessivas) para seleção de variáveis.

A quantidade de erros obtidos pelos modelos no conjunto de teste do equipamento secundário foi utilizada como critério para escolha do número de amostras de transferência.

Resultados e Discussão

Na **Tab.1** são fornecidos os resultados obtidos pelos modelos PLS-DA e SPA-LDA antes e após a aplicação da DS. Os modelos construídos com o equipamento primário classificaram corretamente todas as amostras do conjunto de teste. Enquanto, para o equipamento secundário sem a realização da padronização, uma baixa Taxa de Classificação Correta-TCC (50%) para ambos os modelos foi encontrada. Após a padronização dos espectros do equipamento secundário, verificou-se um aumento substancial da TCC para 100% e 97,5% para os modelos PLS-DA e SPA-LDA, respectivamente.

Tabela 1. TCC obtida pelos modelos para os conjuntos de teste. O valor entre parênteses indica o número de amostras empregado.

Conjuntos	Modelos (primário)	
	PLS-DA	SPA-LDA
Primário (40)	100%	100%
Secundário (40)	50%	50%
Secundário padronizado (40)*	100%	97,5%

*Número de amostras de transferência empregado: 12

Conclusões

A aplicação da padronização direta aos espectros das amostras de AEHC promove aumento significativo ao nível de pelo menos 47,5% da taxa de classificação correta (TCC) em relação aos resultados encontrados sem a padronização. A metodologia proposta é promissora para verificação da adulteração de amostras de AEHC com metanol em diferentes tipos de espectrofotômetros NIR para um mesmo modelo de classificação.

Agradecimentos

CNPq, LAC (UFPE/DEQ).

¹ WANG, Y. et al. Analytical Chemistry 63 (1991) 2750;

² KENNARD, R. W.; STONE, L. Technometrics 11 (1969) 137;

³ BALLABIO, D., CONSONNI, V. Anal. Methods 5 (2013) 3790;

⁴ PONTES, M.J.C., et al. Chemom. Intell. Lab. Syst 78 (2005) 11.