4. Revisão Bibliográfica

Ao se propor analisar um material, torna-se necessário conhecer de forma mais ampla possível, suas características para que os dados coletados conduzam a informações úteis sobre a aplicação e uso do mesmo. Julgou-se, então, importante apresentar-se, nesta tese, uma descrição sobre a natureza do petróleo uma vez que ela é de capital importância na definição da qualidade e características da gasolina a ser consumida pelos usuários.

Campos, Antônio, C. et al (1) apresenta uma discussão exaustiva, abordando questões que vão desde a amostragem, até os métodos clássicos de análise utilizados para avaliar as propriedades, cujos valores estipulados constituem as especificações vigentes para o controle de qualidade, e comercialização do petróleo e seus derivados.

Os métodos instrumentais têm sido usados para substituir os clássicos no controle de qualidade nas indústrias. A espectroscopia no infravermelho próximo, e a cromatografia gasosa vêm sendo aplicadas há muito tempo para controlar os processos químicos de fabricação. O acompanhamento, manual ou automático, das concentrações e propriedades das espécies químicas de interesse, durante a produção, permite ajustá-las para obter-se um produto final dentro das especificações desejadas.

Os espectros Raman possuem informações que sempre foram de interesse para a avaliação e controle da qualidade de produtos acabados, ou em processamento. Contudo até a década de 1990, esta aplicação da espectroscopia Raman era limitada pela ausência de instrumentação de custo e desempenho adequados.

A evolução da instrumentação Raman, bem como a implementação de tratamentos matemáticos que permitiam extrair dos dados as informações quantitativas necessárias, resultaram em aplicações que já estão na esfera do domínio público, Adar, Fran et al (6)

Na realidade, as aplicações da espectroscopia Raman para o acompanhamento de processos de fabricação e controle de qualidade de produtos acabados, estão ainda em fase inicial. Muitas pesquisas estão sendo feitas, mas devido a questões de propriedade industrial, só um número pequeno de projetos bem sucedidos é comunicado na literatura científica pública.

Dentre os trabalhos publicados, pode-se citar:

Controle de qualidade de revestimento de carbono de disco rígido de computador H, C, Tsai et al (7)

Determinação do índice de Wobbe, que descreve o poder calorífico de uma mistura gasosa

Destilação e separação de componentes usando um detector Raman.

J.V, Czanecki, et al (8) detecção por espectros Raman de frações extraídas por cromatografia em camada fina. Pothier et. al.(9) Detecção de bases de DNA depositadas em superfície de prata. M, D' orazio et al. (10) realizou estudos de soluções aquosas de herbicidas, separando componentes por isotacoforese e posterior identificação e determinação quantitativa por espectrometria Raman. Angel et al.(11) verificou a possibilidade de coletar as radiações vindas de uma amostra, simultaneamente, em diversas partes da mesma, em virtude da natureza bidimensional de um detector CCD (Charge Coupled Devise ou CCD camera) e a aplicou em coluna de destilação comum.

Misturas e Combustíveis:

- Se é possível usar um analisador Raman para determinar as concentrações de espécies durante separações, logo essas concentrações podem ser medidas em uma mistura. Cooper et al. (12) verificou que, em contraste com a espectroscopia de infravermelho próximo, a habilidade preditora do espectro Raman, não dependia de pré-classificação nos combustíveis por critérios tais como: presença de oxigenados ou não, se de alta ou baixa octanagem. Kelly et al.(13) estudaram a possibilidade de prever parâmetros relacionados à qualidade de gasolinas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho próximo (15150 a 8230 cm^{-1}) que é uma região de bandas de sobretons e de combinação do grupo CH. A análise multivariada dos espectros de 45 gasolinas sem chumbo, permitiu estabelecer uma equação de predição, em três comprimentos de onda, para o número de octanas em bombas (PON), com um coeficiente de determinação (r^2) igual a 0,95.

- Baker et al.(14) usando um espectrômetro Perkin- Elmer 2000- FT-Raman com detector INGAS e laser de frequência de 9394cm^{-1} , analisou gasolinas reformadas e sem adição de chumbo, avaliando-as quanto as propriedades RON, MON, índice de vapor flexível, teor de benzeno, pela modelagem de dados por regressão de mínimos quadrados parciais (PLS). Verificou que o uso da transformada de Fourier permitiu a aquisição de espectros, em que a interferência por fluorescência era muito menor do aquela em espectros Raman sem esse tratamento. Ku, Min (15) num estudo de gasolinas verificou que os espectros Raman eram mais nítidos, e estabeleceu regiões espectrais que melhor respondiam aos tratamentos estatísticos.

Uma visão geral, com aprofundamento adequado, sobre a aplicação da quimiometria à espectroscopia desde o planejamento amostral até o diagnóstico estatístico é dada por Kramer, R (16) no livro *Chemometric Techniques for Quantitative Analysis*.

Gelads (17), faz um estudo das bases teóricas da regressão por mínimos quadrados (PLSR), e por regressão por componentes principais (PCR) fornecendo tutoriais de programas para a computação dessas regressões.

Milidiú e Renteria (18), desenvolveram alternativas, no laboratório de informática da PUC-RIO, para a execução do algoritmo PLS.

De La Guardia, et al (19) realizaram determinações em gasolinas por análise de injeção de fluxo e espectroscopia FT-IR.

White, R. C. (5), descreve com detalhes técnicas e instrumentação para análises por espectroscopia por infravermelho.

S. Oswaldo (4), S, C. A. Téllez (3) e S, B. P. Walker (2) discutem os fundamentos teóricos da espectroscopia vibracional, imprescindíveis no desenvolvimento de métodos para a identificação e determinação quantitativa de espécies químicas.