

2 Fundamentos

2.1. A Gasolina.

O consumo anual brasileiro de gasolina até 2002 era de aproximadamente de 22 milhões de m³ de gasolina, ficando no ano de 2003 em torno de 21 milhões de m³ e até agosto de 2004 um total de 15 milhões de m³, que são distribuídos por 33.000 postos de revenda à população (1). A gasolina é uma mistura bastante complexa de hidrocarbonetos líquidos inflamáveis e voláteis, com mais de uma centena de diferentes hidrocarbonetos (compostos orgânicos que contém átomos de carbono e hidrogênio) e, em menor quantidade, por substâncias cuja fórmula química contém átomos de enxofre, nitrogênio, metais, oxigênio etc. As gasolinas possuem em geral hidrocarbonetos que variam entre 4 a 12 átomos de carbono, formando mais de quatrocentos tipos diferentes de hidrocarbonetos. Os principais hidrocarbonetos são:

- parafínicos de cadeia linear;
- parafínicos de cadeia ramificada (isoparafinas);
- olefínicos (cadeia insaturada)
- naftênicos (cadeias em forma de anel);
- aromáticos.

A composição de uma gasolina varia em função de seu uso, do processo de obtenção e da natureza do petróleo que a origina. Desta forma obtém-se gasolina automotiva e de aviação. A gasolina de aviação por ser mais exigente sua qualificação, é obtida na faixa de destilação entre 30 e 170 °C, enquanto a gasolina automotiva é obtida na faixa de destilação entre 30 e 225 °C (2). A gasolina comercializada é uma mistura de hidrocarbonetos das séries dos parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos, podendo ainda conter aditivos que conferem características importantes de forma a atender a normas específicas de cada região ou país.

Com o advento dos motores de combustão interna – tipo Otto – a gasolina foi eleita como a melhor opção para combustível, devido a algumas de suas características: alta energia de combustão, alta volatilidade e sua compressibilidade. A energia liberada

na combustão da gasolina é a responsável pelo movimento do motor. Por ser volátil, a gasolina mistura-se facilmente com o ar no carburador, gerando uma mistura gasosa muito inflamável, que explode no cilindro. A compressibilidade, também conhecida como fator antidetonante, permite que o pistão percorra um trajeto maior, no cilindro, a cada ciclo.

De uma forma mais detalhada, nos motores a explosão – tipo Otto, a gasolina após ser vaporizada, recebe uma certa quantidade de ar. Essa mistura é então comprimida e explode sob a ação de uma faísca elétrica produzida pela vela do motor. A explosão desloca o pistão e esse movimento é aproveitado para produzir trabalho. Sob condições ideais, essa reação é uma explosão suave. Mas em certas condições, essa mistura explosiva detona violentamente ao ser comprimida. Esta detonação antecipada prejudica sensivelmente a potência e o rendimento do motor (3).

A característica antidetonante de uma gasolina, isto é, sua compressibilidade, que indica se a mistura combustível - gasolina + ar - não está explodindo muito rapidamente (antes do pistão chegar ao fundo do cilindro) é expressa em termos de "número de octanagem". O poder antidetonante é determinado tradicionalmente segundo normas internacionais, em um equipamento padrão que consiste, essencialmente, em motor monocilíndrico, com taxa de compressão variável e um medidor do número de batidas do motor por unidade de tempo ("*knockmeter*"), desenvolvido pelo *Cooperative Fuel Research Committee – CFR*.

O objetivo em se determinar o número de octano de uma gasolina é verificar a cinética de progressão da chama durante a queima, que deve ser a mais homogênea possível, evitando variações de velocidade de progressão ao longo do cilindro, que pode provocar perda de potência e baixo rendimento, além de sérios problemas mecânicos à máquina, em função de sua intensidade (4).

Este número refere-se, na verdade, à quantidade relativa do composto *iso-octano*, que é, dentre os compostos presentes na gasolina, o que apresenta a maior compressibilidade e, também, um dos menores pontos de flash (temperatura na qual o líquido já liberou vapor suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar): apenas 2,2 °C. O número de octano é uma escala criada onde se atribuiu o valor zero (0) ao combustível que possui o mesmo poder antidetonante do *n-heptano*, e cem (100), ao combustível com características iguais ao *iso-octano*. Alguns compostos possuem poder antidetonante intrínseco maior que o *iso-octano* e, portanto, possuem octanagem maior

que 100, tal como os aromáticos puros, éteres e álcoois de baixo peso molecular. Uma gasolina com número de octano igual a 85, por exemplo, apresenta a mesma resistência à detonação por compressão que uma mistura com 85% de iso-octano e 15% de n-heptano. É possível, entretanto, se aumentar o número de octanagem pela adição de aditivos. Um dos primeiros utilizados foi o chumbo tetraetila. Este aditivo é capaz de retardar a combustão da mistura, mas foi proibido, na maioria dos países, na década de 1980, devido a sua extrema toxicidade. Atualmente com o objetivo de se melhorar o número de octano, vem sendo adicionados à composição da gasolina iso-parafinas, olefinas, aromáticos, álcoois e éteres (4). Outros aditivos foram produzidos com o mesmo objetivo e, ainda, a gasolina pode receber compostos adicionais para prevenir a formação de depósitos de sujeira no motor (moléculas detergentes), para evitar o congelamento no carburador, em dias frios (anticongelantes) e para reduzir a oxidação da gasolina e do motor (antioxidantes).

As diferenças antidetonantes existentes entre os diversos tipos de gasolina estão em sua composição química. Em regra geral, as parafinas lineares possuem número de octano (MON) que decrescem à medida que aumenta o seu peso molecular dentro de sua série homóloga. As iso-parafinas apresentam melhores MON em relação às parafinas correspondentes de mesmo número de carbono e, quanto mais ramificadas, maior será o MON (4), isto pode ser observado na tabela 1.

Tabela 1 – Correlação entre composição química e octanagem (4).

Parafinas	MON	Iso-parafinas	MON	Olefinas	MON	Aromáticos	MON
n-butano	113	2-metilpropano	121	2-penteno	146	benzeno	94
n-pentano	64	2-metilbutano	102	2-metilbuteno-2	158	tolueno	118
n-hexano	20	2-metilpentano	80	3-metilpenteno-3	153	etilbenzeno	115
n-heptano	0	3-metilpentano	83	ciclopenteno	148	Meta-xileno	143
n-octano	-17	2-metilhexano	41	metilciclopentano	165	Para-xileno	140
n-decano	-39	3-metilhexano	56	1,3-ciclopentadieno	183	Orto-xileno	114
n-dodecano	-89	2,2-dimetilpentano	91	diciclopentadieno	198	3-etiltolueno	150

Inicialmente, a gasolina era somente obtida pela destilação do petróleo. Após algum tempo, outros processos surgiram, numa tentativa de aumentar o rendimento de obtenção, entre eles: craqueamento térmico; craqueamento catalítico; polimerização; alquilação e isomerização (2).

2.1.1. Tipos de Gasolinas

A gasolina atualmente disponibilizada em nosso país para o consumidor final, e que é comercializada pelos postos revendedores (postos de gasolina), é aquela que possui compostos oxigenados em sua composição, normalmente álcool etílico anidro combustível (AEAC). No passado, em épocas de crise no abastecimento do álcool etílico, quando a produção da indústria alcooleira não era suficiente para atender à demanda de AEAC, outros compostos oxigenados, como o MTBE (Metil, Terc-Butil-Éter) e metanol (álcool metílico) eram, após aprovação federal, adicionados à gasolina distribuída aos consumidores. O MTBE é normalmente utilizado como componente da gasolina desde 1974 na Europa e desde 1979 nos EUA. No Brasil, o Rio Grande do Sul já teve o MTBE incorporado na gasolina, mas este procedimento de adição do MTBE à gasolina já não existe mais devido a problemas ambientais causados pelo seu derramamento em solos.

Atualmente, são definidos e especificados pela ANP (Agência Nacional de Petróleo), quatro tipos de gasolina para consumo em automóveis, embarcações aquáticas, motos e outros, a saber: *Tipo A, Tipo A Premium, Tipo C e Tipo C Premium* (10).

- GASOLINA AUTOMOTIVA TIPO A: É a gasolina produzida pelas refinarias de petróleo e entregue diretamente às companhias distribuidoras. Esta gasolina constitui-se basicamente de uma mistura de naftas numa proporção tal que enquadre o produto na especificação prevista. Este produto é à base da gasolina disponível nos postos revendedores.

- GASOLINA TIPO A-PREMIUM: É uma gasolina que apresenta uma formulação especial. Ela é obtida a partir da mistura de naftas de elevada octanagem (nafta craqueada, nafta alquilada, nafta reformada) e que fornecem ao produto maior resistência à detonação, do que aquela fornecida pela gasolina tipo A comum. Esta gasolina é entregue diretamente às companhias distribuidoras e constitui a base da gasolina C PREMIUM disponibilizada para os consumidores finais nos postos de revenda.

- GASOLINA TIPO C: É a gasolina comum que se encontra disponível no mercado sendo comercializada nos postos revendedores e utilizada em automóveis e etc. Esta gasolina é preparada pelas companhias distribuidoras que adicionam AEAC à gasolina tipo A. O teor de álcool na gasolina final atinge atualmente um teor em torno de 25% em volume, conforme prevê a legislação atual. Esta gasolina apresenta uma octanagem mínima de 82 (MON).

- GASOLINA TIPO C-PREMIUM: É a gasolina elaborada pela adição de AEAC à gasolina tipo A-PREMIUM, de modo a se obter um teor de álcool final em torno de $25 \pm 1\%$ em volume. Essa gasolina foi desenvolvida com o objetivo principal de atender aos veículos nacionais e importados de altas taxas de compressão e alto desempenho e que tenham a recomendação dos fabricantes de utilizar um combustível de elevada resistência à detonação o que é expresso pelo índice antidetonante (IAD).

A principal característica que diferenciam a gasolina tipo C-Premium da gasolina C comum é: maior IAD – Índice antidetonante (gasolina C-PREMIUM: 91 mínimo; gasolina C comum: 87 em média).

As distribuidoras por sua vez, colocam também no mercado, a Gasolina Aditivada, adicionando a uma parte da gasolina do tipo A, comum ou Premium, além do álcool etílico, produtos (aditivos) que conferem à gasolina características especiais. Nesse caso, a gasolina comum passa a ser comercializada como GASOLINA ADITIVADA. A gasolina Premium, quando aditivada continua a ser denominada como gasolina Premium.

O aditivo multifuncional adicionado na gasolina possui, entre outras, características detergentes e dispersantes e tem a finalidade de melhorar o desempenho do produto. Testes efetuados em motores com a gasolina aditivada da PETROBRAS DISTRIBUIDORA demonstraram que o aditivo contribui para minimizar a formação de depósitos no carburador e nos bicos injetores, assim como no coletor e hastes das válvulas de admissão. A GASOLINA ADITIVADA recebe um corante que lhe confere uma cor distinta daquela apresentada pela gasolina comum (a gasolina aditivada BR-SUPRA apresenta cor verde) (5).

