

Otimização de parâmetros quimiométricos para transferência de calibração em RMN de ^1H e ^{13}C

Madson P. Zanoni¹ (PG), Felipe Rodrigues Nascimento¹ (IC), Gabriely S. Folli¹ (PQ), Paulo R. Filgueiras^{*1} (PQ)

paulo.filgueiras@ufes.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Av. Fernando Ferrari, 514 - Goiabeiras, Vitória - ES, 29075-910, Brasil.

Palavras Chave: RMN, DoE, Transferência de Calibração, SVR.

Introdução

Um limitador para uma boa determinação de propriedades físico-químicas do petróleo é a variabilidade no perfil espectral de acordo com o laboratório ou versão do equipamento. Visando reduzir discrepâncias espectrais em equipamentos de RMN de ^1H e de ^{13}C , este trabalho visou desenvolver uma metodologia para otimizar parâmetros de desempenho (RMSEP e R^2_p) de modelos de predição PLS (do inglês *Partial Least Squares*) da propriedade densidade API ($^\circ\text{API}$) a partir da aplicação de transferência de calibração PDS¹ com diferentes tamanhos de janela combinada aos pré-processamentos de normalização (NORM) e SNV (do inglês *Standard Normal Variate*).

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os parâmetros e níveis adotados para construir os modelos PLS, variando a aplicação dos pré-processamentos NORM e SNV antes ou depois da transferência de calibração, além do tamanho da janela da PDS¹. Essas combinações foram testadas para avaliar o impacto no desempenho dos modelos.

Tabela 1. Otimização para a modelagem.

Parâmetros	Otimização		
	(-1)	0	(+1)
'norm'	Antes	0	Depois
'snv'	Antes	0	Depois
Janela (H)	5	21	191
Janela (C)	51	81	271
y'	RMSEP - Minimizar		
y''	R^2_p - Maximizar		

O modelo AB (construído com equipamento A testado no B) e modelo BA (construído com equipamento B testado no A), Diagrama 1, foram otimizados visando a performance e generalização entre laboratórios.

Diagrama 1. Fluxograma do processo de modelagem dos dados de RMN de ^1H e ^{13}C de densidade API.

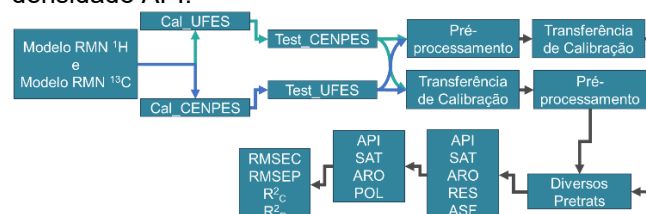


Tabela 2 e Tabela 3 resumem o desempenho dos modelos PLS para previsão do $^\circ\text{API}$, destacando que a transferência de calibração reduziu o RMSEP e aumentou o R^2_p , melhorando a robustez dos modelos¹.

Tabela 2. Desempenho dos modelos PLS para a propriedade de $^\circ\text{API}$ sem transferência de calibração para espectros de RMN de ^1H e ^{13}C .

Modelo	AB		BA	
Equip.	RMN ^1H	RMN ^{13}C	RMN ^1H	RMN ^{13}C
Pretreat	snv	norm	none	snv
RMSEC	1.41	1.08	2.79	0.97
RMSEP	31.64	5.86	5.14	5.93
R^2_c	0.98	0.99	0.78	0.97
R^2_p	0.55	0.13	0.01	0.17

Tabela 3. Desempenho dos modelos PLS para a propriedade de $^\circ\text{API}$ com transferência de calibração para espectros de RMN de ^1H e ^{13}C .

Modelo	AB		BA	
Equip.	RMN ^1H	RMN ^{13}C	RMN ^1H	RMN ^{13}C
Pretreat	auto	center	auto, deriv	auto, deriv
RMSEC	1.79	1.81	2.34	3.32
RMSEP	3.24	2.14	4.20	3.99
R^2_c	0.96	0.96	0.78	0.54
R^2_p	0.69	0.82	0.35	0.37

Nota: A derivada foi realizada com janela = 7; grau = 2; ordem = 1.

Fonte: Autoria Própria.

Conclusões

A combinação de pré-processamentos, valor de janela e transferência de calibração via PDS aprimorou a exatidão dos modelos de RMN para predição da densidade API, reduzindo discrepâncias interlaboratoriais e otimizando RMSEP e R^2_p .

Agradecimentos

FAPES, CAPES, CNPq, Petrobras e Programa de Pós-Graduação em Química da UFES.

¹ Rodrigues, R. R. T.; Rocha, J. T. C.; Oliveira, L. M. S. L.; et al. Chemom. Intell. Lab. Syst. 166, 7, 2017.