

## 6. Aspectos Experimentais

Foram analisadas 52 misturas de 10 componentes representando gasolinas sintéticas e 68 gasolinas comerciais amostradas em postos do estado do Espírito Santo utilizando um espectrômetro FT-RAMAN 950, da Nicolet.

### 6.1. A Espectroscopia Raman Com Transformada De Fourier (FT-RAMAN)

O sistema ótico do equipamento usado foi projetado para iluminar a amostra com a radiação laser, coletando o máximo possível de radiação espalhada pela amostra, filtrando-a para que somente a resultante do deslocamento Raman passe. Essa radiação se desloca para o interferômetro, onde é produzido um interferograma, que, a seguir, é processado matematicamente, por uma transformada de Fourier e, então, enviada para o detector. O laser envia sua radiação para a amostra, e esta emite a radiação Raman que lhe é característica. A amostra se transforma em um emissor de radiação. A radiação laser da fonte, por outro lado, não se desloca além do compartimento da amostra.

O espectrômetro Nicolet- 950 opera com uma fonte laser Nd:YAG que emite uma radiação do infravermelho próximo de comprimento de onda igual a 1064 nm ( $9394\text{cm}^{-1}$ ) que apresenta duas grandes vantagens sobre outras de menores comprimentos de onda. A fonte pode operar com potências maiores sem causar fotodecomposição das amostras e sua energia não é suficiente para provocar transições eletrônicas o que poderia provocar fluorescência. A restrição é que o uso desta fonte exige um espectrômetro com transformada de Fourier para poder registrar os sinais fracos.

O interferômetro de Michelson, um dos componentes óticos do espectrômetro FT-Raman, converte os sinais produzidos pela amostra em um diagrama da potência radiante contra o tempo ou a posição do conjunto de espelhos que compõe o dispositivo ótico denominado de interferômetro. Este

diagrama é denominado de interferograma. A Figura 6.1.1 indica o formato de um interferograma.

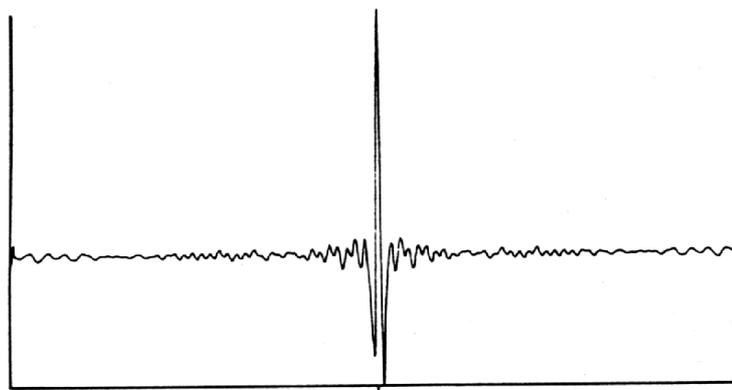


Figura 6.1.1 – Formato de um interferograma

O interferograma é formado pela soma de todas as ondas de diferentes amplitudes e frequências, fornece todas as informações sobre a amostra em análise, porém, de forma não resolvida, devendo ser transformado em um diagrama, espectro, que relacione as intensidades com as respectivas frequências, S, Leary (23). Um tratamento matemático que permite alcançar este objetivo é o uso da transformada de Fourier.

A espectroscopia com transformada de Fourier foi pela primeira vez usada por astrônomos na década de 1950, no estudo dos espectros no infravermelho de estrelas distantes; sendo com essa técnica possível isolar os sinais fracos dessas dos ruídos produzidos pelo ambiente.

As principais vantagens intrínsecas obtidas com a aplicação da transformada de Fourier à espectroscopia foram, (23):

- i) instrumento apresenta poucos elementos óticos e não necessita de fenda (Vantagem de Jaquinot). O sinal de saída do interferômetro é amostrado, periodicamente, digitalizado e guardado na memória de um computador. A potência da radiação que alcança o detector é maior do que nos instrumentos que usam elementos de dispersão da radiação e maiores relações sinal /ruído são observadas.

- ii) As altas exatidão e precisão em termos de comprimentos de onda. Esta propriedade permite fazer a média de sinais, aumentando o valor das relação sinal/ruído.
- iii) Todos os sinais da fonte alcançam o detector simultaneamente (multiplex ou vantagem de Fellgett). Esta característica torna possível obter um espectro todo em um intervalo de tempo muito pequeno (1s ou menos), (23).

As condições ideais de operação do aparelho FT-Raman 950, a seguir apresentadas, estabelecidas pela experiência do orientador, Dr. Claudio Téllez (3), foram iguais para todas as amostras analisadas. Nenhuma correção foi feita quanto a performance do aparelho.

Condições de operação:

- i) N° de Scan: 120
- ii) Tempo de análise: 250s
- iii) Resolução: 4
- iv) Freqüência do laser:  $9394 \text{ cm}^{-1}$
- v) Intensidade de corrente: 8,6 mA
- vi) Detector InGaAs

Os espectros brutos tomados, antes das tentativas de estabelecer-se os modelos quantitativos, foram todos normalizados quanto a intensidade das linhas espectrais, dividindo-os pela intensidade, em cada espectro, da intensidade da linha observada no número de onda  $2923 \text{ cm}^{-1}$ .

Novos conjunto de espectros foram gerados visando a eliminação de artefatos processando-se os espectros brutos por:

- i) Smoothing
- ii) derivada primeira

Estes espectros foram guardados na memória do computador para posterior modelagem por regressão pelo algoritmo de mínimos quadrados parciais (PLS).

## 6.2.

### **Preparo das amostras de gasolinas sintéticas e gasolinas comerciais analisadas.**

#### 6.2.1.

##### **Amostras de gasolinas sintéticas**

Preparou-se estas amostras pesando-se cada componente em balança eletrônica de três casas decimais e expressando-se a concentração de cada amostra em termos de porcentagem em massa, sendo estes valores considerados como os de referência. Na Tabela A.1 são apresentadas todas as amostras, representadas por CX, onde X é o número da mesma. Os valores das concentrações dos componentes foram gerados aleatoriamente, dentro do intervalo desejado, visando garantir a independência dos mesmos que é condição necessária para uma calibração multivariada.

O algoritmo usado para a geração destes valores foi disponibilizada por Figueiredo, Otávio H.S.(24).

Foram preparadas 52 amostras sendo 36 usadas como conjunto de calibração/validação e 16 como conjunto de predição(TX) Estas amostras foram escolhidas aleatoriamente e o número de amostras de cada subconjunto foi estabelecido considerando que o conjunto de validação deve ser formado de pelo menos 30% do total de amostras em teste, (16).

#### 6.2.2.

##### **Amostras de gasolinas comerciais**

São amostras de gasolinas coletadas, em postos do estado do Espírito Santo, sem especificação de bandeira, de acordo com o convênio PUC-RIO e a ANP foram analisadas pelo equipamento IROX quanto as propriedades: teores de aromáticos, de saturados, benzeno, olefinas, etanol; MON, RON. Os resultados fornecidos pelo equipamento são aqueles denominados de referência nos modelos multivariados construídos. Na Tabela A.2 são apresentadas todas as amostra das gasolinas analisadas com os respectivos resultados.

As análises, realizadas no espectrômetro Nicolet950 FT-Raman do Laboratório de Espectroscopia Vibracional da PUC-Rio, foram todas feitas respeitando o princípio da aleatoriedade visando proteger-se de qualquer variação do equipamento em função do tempo.