Além destes tipos básicos, existe ainda a *Gasolina Padrão*, que é uma gasolina especialmente produzida para uso na indústria automobilística, nos ensaios de avaliação do consumo e das emissões de poluentes como gases de escapamento e hidrocarbonetos (emissões evaporativas), dos veículos por ela produzidos. Este tipo de gasolina é produzido somente por encomenda às refinarias (5).

2.1.2. Especificações e metodologias

As especificações de qualidade para gasolina automotiva, comercializada no Brasil, são estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) através da Portaria nº 309, de 27 de dezembro de 2001(9). O teor de AEAC em todas as gasolinas é de $25 \pm$

1%, conforme resolução do CIMA nº 30, de 15/5/2003 (13). As especificações estabelecidas pela ANP podem ser observadas no anexo I.

Muitos testes físico-químicos são utilizados para avaliação da qualidade da gasolina. O perfil de destilação, a pressão de vapor e a relação líquido/vapor são propriedades que estão diretamente relacionados à composição e às características químicas dos constituintes da mistura, influenciando o controle da partida do motor, seu aquecimento, aceleração, tendência ao tamponamento e diluição do óleo do Carter e, em parte, o consumo de combustível e a tendência ao congelamento no carburador (11). A determinação da curva de destilação tem aplicação, também, no que se refere à verificação de contaminações com outros produtos, além de ser de grande utilidade na previsão do desempenho da gasolina no motor (12).

A gasolina automotiva é produzida de modo a atender requisitos definidos de qualidade. Tais requisitos visam garantir que o produto apresente condições de atender a todas as exigências dos motores e permitir que a emissão de poluentes seja mantida em níveis aceitáveis. As características de qualidade da gasolina e seus valores limites são aqueles que constam no quadro de especificações definido pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) através da Portaria nº 309, de 27 de dezembro de 2001(9).

2.2. Espectroscopia Raman

2.2.1. Espalhamento Raman

O chamado "Espalhamento Raman", foi descoberto pelo físico indiano Chandrasekhar Raman, o qual recebeu o prêmio Nobel de Física em 1930. O efeito Raman foi descrito no artigo publicado na revista Nature, em 1928, com co-autoria de K. S. Krishnan, e os fundamentos básicos podem ser colocados em forma simplificada como se segue abaixo.

O "espalhamento" como aqui citado, acontece quando fótons (partículas de luz) se chocam com moléculas de uma amostra que pode ser de gás, líquido ou sólido. De modo simplificado, podemos supor que a molécula é um conjunto de átomos ligados uns aos outros por forças de origem elétrica. Essas ligações podem ser simbolizadas por pequenas "molas" entre os pares de átomos. Um fóton que atinge uma molécula pode ser "espalhado", isto é, ter sua direção modificada.

2.2.2. Tipos de espalhamento

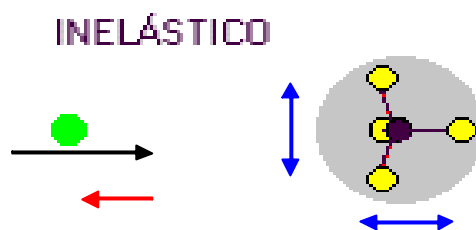
São considerados dois tipos de espalhamento. Se a molécula, no choque, se comporta como uma esfera rígida, sem movimentos internos, o fóton espalhado conserva praticamente toda a energia inicial que tinha antes do choque. Esse tipo de espalhamento é chamado de "espalhamento elástico" e é o mais comum quando fótons incidem sobre moléculas, conforme mostra a figura-1.



A seta dupla, indica que o fóton conserva sua energia inicial

Figura 1 – Espalhamento elástico

No entanto, se a molécula não se comporta como uma esfera rígida, alguns fótons, ao se chocarem com uma molécula, podem dar início a algum movimento dos átomos da molécula. O fóton "excita" a molécula, cedendo a ela parte de sua energia inicial. A energia do fóton, depois do espalhamento, é menor que a inicial, pois parte dela foi usada para fazer vibrar a molécula. Esse é um "espalhamento inelástico", com troca de energia entre o fóton e a molécula, conforme mostra a figura-2. *O espalhamento Raman é um tipo de espalhamento inelástico.*



O fóton perde parte de sua energia inicial, provocando vibrações nos átomos da molécula.

Figura 2 – Espalhamento inelástico

2.2.3. As vibrações moleculares

Quando se fala da vibração de uma molécula, está-se referindo aos movimentos dos átomos que deixam fixo o centro de massa da molécula (figura 3a e 3b). Se o centro de massa se deslocar, o movimento é de translação. Existe, também, um tipo de movimento no qual a molécula gira como um todo, rigidamente, em torno de um eixo que passa por seu centro de massa, mantendo fixas as distâncias entre os átomos. Esse é o movimento de rotação.

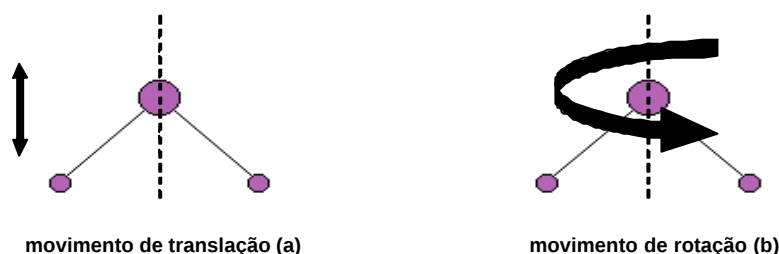


Figura 3 – Movimento de translação (a) e rotação (b)

Para uma molécula de água (H_2O), existem três possibilidades distintas de translação, uma para cada direção no espaço tri-dimensional, e três de rotação, cada uma em torno de um dos três eixos que se cruzam no centro de massa da molécula.

Para calcular o número de vibrações, multiplica-se o número de átomos da molécula por 3, obtendo assim o *número de graus de liberdade da molécula*. Desse número subtrai-se 6, que são os 3 movimentos de translação e os 3 de rotação. O que resulta é o número de vibrações possíveis. Por exemplo, a molécula de água tem 3

átomos. Logo, tem $3 \times 3 = 9$ graus de liberdade. Então, tem $9 - 6 = 3$ maneiras distintas de vibrar, ou modos normais de vibração.

As figuras 4(a), 4(b) e 4(c) representam os três modos possíveis de vibração de uma molécula de água. O primeiro é chamado de *modo de estiramento simétrico* (a), o segundo de *modo de estiramento assimétrico* (b) e o terceiro de *modo de variação angular* (c). A razão para esses nomes é evidente. Com um pouco de imaginação, se pode ver que o centro de massa da molécula, que deve estar um pouco abaixo do átomo de oxigênio, fica fixo enquanto os átomos se deslocam.

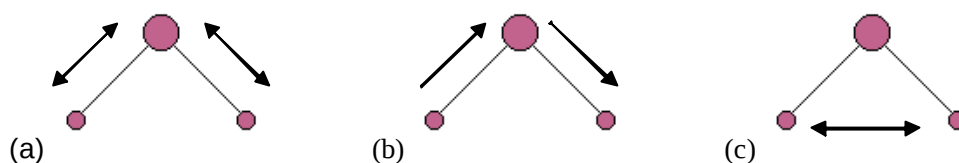


Figura 4 – Possíveis vibrações moleculares

Se uma molécula qualquer for excitada de algum modo apropriado, seus átomos podem adquirir movimentos que são aparentemente desorganizados, mas, uma análise cuidadosa mostrará que esses movimentos são apenas combinações dos *modos normais de vibração*. Como cada modo normal de vibração tem uma energia própria, conhecendo quais são esses modos e quais são suas energias, se saberá muito sobre como a molécula pode interagir com os agentes excitadores. Um deles pode ser a luz que incide sobre a molécula. Supõe-se que um feixe de luz (fótons) incide sobre uma molécula que está no seu estado fundamental, logo é possível que a energia do fóton seja absorvida pela molécula, fazendo-a vibrar com um de seus modos normais. Nesse caso, o fóton é absorvido e sua energia transforma-se em energia de vibração. As moléculas absorvem fótons de luz infravermelha e os átomos vibram com frequências nessa região do espectro. Esse tipo de fenômeno, chamado de absorção no infravermelho, é muito útil na caracterização das moléculas.

Um fóton de luz incidindo sobre uma molécula é espalhado por ela. Se não houver troca de energia, isto é, se a molécula espalhadora não se perturba da sua posição original de equilíbrio, o espalhamento é *elástico*. A grande maioria dos fótons incidentes é espalhada elasticamente. Esse tipo de espalhamento é chamado de *espalhamento Rayleigh*, pois foi Lord Rayleigh que estudou esse processo e mostrou que esse tipo de espalhamento é responsável pela cor azul do céu.

Alguns fótons, porém, podem excitar um modo de vibração da molécula (ou vários modos), perdendo energia no processo. Depois desse espalhamento *inelástico*, a molécula passa a ter modos vibracionais e o fóton incidente diminui sua energia. A energia perdida é pequena, se comparada com a energia inicial do fóton. A mudança de cor no processo, que na verdade é apenas uma mudança no comprimento de onda da luz, seria imperceptível ao olho nu. Esse é o *espalhamento Raman* (ou *efeito Raman*), observado e explicado por Chandrasekhar Raman. Nem todo modo de vibração de uma molécula pode produzir espalhamento Raman. Os que podem são chamados de *modos ativos* para esse tipo de espalhamento. Alguns modos não podem ser excitados por esse tipo de espalhamento e são ditos *inativos*. Mais adiante será visto como distinguir esses dois tipos de modos.

2.2.4. Como a luz interage com as vibrações moleculares

Supõe-se que cada modo normal de vibração tem dois estados (e níveis de energia) possíveis. O mais baixo corresponde simplesmente à posição de equilíbrio da molécula, sem modos vibracionais, logo, com energia $E_0 = 0$. Esse é o chamado *estado fundamental* da vibração molecular. O outro nível corresponde à energia E_1 que a molécula tem quando está vibrando em um de seus modos normais. Portanto, para fazer uma molécula que está na sua posição de equilíbrio vibrar com esse modo normal se faz necessário uma energia E_1 . Isso significa "excitar" a molécula, daí esse estado ser chamado de *estado excitado*.

Um fóton incidindo sobre a molécula pode excita-la bastando que ele tenha energia E igual à diferença de energia entre os níveis excitado e fundamental, isto é, $E = E_1$. Nesse caso, o fóton pode ser absorvido pela molécula (figura-5). As vibrações moleculares costumam absorver fótons que pertencem à região do infravermelho no espectro.

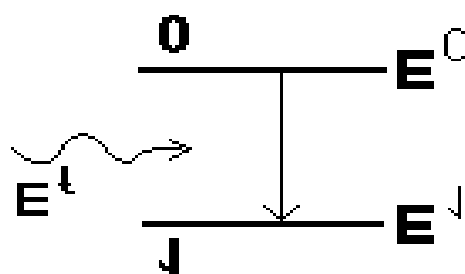


Figura 5 – Fóton absorvido pela molécula

No caso do espalhamento Raman, o fóton incidente tem uma energia E_f muito maior que a energia E_1 do modo normal. Ao incidir sobre a molécula, o fóton pode excitá-la a um estado cuja energia E_v é muito maior que a energia E_1 do modo de vibração. Em geral, essa excitação é eletrônica, do tipo daquelas encontradas no caso do átomo de Bohr_(J.de Lee). Mas, esses estados excitados são muito instáveis e a molécula rapidamente cai para estados de menor energia. A molécula pode, por exemplo, voltar ao estado fundamental (0), re-emitindo um fóton com a mesma energia do fóton incidente, em uma direção que pode ser diferente da direção que tinha antes. Para todos os efeitos, o fóton incidente foi simplesmente espalhado, sem perder nada de sua energia inicial. É o *espalhamento Rayleigh* (figura-6), como já visto. A grande maioria dos fótons que incidem sobre a molécula é espalhada dessa forma (7) (14).

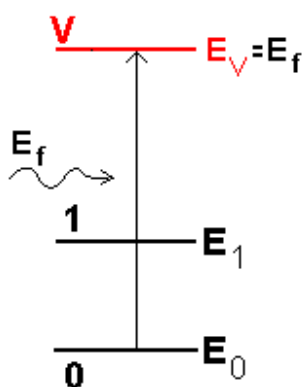


Figura 6 – Estados de energia no espalhamento Rayleigh

Entretanto, em alguns casos, a molécula não retorna ao estado fundamental. Depois de decair, ela fica no estado vibracional (1), com energia E_1 . Nesse caso, o fóton que é re-emitido em uma direção qualquer, terá sua energia diminuída para $E_f - E_1$. A molécula e sua vibração retiveram um pouco da energia do fóton. Esse é um tipo de *espalhamento Raman*.

Mas, existe outra possibilidade. A molécula pode já estar vibrando com energia E_1 , quando o fóton incide sobre ela, levando-a a uma energia bem mais alta $E_{V'}$. Desse estado V' a molécula decai, só que agora para o estado fundamental (0). No processo, um fóton de energia $E_f + E_1$ é emitido, retirando um pouco de energia da molécula. Portanto, o processo Raman pode produzir fóton com energia maior ou menor que a energia do fóton incidente. Quando a energia do fóton diminui, gerando uma vibração da molécula, o processo é chamado de *Stokes* (figura 7a). No outro caso, em que a energia do fóton aumenta, roubando energia de vibração da molécula, o processo é chamado de *anti-Stokes* (figura 7b) (7) (14).

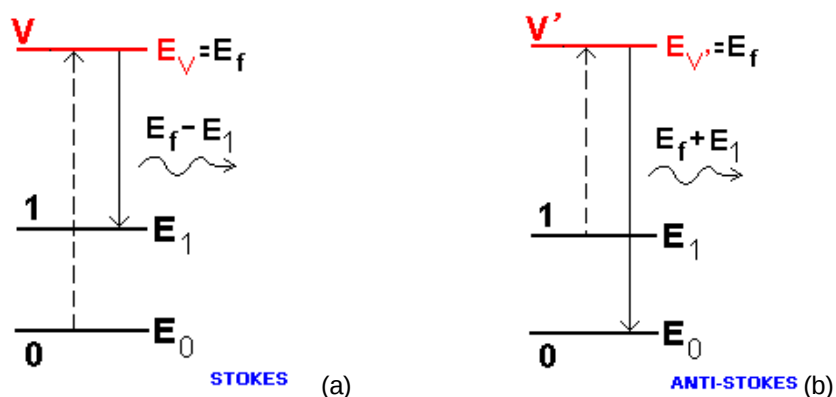


Figura 7 – Estados de energia para os processos Stokes e anti-Stokes

Quem faz as moléculas vibrarem, mesmo antes de receberem luz, é a agitação térmica. O ambiente onde está a amostra troca calor (energia) com as moléculas, excitando algumas delas a seus modos normais de vibração. São essas que podem produzir o espalhamento Raman anti-Stokes. Normalmente, em uma amostra a temperatura ambiente, o número de moléculas que estão no estado fundamental é muito maior que o de moléculas já excitadas termicamente. Portanto, o número de processos do tipo Stokes é maior que o número de processos anti-Stokes.

2.2.5. O espalhamento Raman e a absorção no infravermelho

Considerando, como exemplo, uma molécula simples de ácido clorídrico, HCl representada na figura-8, aonde a esfera maior é o átomo de cloro e a menor, o átomo de hidrogênio, que inicialmente está no estado fundamental, sem modos normais de vibração. Quando a luz infravermelha com 3 frequências diferentes, portanto, com 3 energias diferentes, incide sobre ela, a molécula começa a apresentar modos normais de vibração se uma dessas 3 frequências coincidir com a frequência de um de seus modos normais de vibração.

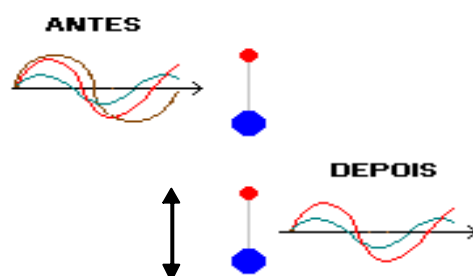


Figura 8 – Absorção de energia pela molécula de HCl

Entretanto, não basta que a frequência da luz coincida com a frequência da vibração para que o fóton seja absorvido. Para haver absorção, além dessa coincidência de frequências (ou energias), é necessário que a luz gere um *momento dipolo elétrico* na molécula. Ou, se a molécula já tem um momento de dipolo, a vibração precisa fazer esse momento de dipolo variar (14) e (20).

Um momento de dipolo elétrico é simplesmente um sistema com duas cargas iguais em valor, uma positiva e a outra, negativa, separada por uma pequena distância. No caso da molécula de HCl (figura 9), uma carga negativa se acumula mais perto do átomo de cloro e uma carga positiva perto do átomo de hidrogênio. Essa molécula tem dipolo elétrico p , medido pelo produto de uma das cargas, Q , e pela distância entre elas, d . O momento de dipolo é representado por uma seta da carga negativa para a positiva.

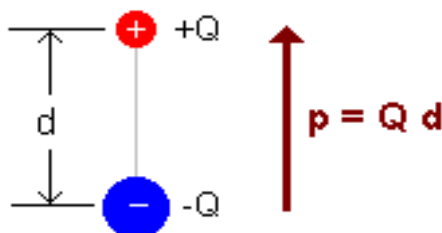


Figura 9 - Momento de dipolo da molécula de HCl

O campo elétrico da luz incidente pode interagir com as cargas e deslocá-las. Com isso, o momento de dipolo varia em sintonia com a onda de luz. É essa interação entre o campo elétrico da luz e a vibração da molécula que patrocina a troca de energia com a absorção do fóton. Em outras palavras: *para haver absorção da luz incidente, a vibração deve variar o momento de dipolo da molécula* (14). Nota-se na figura-10 que a frequência de vibração do dipolo coincide com a da luz incidente.

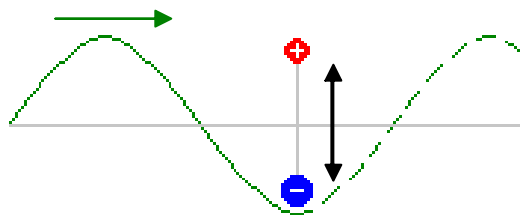
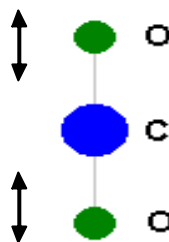


Figura 10 – Interação do campo elétrico da luz com o momento de dipolo

Agora, no caso do espalhamento Raman, o momento de dipolo da molécula pode ser gerado ou modificado pelo campo elétrico da luz. Quanto maior o campo, maior o momento de dipolo, segundo a expressão: $p = \alpha E$. Esse α é chamado de *polarizabilidade* e mede a disposição da molécula em ter momento de dipolo. Para haver efeito Raman a polarizabilidade deve variar.

Para ilustrar, a figura-11 mostra uma molécula de gás carbônico, CO_2 , que não tem momento de dipolo pois as cargas negativas e positivas, apesar de separadas, têm o mesmo centro. Um modo de vibração do tipo estiramento simétrico não afetaria esse estado de polarizabilidade, portanto não geraria dipolo. Portanto, esse tipo de vibração não será ativa.

Figura 11 – Estiramento simétrico da molécula de CO₂

No entanto, o campo elétrico da luz incidente pode induzir um momento de dipolo pois as cargas negativas da molécula (elétrons) são deslocadas de sua posição de equilíbrio. Veja, na figura-12, um momento de dipolo induzido que varia com a frequência da vibração enquanto interage com um campo elétrico de frequência mais alta. O dipolo oscilante afeta a amplitude da onda de luz fazendo com que essa amplitude flutue com a frequência da vibração. Diz-se que a onda foi "modulada" pela variação do dipolo. Parte da energia da luz é perdida na interação. Esse é o caso *Stokes*. O caso *anti-Stokes* ocorreria se a amplitude fosse aumentada pela vibração já existente do dipolo da molécula.

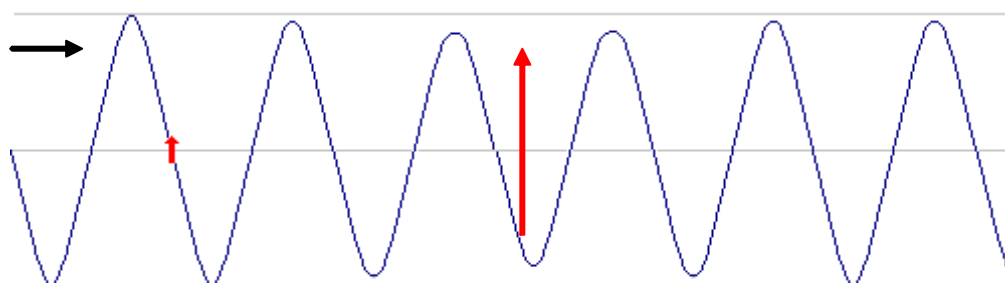


Figura 12 – Oscilação da amplitude da onda de luz a frequência de vibração

2.2.6. O espectro Raman

Um espectro Raman é obtido fazendo-se a luz monocromática de um *laser* incidir sobre a amostra que se quer estudar. A luz espalhada é dispersa por uma rede de difração no espectrômetro e suas componentes são recolhidas em um detector que converte a intensidade da luz em sinais elétricos que são interpretados em um computador na forma de um espectro Raman.

O espectro obtido com uma amostra de tetracloreto de carbono (CCl_4) é mostrado na figura-13. A molécula de CCl_4 tem a forma de um tetraedro com o átomo de carbono no centro e os átomos de cloro nos vértices. Como essa molécula tem 5 átomos, o número de modos normais de vibração, como já visto, deve ser 9. A figura-13 mostra 4 desses modos e as bandas Raman associadas a eles. A energia indicada em cm^{-1} para cada banda corresponde à energia "roubada" da luz do *laser* pela vibração.

Na verdade, essas 4 bandas correspondem a todos os 9 modos de vibração do CCl_4 . Três delas estão associadas a vários modos com energias iguais que são modos ditos "degenerados". Por exemplo, a banda em 770 cm^{-1} , correspondente ao modo chamado de "estiramento assimétrico", representa o conjunto de 3 modos de vibração que só diferem pela orientação espacial dos movimentos dos átomos. Logo, devem ter a mesma energia.

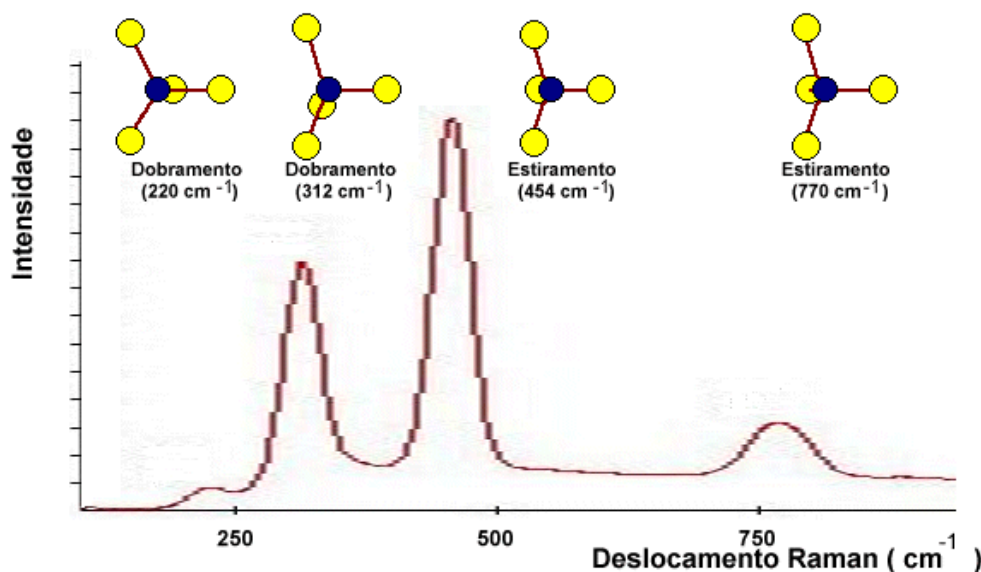


Figura 13 – Espectro de CCl_4 e seus respectivos modos vibracionais

2.3. Cromatografia Gasosa

2.3.1. Introdução

A cromatografia gasosa (CG) é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás

adequado denominado de fase móvel (FM) ou gás de arraste. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura. A fase estacionária pode ser um sólido adsorvente (cromatografia gás-sólido) ou, mais comumente, um filme de um líquido pouco volátil, suportado sobre um sólido inerte (cromatografia gás-líquido com coluna empacotada ou recheada) ou sobre a própria parede do tubo (cromatografia gasosa de alta resolução) em coluna capilar.

Na cromatografia gás-líquido (CGL), os dois fatores que governam a separação dos constituintes de uma amostra são:

- a solubilidade na FE: quanto maior a solubilidade de um constituinte na fase estacionária, mais lentamente ele caminha pela coluna.
- a volatilidade: quanto mais volátil a substância (ou, em outros termos, quanto maior a pressão de vapor), maior a sua tendência de permanecer vaporizada e mais rapidamente caminha pelo sistema.

As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector; dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa.

2.3.2. Instrumentação Básica

Os constituintes básicos de um sistema cromatográfico são de acordo com a figura-14:

- Reservatório de Gás de Arraste

O gás de arraste fica contido em cilindros sob pressão, assim a escolha do gás de arraste independe da amostra a ser separada. O parâmetro mais importante é a sua compatibilidade com o detector (alguns detectores trabalham melhor quando se usam determinados gases). Os gases mais empregados são H_2 , He e N_2 e a vazão do gás de arraste, que deve ser controlada, é constante durante a análise.

- Sistema de Introdução da Amostra

Na CG, a seção do cromatógrafo gasoso onde é feita a introdução da amostra é o injetor (ou vaporizador). Na versão mais simples, trata-se de um bloco de metal conectado à coluna cromatográfica e à alimentação de gás de arraste. Este bloco contém um orifício

com um septo, geralmente de borracha de silicone, pelo qual amostras líquidas ou gasosas podem ser injetadas com microseringas hipodérmicas. Amostras sólidas podem ser dissolvidas em um solvente adequado. O injetor deve estar aquecido a uma temperatura acima do ponto de ebulição dos componentes da amostra, para que a amostra se volatilize completa e instantaneamente e seja carregada para a coluna. Se a temperatura for excessivamente alta, pode ocorrer decomposição da amostra. A amostra deve entrar na coluna num pequeno volume, para evitar alargamento dos picos.

A quantidade de amostra injetada depende da coluna e do detector empregado. Para colunas empacotadas, volumes de 0,1 μl a 3,0 μl de amostra líquida são típicos. Volumes elevados prejudicam a qualidade de injeção (alargamento dos picos) ou saturam a coluna cromatográfica. Para a cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR), os volumes de injeção deveriam ser da ordem de nanolitros. Entretanto, não existe meio simples de se medir um volume tão pequeno com a precisão necessária. Assim, os injetores para CGAR são dotados de "divisão de amostra", de modo que apenas uma fração do volume injetado (tipicamente entre 1/10 e 1/300) chega à coluna, sendo o restante descartado.

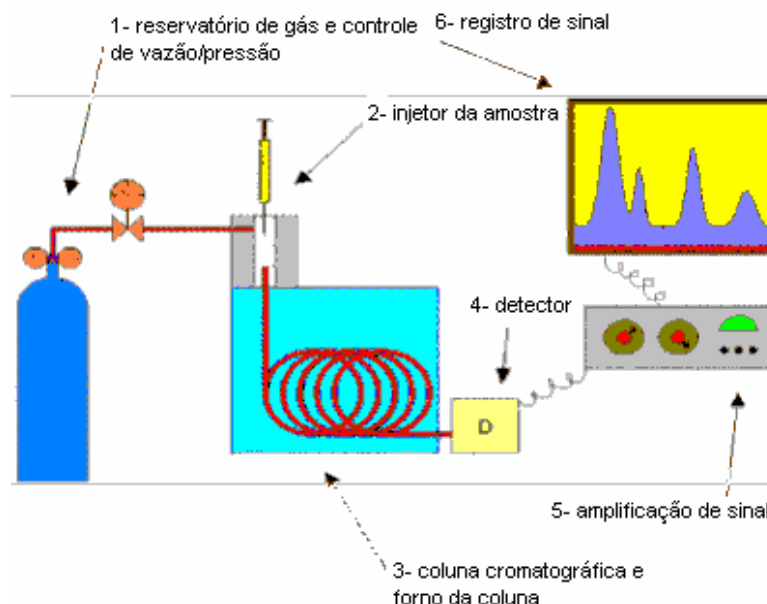


Figura 14 – Esquema básico de um cromatógrafo a gás

- Coluna Cromatográfica e Controle de Temperatura da Coluna

Depois de injetada e vaporizada, a amostra é introduzida na coluna cromatográfica, onde é efetuada a separação. Na cromatografia gasosa a "afinidade" de um soluto pela fase móvel é determinada pela volatilidade do soluto, por sua pressão de vapor, que é função da estrutura do composto e pela temperatura. Alterando-se a temperatura, altera-se também a pressão de vapor e, por conseguinte, a "afinidade" de uma substância pela fase móvel.

Se a temperatura da coluna for excessivamente baixa, todos os constituintes da amostra terão pressões de vapor muito baixas e ficarão quase que todo o tempo dissolvidos na fase estacionária, fazendo com que a sua migração pela coluna seja muito lenta. O resultado pode ser um tempo excessivo de análise e picos muito largos e baixos (quanto mais tempo a substância passa na coluna, mais ela se espalha). Eventualmente, o composto pode nem sair da coluna. Por outro lado, uma temperatura muito alta implica em pressões de vapor também muito elevadas e os compostos quase não passam tempo nenhum dissolvido na fase estacionária, saindo muito rapidamente da coluna sem serem separados. Assim, a temperatura da coluna é uma condição que deve ser ajustada para se obter uma determinada separação. Além de considerações sobre a separação, a temperatura empregada deve ser compatível com a fase estacionária empregada, pois as fases estacionárias líquidas se volatilizam ou se degradam com temperaturas excessivas. A temperatura da coluna deve ser rigorosamente controlada, para assegurar a reprodutibilidade das análises.

- Detector

O último bloco de um cromatógrafo gasoso é o detector, que será discutido detalhadamente mais adiante.

2.3.3. Parâmetros Fundamentais

As características fundamentais de um sistema de cromatografia a gás são: retenção e seletividade, eficiência e resolução.

- Retenção e Seletividade

Na cromatografia gasosa, o parâmetro de retenção é o tempo de retenção, t_r . Ele é definido como o tempo transcorrido entre a injeção da amostra e o máximo do pico cromatográfico. Porém, mesmo que a substância não interagisse de forma alguma com a fase estacionária, o seu tempo de retenção não seria nulo, pois transcorreria algum tempo

entre a sua injeção e a sua passagem pelo detector. Este tempo corresponde ao tempo que o gás de arraste demora para percorrer a coluna, e é denominado tempo de retenção do composto não retido (ou tempo morto), t_m . O parâmetro que realmente reflete as características físico-químicas de retenção de um determinado composto é o tempo de retenção descontado do tempo morto, chamado de tempo de retenção ajustado, t_r .

A seletividade é a capacidade de um sistema diferenciar dois compostos, sendo uma característica que, na cromatografia gasosa, é mais associada à coluna cromatográfica.

- Eficiência

Na cromatografia gasosa, a eficiência é expressa pelo número de pratos teóricos, que é calculada usando-se um parâmetro de retenção (t_r) e a largura do pico cromatográfico - no caso, a largura de base, w_b .

- Resolução

Na cromatografia gasosa, a resolução entre duas substâncias é a razão entre a diferença das distâncias de migração e a média das larguras das bandas.

2.3.4. Fases Estacionárias

Na cromatografia gasosa existe um grande número de fases estacionárias líquidas e sólidas disponíveis comercialmente, de modo que a natureza da fase estacionária é a variável mais importante na otimização da seletividade.

As fases estacionárias líquidas são as mais empregadas em cromatografia gasosa. As fases estacionárias sólidas (carvão ativo, sílica, peneiras moleculares e polímeros porosos) são aplicadas para separação de gases e compostos de baixa massa molar. Em princípio, para um líquido ser usado como fase estacionária em cromatografia gasosa ele deve ser pouco volátil (pressão de vapor até 0,1 mmHg ou 13,332 Pa na temperatura de trabalho) e termicamente estável. Para uma fase ser empregada em uma separação em particular, ela precisa ser:

- um bom solvente para os componentes da amostra, caso contrário o efeito será o mesmo de temperaturas de coluna excessivamente altas (os compostos ficarão quase que o tempo todo no gás de arraste, sendo eluídos muito rapidamente e sem separação);
- um bom solvente diferencial, isto é, além de dissolver bem todos os constituintes da amostra, fazê-lo com solubilidades suficientemente diferentes para que eles possam ser separados;

- quimicamente inerte em relação à amostra.

Via de regra, as fases estacionárias com estruturas similares à da amostra dissolverão melhor seus constituintes, provendo melhores seletividades e separações. As fases estacionárias polares dissolvem melhor compostos polares, etc. Por exemplo, os hidrocarbonetos podem ser separados eficientemente usando esqualano (um alceno de massa molar elevada).

As fases estacionárias mais populares são os silicões. Silicões são polímeros extremamente estáveis e inertes, o que os torna especialmente adequados à cromatografia gasosa. Nesta classe, as polidimetilsiloxanas são os menos polares. A substituição dos grupos metila na cadeia por outros grupos (fenil, ciano, trifluoropropil, etc.) fornece fases estacionárias com polaridades crescentes. Deste modo, eles podem ser empregados na separação de misturas das mais diversas polaridades. Comercialmente, são disponíveis sob diversas denominações, muitas delas praticamente equivalentes. SE-30, OV-1 e DC-200 são nomes comerciais para polidimetilsiloxano de fabricantes diferentes.

Outra classe de fase estacionária importante é a dos poliglicóis. São polímeros de etilenoglicol e epóxido, preparados com diferentes tamanhos de cadeia polimérica. São fases estacionárias moderadamente polares, adequadas para separação de álcoois, aldeídos, éteres, etc. A denominação comercial "Carbowax" designa a série de poliglicóis mais conhecida (p.ex., Carbowax 20M é polietilenoglicol com massa molar média de 20.000.000 g/mol).

Um terceiro grupo importante de FE é o dos poliésteres. São obtidos por condensação de diácidos com glicóis. São fases altamente polares. As fases mais comuns desta categoria são o succinato de dietilenoglicol (DEGS) e o adipato de dietilenoglicol (DEGA).

2.3.5. Colunas Capilares

Nas colunas tubulares abertas (genericamente denominadas de "colunas capilares"), a fase estacionária é depositada na forma de um filme sobre a superfície interna de um tubo fino. A sua grande vantagem sobre as colunas empacotadas é que, pelo fato de serem tubos abertos, podem ser feitas colunas capilares de grandes comprimentos. Como, quanto maior o comprimento, mais pratos teóricos contém a coluna (e maior a sua eficiência), colunas capilares são muito mais eficientes que as

empacotadas. Normalmente, encontram-se colunas de 5 m até 100 m, embora já tenha sido fabricada uma coluna com 2175 m. Pode-se empregar tubos metálicos, de vidro ou de sílica fundida, sendo os últimos atualmente os preferidos pela sua flexibilidade e inércia química.

Nas colunas empacotadas, o desempenho é afetado pelo diâmetro e uniformidade das partículas do recheio e pela carga de fase estacionária. Nas colunas capilares, são importantes o diâmetro interno da coluna e a espessura do filme de fase estacionária. Quanto mais fina for a coluna, mais eficiente ela será. Entretanto, colunas muito estreitas suportam pouca fase estacionária, o que diminui a sua seletividade. Tipicamente, usam-se colunas com diâmetros internos entre 0,1 mm e 0,5 mm. A espessura do filme de fase estacionária equivale à percentagem de fase estacionária das colunas empacotadas, de modo que quanto mais espesso for o filme, maior a retenção e a seletividade. Filmes excessivamente espessos causam alargamento dos picos e grandes tempos de análise. Normalmente, empregam-se filmes de 0,1 μm a 3,0 μm .

As fases estacionárias são as mesmas usadas para colunas empacotadas. Muitas vezes, para minimizar as perdas de fase por volatilização durante o uso, a fase estacionária é fixada às paredes do tubo por algum meio. Pode-se polimerizar parcialmente a fase após a deposição (fases imobilizadas) ou então ligá-la quimicamente às paredes (fase ligada).

A capacidade de processamento de amostras das colunas capilares é menor que aquela das empacotadas. Dependendo da coluna, ela pode ser saturada com quantidades tão pequenas quanto 0,001 μl de amostra. Como a injeção direta de volumes de amostra desta ordem de grandeza é inviável, deve-se recorrer ao artifício da divisão de amostra na injeção. Porém, o uso de divisão de amostra apresenta alguns inconvenientes. É difícil ajustar reproduzivelmente a razão de divisão (fração da amostra injetada que entra na coluna), o que pode acarretar erros na análise quantitativa. Além disso, amostras contendo constituintes com volatilidades muito diferentes podem ser alteradas pela divisão: a fração da amostra que realmente vai para a coluna fica enriquecida com os componentes menos voláteis.

Dada a grande eficiência das colunas capilares, podem ser realizadas separações de misturas extremamente complexas: frações de petróleo, essências, amostras biológicas, etc. No caso específico de análises de interesse ambiental (poluentes em águas e ar, por exemplo), é quase que obrigatório o seu uso. A tendência atual é que a maioria das análises seja feita com o uso de colunas capilares. Isto não significa que as

colunas empacotadas estão sendo abandonadas, porém o seu uso deve ficar restrito a aplicações específicas.

2.3.6. Detectores: Características Básicas

O detector é um dispositivo que indica e quantifica os componentes separados pela coluna. Um grande número de detectores tem sido descritos e usados em cromatografia gasosa. Existem, entretanto, algumas características básicas comuns para descrever seu desempenho.

- Seletividade

Alguns detectores apresentam resposta para qualquer substância diferente do gás de arraste que passe por ele. Estes são os chamados detectores universais. Por outro lado, existem detectores que respondem somente a compostos que contenham um determinado elemento químico em sua estrutura, que são os detectores específicos. Entre estes dois extremos, alguns detectores respondem a certas classes de compostos (detectores seletivos).

- Ruído

São os desvios e oscilações na linha de base (sinal do detector quando só passa o gás de arraste). Pode ser causado por problemas eletrônicos, impurezas e sujeiras nos gases e no detector, etc. Por melhor que seja o funcionamento do sistema, sempre existe ruído.

- Tipo de Resposta

Alguns detectores apresentam um sinal que é proporcional à concentração do soluto no gás de arraste; em outros, o sinal é proporcional à taxa de entrada de massa do soluto no detector. Isto depende do mecanismo de funcionamento de cada detector.

- Quantidade Mínima Detectável (QMD)

É a quantidade de amostra mínima para gerar um sinal duas vezes mais intenso que o ruído. É uma característica intrínseca do detector. Quanto menor a QMD, mais sensível é o detector.

- Fator de Resposta

É a intensidade de sinal gerado por uma determinada massa de soluto, que depende do detector e do composto estudado. Pode ser visualizado como a inclinação da reta que correlaciona o sinal com a massa de um soluto (curva de calibração). Quanto maior o fator de resposta, mais confiável é a análise quantitativa.

- Faixa Linear Dinâmica

É a razão entre a menor e a maior massa entre as quais o fator de resposta de um detector para um soluto é constante, isto é, onde a curva de calibração é linear. Os dois detectores mais significativos são o detector por condutividade térmica (DCT) e o detector por ionização em chama (DIC).

2.3.6.1. Detector por Ionização em Chama (DIC)

Durante a queima de um composto orgânico, são formados diversos íons e como consequência, a chama resultante torna-se condutora de eletricidade. O funcionamento do DIC (figura-15) baseia-se neste fenômeno. O gás de arraste saindo da coluna cromatográfica é misturado com H_2 e queimado com ar ou O_2 . A chama resultante fica contida entre dois eletrodos, polarizados por uma voltagem constante. Como a chama de H_2 forma poucos íons, ela é um mau condutor elétrico e quase nenhuma corrente passa entre os eletrodos. Ao eluir um composto orgânico, ele é queimado e são formados íons na chama, que passa a conduzir corrente elétrica. A corrente elétrica resultante, da ordem de pA, é amplificada e constitui o sinal cromatográfico.

Quase todos compostos orgânicos podem ser detectados pelo DIC. Apenas substâncias não inflamáveis (CCl_4 , H_2O) ou algumas poucas que não formam íons na chama ($HCOOH$) não dão sinal. Assim, ele é um detector praticamente universal. De um modo geral, quanto menos ligações C-H tiver o composto, maior a sua resposta (maior sensibilidade). Ele é muito mais sensível que o DCT, pois dependendo do composto, podem ser detectados entre 10 pg e 400 pg. Provavelmente é o detector mais usado em cromatografia gasosa.

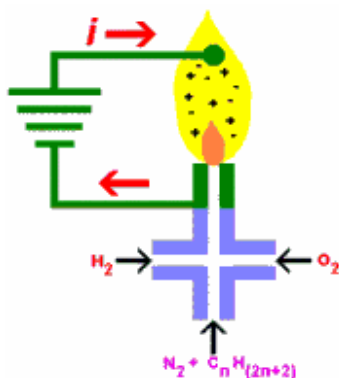


Figura 15 – Esquema básico de um DIC

2.3.7. Análise Quantitativa

A cromatografia gasosa é uma técnica eminentemente quantitativa. O princípio básico da quantificação é que a área dos picos registradas no cromatograma é proporcional à massa do composto injetada. Assim, é fundamental para a confiabilidade da análise que a área dos picos seja medida o mais exata e reprodutível possível. Existem vários modos de se medir a área de um pico cromatográfico:

- Técnicas Manuais

Quando o cromatograma é coletado por um registrador analógico, usualmente a área dos picos é medida manualmente. O procedimento mais empregado consiste em supor que o pico cromatográfico se aproxima de um triângulo isósceles. Mede-se a altura do pico (h) e a sua largura de base (wb) ou à meia-altura (wh), e calcula-se a área pelas fórmulas usadas para cálculo de área de triângulo:

$$A = (h \times w_b) / 2$$

ou

$$A = h \times w_h \quad \text{(equação 01)}$$

A conveniência de se usar uma ou outra forma depende da largura do pico, da assimetria, etc. Pode-se também substituir a área pela altura do pico. Isto só é possível para picos estreitos e simétricos.

- Integradores Eletrônicos

Integradores são dispositivos baseados em microprocessadores que coletam o sinal cromatográfico, digitalizam-no (transformam o sinal elétrico em números), detectam a presença de picos e calculam a sua área. Integradores são muito mais precisos e rápidos que qualquer método manual de medida, desde que empregados convenientemente. Embora sejam dispositivos caros, quando é necessária rapidez na produção de resultados, o seu uso é quase mandatário.

- Computadores

O integrador pode ser substituído por um computador, desde que este tenha um dispositivo para converter o sinal elétrico em números que possam ser guardados em memória (conversor analógico-digital), e se disponha de programas adequados para fazer a análise do cromatograma digitalizado. O custo de um computador com os acessórios

necessários para coletar e analisar cromatogramas é, via de regra, inferior ao de um bom integrador. Além disso, com um software e operação adequada, pode fornecer resultados mais confiáveis que este último. Hoje em dia, praticamente só se usa este recurso.

Qualquer que seja o modo usado para medir a área dos picos, o procedimento geral de uma análise quantitativa por cromatografia gasosa envolve a obtenção do cromatograma da amostra, a medida da área dos picos de interesse e o cálculo da massa correspondente a cada um dos picos. Este cálculo deve ser feito empregando uma curva de calibração: um gráfico correlacionando a área do pico com a massa do composto. A curva de calibração é obtida obtendo cromatogramas padrões contendo massas conhecidas dos compostos a serem quantificados. Para cada substância, deve ser feita uma curva de calibração própria, já que cada composto responde de maneira diferente ao detector.

O esquema geral proposto acima é chamado de padronização externa. Como é muito difícil conseguir boa reprodutibilidade entre injeções diferentes, ele é muitas vezes sujeito à grande imprecisão e inexatidão. Para contornar este problema, pode-se usar a chamada padronização interna, onde a cada solução a ser injetada adiciona-se uma quantidade exatamente igual de um composto que seja separável dos componentes da amostra, e que não exista nela (padrão interno). Como para todas as soluções, tanto das amostras como dos padrões existe a mesma massa do padrão interno, a área do seu pico deverá ser a mesma. Este fato faz com que este pico possa ser usado para corrigir a área dos picos dos constituintes da amostra e dos padrões, eliminando-se, pelo menos parcialmente muitas deficiências da injeção.

2.4. Espectroscopia de Massa

2.4.1. Introdução

O espectrômetro de massas é um instrumento que separa íons, positivos ou negativos, produzidos a partir de átomos ou moléculas, quer sejam das mais simples às mais complexas, de acordo com a razão massa/carga (m/q).

A espectroscopia de massas é uma poderosa ferramenta que foi usada, no princípio, na determinação de massas atômicas e, vem sendo empregada, na atualidade, na busca de informações sobre a estrutura de compostos orgânicos, na análise de misturas orgânicas complexas, na análise elementar e na determinação da composição isotópica dos elementos. Trata-se do método mais usado para essa última finalidade.

2.4.2. Parâmetros de desempenho

- Resolução

Define-se como a habilidade do aparelho para separar feixes de íons que diferem na razão m/q , sendo dada pela razão m/Dm , significando m : a massa nominal de uma feixe particular do espectro de massas e Dm : a diferença nas massas ou números de massas dos feixes de íons que resultará em um valor de 10 a 50 % entre m e $m+Dm$.

- Precisão

Refere-se a reprodutibilidade de uma medida de abundância ou de razão isotópica, expressa em termos de erro relativo (e.r.) ou coeficiente de variação de uma série de medidas de uma mesma amostra (erro da máquina).

- Exatidão

Avalia-se por comparação com um padrão.

- Sensibilidade

Define-se como o mínimo de amostra requerida para uma análise, com uma certa precisão.

2.4.3. Constituição de um Espectrômetro de Massas:

Um espectrômetro de massas constitui-se, basicamente, das seguintes partes: (a) unidade de admissão ou de entrada para amostras gasosas; (b) fonte de ionização; (c) unidade aceleradora de íons; (d) analisador magnético de íons e (e) detector. No interior do aparelho deverá haver a manutenção de alto vácuo, da unidade do item (a) até os coletores na entrada do detector. Um requerimento fundamental de um espectrômetro de massas é um sistema de vácuo capaz de manter uma pressão muito baixa no analisador, normalmente $<100 \text{ mPa}$ ($<10^{-5} \text{ mm Hg}$ ou torr), no setor magnético e na região do coletor. Sistemas acessórios, como cromatógrafos a gás, ligados à entrada dos espectrômetros, são disponíveis atualmente, o que reduz o trabalho com o preparo de amostras. Atualmente os equipamentos acoplados a cromatógrafos são também denominados espectrômetros de massas com fluxo contínuo (*"contínuos flow isotope ratio mass spectrometer"*), pois existe um fluxo contínuo de gás de arraste (He ultrapuro) que carrega o gás produzido no cromatógrafo até a entrada do mesmo.

2.4.3.1. Unidade de entrada ou de admissão de amostras

Um esquema do fluxo de gás usado em espectrômetro de massas está ilustrado na figura-16. Do reservatório de amostra o gás escoo para a fonte de íons, através de uma abertura. Essa abertura pode ser uma placa com fendas muito pequenas (cerca de 0,013-0,050 mm de diâmetro) feitas em folhas de ouro.

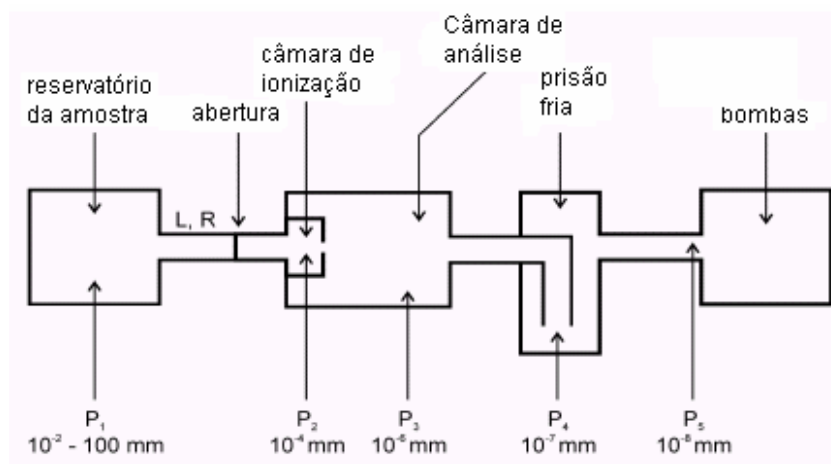


Figura 16 - Fonte de ionização por impacto eletrônico e sistema acelerador de íons

O tipo preferido de fluxo de gás para admissão à fonte de íons depende do propósito para o qual o instrumento foi planejado. Em trabalhos analíticos, condições de *fluxo molecular* são normalmente empregados, em que colisões entre moléculas e as paredes são muito mais freqüentes do que só colisões entre moléculas.

2.3.4.2. Sistema de fluxo molecular

No caso do diâmetro da abertura for menor que o *livre percurso médio das moléculas de gás* no reservatório de amostra, tem lugar o escoamento molecular do gás através da abertura. A taxa escoamento (Q) das moléculas de um gás de massa molecular M é proporcional a $1/M^{1/2}$ e a pressão parcial (p) do gás no lado do "leak" de alta pressão (reservatório de gás), ou seja:

$$Q = \frac{\pi r^2 p}{\sqrt{2\pi M k T}} = \frac{K}{\sqrt{M}}$$

(equação 02)

sendo: Q (taxa de escoamento das moléculas de gás pela abertura) o número de moléculas de massa M que passa através da abertura por segundo; p é a pressão parcial da molécula de massa M antes da passagem; k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e K uma constante generalizada.

Assim, a composição de um gás composto de moléculas pesadas (M_p) e leves (M_l) após passagem pela abertura será diferente daquela do reservatório [$(M_p/M)_R > (M_p/M)_{FI}$]. Como o gás é acelerado da fonte de íons ao analisador por uma diferença de potencial, moléculas com massas distintas receberão a mesma energia mas terão diferentes velocidades ($E = 1/2 M v^2$), e a composição dos íons na entrada do analisador será a mesma daquela no reservatório [$(M_p/M)_R > (M_p/M)_{\text{analisador}}$] (figura 17).

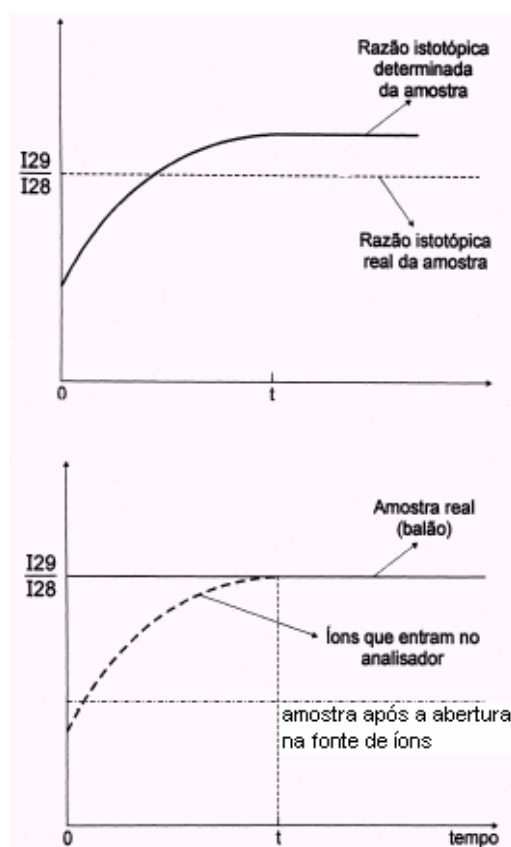


Figura 17 – Esquema de fracionamento isotópico

A composição de uma mistura de gases de diferentes pesos moleculares (massas), mantidas no reservatório, deve mudar com o tempo, uma vez que o escoamento do gás leve, através da abertura, ocorre mais rapidamente. Para contornar o problema de

mudança com o tempo da composição do gás no reservatório, pelo menos, dentro do intervalo de tempo requerido para a realização de análises, o volume do reservatório de amostras deve possuir capacidade relativamente grande (2,5 litros). Trata-se, pois, de sistema usado em medidas absolutas de abundância isotópica e também em determinações de composição de misturas gasosas.

2.3.4.3. Fonte de íons: ionização por impacto eletrônico

A ionização de moléculas por impacto eletrônico é o método mais comumente usado e mais desenvolvido em espectroscopia de massa. O esquema de uma fonte de íons está na figura-18.

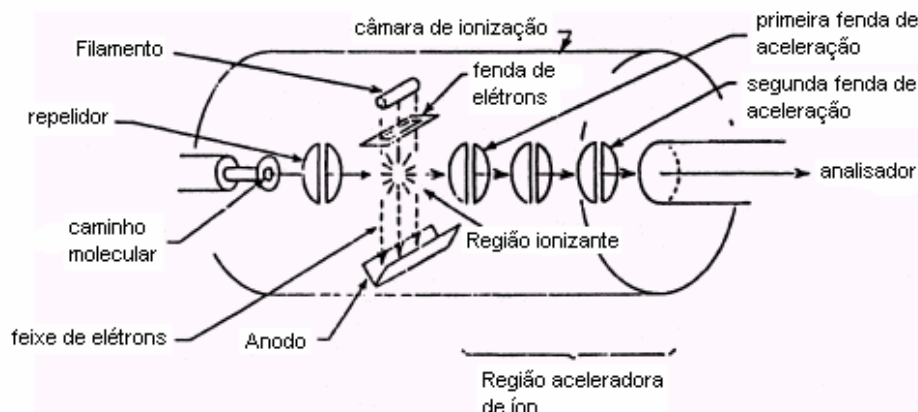


Figura 18 - Fonte de ionização por impacto eletrônico e sistema acelerador de íons

A fonte de íons consiste, geralmente, de um filamento de *rênio*, *irídio* ou *tungstênio* que se aquece quando submetido a uma diferença de potencial e por ele passa uma corrente elétrica, emitindo elétrons (emissão termoiônica). Os elétrons emitidos pelo filamento são acelerados a energias da ordem de 80 eV (variável em função do gás a ser ionizado), através do campo elétrico entre as placas ("electron slit") e anodo, como ilustrado na figura-19. Após o gás atravessar a abertura, que liga o reservatório de amostra à câmara de ionização, as moléculas neutras chegam em uma câmara que é mantida a pressão de 10^{-4} a 10^{-7} torr (mm Hg) e temperatura de aproximadamente 200 °C. Perpendicularmente ao fluxo de gás na entrada da câmara, o feixe de elétrons irá bombardear os átomos ou moléculas das amostras que são assim ionizadas (região de ionização – figura 18).

Após a passagem pela fonte de íons o feixe eletrônico é coletado no ânodo (figura-18). A medida da corrente de elétrons que chega ao ânodo controla a intensidade do feixe de elétrons. A emissão de elétrons é assim mantida constante, sendo monitorada pelo sistema regulador de emissão.

O potencial de aceleração dos elétrons é geralmente mantido em 80 eV, porque, para moléculas de baixo peso atômico, é o valor de potencial para o qual a seção de choque é máxima para a remoção de um elétron da molécula (produção de íons com uma carga elétrica q ou monoionizados). Tipicamente, uma molécula em mil é convertida em íon positivo, sendo portanto, baixa a eficiência de ionização. Contudo, as fontes de ionização por impacto de elétrons são simples, estáveis e confiáveis.

2.3.4.4. Sistema acelerador de íons

Os íons positivos formados na câmara de ionização são dirigidos ao campo eletrostático formado por placas aceleradoras de carga negativa, sendo repelidos da câmara de ionização pela placa positiva (*"reppeller plate"* – figura 18). O forte campo eletrostático entre a primeira e a segunda placa aceleradora, por exemplo de 400 – 4000 V, acelera os íons de diferentes massas ($m_1, m_2, \dots, m_n$) as suas velocidades finais. O feixe de carga q sai da última placa de aceleração (tensão de aceleração V volts) como um feixe colimado de íons com velocidades e energia:

$$E = Q V = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 = \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \dots = \frac{1}{2} m_n v_n^2 \quad (\text{equação 03})$$

2.3.4.5. Sistema analisador magnético de íons

O analisador magnético de íons tem por base de funcionamento o princípio da ação da força exercida sobre os íons que penetram em um campo magnético H , perpendicular à direção do seu movimento. O raio de curvatura da trajetória descrita pelo feixe de íons no analisador é função da relação m/q , da sua energia e da intensidade do campo magnético.

Para um espectrômetro de massa de baixa resolução pode-se considerar que: $m/q = A/q$ (A significa o número de massa do íon). Além disso, para um determinado instrumento, o raio de curvatura r é constante.

Portanto, é possível focalizar um feixe de íons de número de massa A em um coletor, tanto pela variação da intensidade do campo magnético (H) como pela variação da tensão de aceleração dos íons (V).

A habilidade em separar íons espacialmente é chamada de dispersão de um espectrômetro de massas. Dispersão é a distância entre o centro de dois feixes que diferem em massa de um fator m .

Um instrumento de setor magnético simples é aquele em que o feixe entra e sai do campo magnético num ângulo de 90° com o plano das faces dos pólos do magneto, sendo conhecido como analisador simétrico. No analisador assimétrico, por conseguinte, o feixe de íons faz um ângulo menor que 90° com o plano das faces dos pólos do magneto (figura-19).

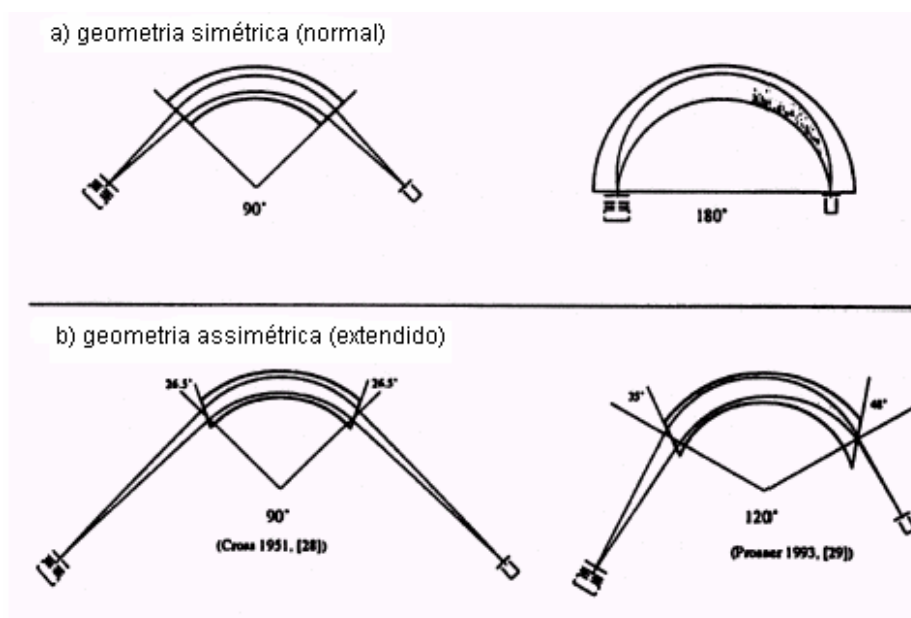


Figura 19 - Tipos de analisadores de setor magnético

2.3.4.6. Coletor de íons

O feixe de íons produzido na fonte de íons é separado no analisador magnético em tantos feixes de íons de número de massa A_i , quantos forem as espécies isotópicas da amostra. Os feixes de íons das diferentes espécies isotópicas, após serem discriminados são direcionados para o coletor de íons, um por vez, no caso de um espectrômetro de massas com coletor simples, pela variação da indução magnética do eletroímã. A

intensidade de corrente gerada em uma resistência R (figura-20) é proporcional à concentração da espécie isotópica. Essa corrente, circulando através de R , produz uma diferença de potencial que após a sua amplificação pode acionar um registrador ou ser digitalizado gerando um espectro (figura-21).

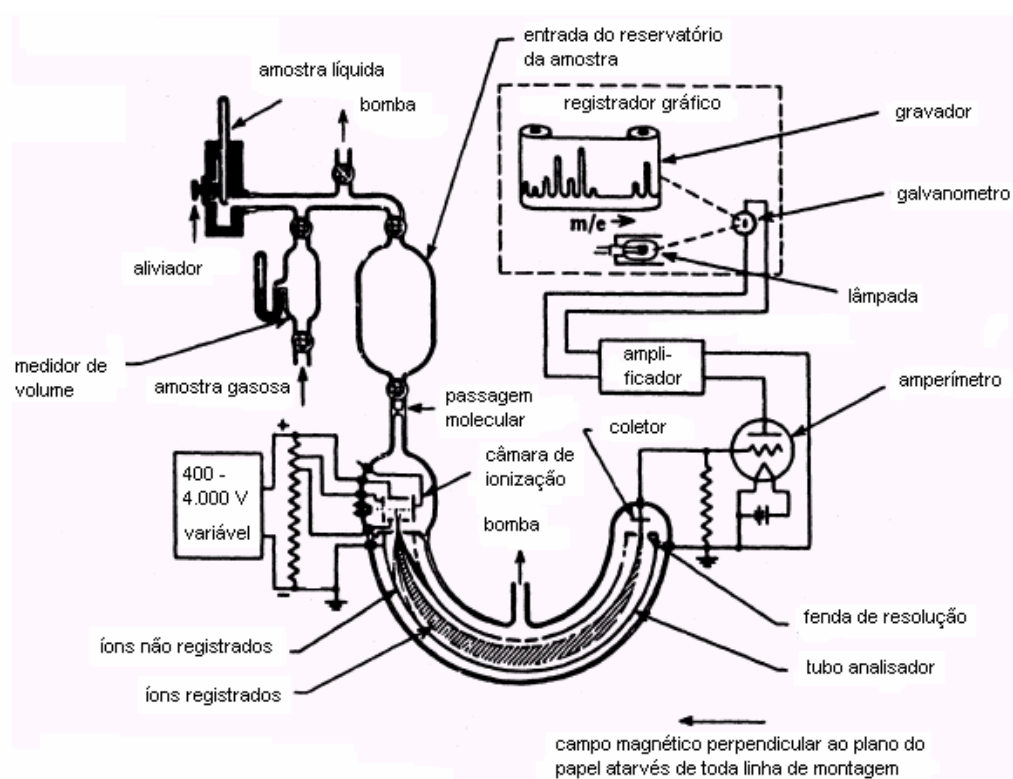


Figura 20 - Espectrômetro de massas analisador de deflexão magnética

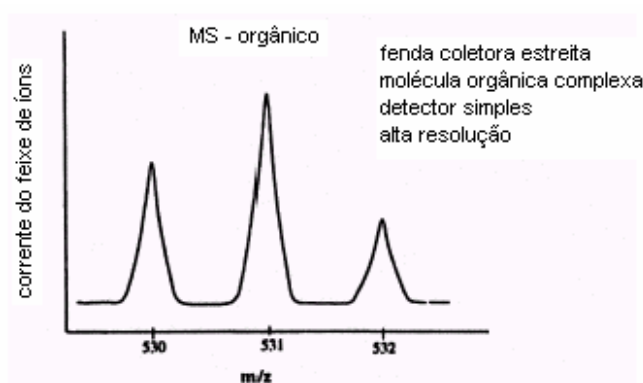


Figura 21 - Espectro característico para compostos orgânicos.

2.5. Análise Multivariada

2.5.1. Introdução

Com a introdução cada vez maior de técnicas instrumentais, sistemas de microprocessadores computadorizados gerando dados cada vez mais complexos, se fez também necessário a introdução de técnicas mais apuradas para manipulação desses dados.

A esses novos problemas químicos são aplicados métodos estatísticos e matemáticos os quais são a base da quimiometria.

As técnicas instrumentais atualmente utilizadas, nem sempre fornecem diretamente a informação desejada (concentração, espécie, etc.), sendo necessário um tratamento adequado dos dados de acordo com a origem e a forma destes, como por exemplo, curvas, espectros, picos e outros.

Os sistemas multivariados, permitem medir muitas variáveis simultaneamente, sendo necessário a utilização de técnicas de estatística multivariada, álgebra matricial e análise numérica. Para a melhor interpretação dos dados e para o máximo de informação sobre o sistema, essas técnicas, são atualmente consideradas as melhores alternativas para solução desses problemas de natureza química (36).

A quimiometria engloba diferentes métodos: otimização de experimentos; otimização e validação de métodos analíticos; planejamento de experimentos; ajuste de curva; processamento de sinal; análise de fatores e calibração multivariada.

A área da química analítica vem utilizando cada vez mais o método de calibração multivariada, principalmente na área de espectroscopia, talvez pela sua versatilidade pelo fato de permitir análises não destrutivas. A regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS, do inglês "*Partial Least Squares*"), é uma técnica de análise de dados multivariados utilizada para relacionar uma ou mais variáveis resposta (Y) com diversas variáveis independentes (X), baseada no uso de fatores. Usando como exemplo o presente trabalho, a matriz X seria formada por valores de absorvância em diversos comprimentos de onda obtida a partir de espectroscopia FT-Raman e a matriz Y formada por valores de concentração de constituintes das amostras de gasolina.

O PLS permite identificar fatores (combinações lineares das variáveis X) que melhor modelam as variáveis dependentes Y. Além disso, admite, com eficiência, trabalhar com conjuntos de dados onde haja variáveis altamente correlacionadas e que apresentam ruído aleatório considerável.

2.5.2. Organização dos Dados

Em problemas como os de calibração multivariada, onde o número de objetos e de variáveis é muito grande, torna-se absolutamente indispensável a disposição ordenada dos dados em forma de matriz para tornar mais fácil a sua manipulação.

Os dados multivariados são, em geral, organizados em matrizes através de vetores em linha ou coluna. Os valores relativos às variáveis independentes (espectros das amostras de gasolina) e às variáveis dependentes (composição ou propriedades das amostras de gasolina) são organizados separadamente nas chamadas matriz absorvância e matriz concentração, respectivamente.

Na matriz absorvância cada espectro é representado como um vetor linha.

$$\begin{array}{cccccc}
 A_{11} & A_{12} & A_{13} & A_{14} & \dots & A_{1w} \\
 A_{21} & A_{22} & A_{23} & A_{24} & \dots & A_{2w} \\
 A_{31} & A_{32} & A_{33} & A_{34} & \dots & A_{3w} \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 A_{s1} & A_{s2} & A_{s3} & A_{s4} & \dots & A_{sw}
 \end{array}$$

A_{sw} representa a absorvância da amostra s no comprimento de onda w , resultando numa matriz com o número de linhas correspondente ao número de amostras e o de colunas ao número de comprimentos de onda.

Já na matriz concentração, os valores de concentração dos componentes para cada amostra são representados como vetores coluna. Dessa forma, cada amostra ocupa uma linha da matriz.

$$\begin{array}{cccc}
 C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1c} \\
 C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2c} \\
 C_{31} & C_{32} & \dots & C_{3c} \\
 \dots & \dots & \dots & \dots \\
 C_{s1} & C_{s2} & \dots & C_{sc}
 \end{array}$$

C_{sc} representa a concentração do componente c na amostra s , resultando numa matriz com o número de linhas correspondente ao número de amostras e o de colunas ao de componentes.

Essas matrizes de dados são organizadas em pares de modo que cada matriz absorvância possua uma matriz concentração correspondente. Um par de matrizes forma um conjunto de dados, que pode receber diferentes nomes.

O *conjunto treinamento* ou *calibração* é o conjunto de dados que contém medidas de amostras conhecidas e utilizadas para desenvolver a calibração. Consiste de uma matriz absorvância contendo os espectros obtidos e de uma matriz concentração contendo valores determinados por um método de referência confiável e independente.

Para que uma calibração seja válida o conjunto treinamento utilizado para construí-la deve conter dados que sejam representativos das amostras reais a serem analisadas. Além disso, como o PLS é uma técnica multivariada, é muito importante que as amostras no conjunto treinamento sejam mutuamente independentes.

Em termos práticos, isso significa que um conjunto treinamento deve:

- conter todos os componentes esperados;
- abranger a faixa de concentração de interesse;
- abranger as condições de interesse (temperatura, pH, umidade, etc.);
- conter amostras mutuamente independentes.

De todos os pré-requisitos, a independência mútua costuma ser a mais difícil de avaliar, principalmente porque a técnica de diluições ou adições sucessivas não pode ser utilizada para o preparo das amostras. Apesar de padrões assim obtidos serem perfeitamente aplicáveis a calibrações univariadas, eles não se aplicam a técnicas multivariadas. O problema é que as concentrações relativas dos vários componentes na amostra não variam e, conseqüentemente, os erros relativos entre as concentrações dos vários componentes também não. As únicas fontes de variação do erro seriam os erros de diluição e o ruído instrumental.

O conjunto validação é utilizado para avaliar o desempenho do conjunto calibração, e que deve conter medidas de amostras conhecidas que sejam independentes das amostras usadas no conjunto treinamento. As amostras de validação são tratadas como se seus valores de concentração não fossem conhecidos e utiliza-se a calibração construída com o conjunto treinamento para serem estimadas. Compara-se, então os valores estimados com os valores teóricos (determinados pelo método de referência) para avaliar o desempenho da calibração em amostras realmente desconhecidas.

O conjunto teste ou conjunto de amostras desconhecidas, contém apenas a matriz das variáveis independentes, ou seja, os espectros. Então, utiliza-se a calibração obtida para calcular a matriz resultado que contém os valores de concentração preditos.

2.5.3. Técnica Multivariada

A calibração multivariada utiliza simultaneamente muitas variáveis independentes $x_1, x_2, \dots, x_n$ (por exemplo, valores de absorvância a vários comprimentos de onda – espectros – espectro), para quantificar alguma variável dependente y (por exemplo, concentração).

Como se trabalha com muitas variáveis, deve-se levar em conta alguns fatores para a obtenção de dados com qualidade e sem redundância de informação (37), entre eles:

- O número de amostras no conjunto calibração deve ser igual a pelo menos 3 vezes o número de componentes presentes na amostra. Ou, no mínimo, igual a 3 vezes o número de componentes que se deseja estimar.
- Calibrações satisfatórias são em geral obtidas, a partir de valores de concentração determinados por métodos de referência com erro relativo em relação à média inferior a $\pm 5\%$.
- Para o número de amostras no conjunto validação recomenda-se um número igual a 30% do total de amostras de calibração e validação.
- O nível de ruído nos espectros deve ser sempre avaliado para não interferir nos resultados da análise.

A partir dos espectros e dos valores de referência obtidos, procede-se a construção do conjunto calibração. É neste momento que são feitas escolhas quanto ao pré-tratamento dos dados e aos parâmetros para construção do modelo PLS.

O modelo obtido é então testado na etapa de validação, calculando-se o erro entre os valores de concentração teóricos (fornecidos pelo método de referência) e estimados para as amostras de validação. Esse cálculo indica o erro que se pode esperar ao utilizar-se a calibração para estimar a concentração de amostras reais desconhecidas.

Recomenda-se periodicamente se avaliar o modelo obtido, pois com o decorrer do tempo, tanto os instrumentos quanto os sistemas de amostras envelhecem mudando os processos, verificando-se uma degradação gradual no desempenho da calibração inicial, o que se faz necessário uma atualização periódica no conjunto calibração.

2.5.4. Análise dos Componentes Principais (PCA)

2.5.4.1. Posto de uma Matriz

Posto de uma matriz é o número de vetores linearmente independentes que compõem uma matriz, ou seja, são os vetores que não podem ser escritos como uma combinação linear de outros vetores que pertençam ao mesmo espaço vetorial. A interpretação química para o posto é o número de espécies distintas contidas nas amostras químicas, desprezando os ruídos aleatórios inerentes às medidas (38).

2.5.4.2. Autovetores e Autovalores

Quando um operador, representado por uma matriz, é aplicado a um espaço vetorial e o produto dessa operação retorna o próprio espaço vetorial multiplicado por uma constante, tem-se uma equação de autovetores e autovalores (39).

$$\mathbf{M}\mathbf{Y} = \Lambda\mathbf{Y} \quad (\text{equação 4})$$

Onde a matriz $\mathbf{M}$ é o operador que é aplicado no espaço vetorial formado pelos vetores da matriz $\mathbf{Y}$ resultado em uma constante, Λ , multiplicada pelo próprio espaço vetorial $\mathbf{Y}$.

2.5.4.3. O Espaço de fatores

O espaço de fatores nada mais é que um sistema de coordenadas particular que oferece certas vantagens para técnicas multivariadas. Quando se trabalha em um espaço de fatores, ao invés do espaço formado pelos dados originais, faz-se simplesmente uma troca do sistema de coordenadas empregado, sem qualquer modificação nos dados em si.

Há várias razões para o uso de um sistema de coordenadas formada por um espaço de fatores apropriado, ao invés das coordenadas originais:

1. Eliminação de problemas causados por dados altamente colineares como um conjunto de espectros muito semelhantes.

2. Remoção de ruído dos dados de forma mais eficiente.
3. O espaço de fatores pode elucidar quais variáveis x apresentam maior correlação com as variáveis y , quantos componentes estão realmente presentes, ou quais amostras são semelhantes ou diferentes entre si.
4. Redução da dimensionalidade dos dados.

A utilização dos componentes principais (autovetores) para definir um espaço de fatores que englobe os dados, não modifica os dados em si, mas simplesmente encontra um sistema de coordenadas mais conveniente, capaz de remover ruído dos dados sem distorcê-los e de diminuir sua dimensionalidade sem comprometer seu conteúdo de informações.

Cada componente principal tem um autovalor associado a ele. Esse autovalor é igual a soma dos quadrados das projeções (*scores*) dos dados sobre o fator correspondente, que nada mais é que a medida da variância total capturada pelo autovetor.

Como cada fator captura o máximo de variância possível, ao fator seguinte resta a variância residual, que se torna cada vez menor a cada fator sucessivo. Conseqüentemente, cada autovalor terá um valor menor que o de seu antecessor.

2.5.4.4. Descrição Matemática da PCA

Para descrever matematicamente a análise dos componentes principais (39) vamos supor que n amostras tiveram seus espectros no infravermelho adquiridos em m comprimentos de onda. Essas informações podem ser arranjadas na forma de uma matriz absorvância X de dimensões $n \times m$. A PCA é um método de decomposição de uma matriz X de posto r em um somatório de r matrizes de posto 1, onde posto é o número que expressa a dimensão de uma matriz.

As novas matrizes de posto 1 podem ser escritas como produtos dos vetores chamados “*scores*” (t_h) e “*loadings*” (p'_h), calculados par a par, como na equação 5.

$$X = t_1 p'_1 + t_2 p'_2 + \dots + t_h p'_h \quad (\text{equação 5})$$

A figura-22 apresenta a matriz X decomposta em produtos de matrizes “scores” e “loadings”.

$$\begin{matrix} & m \\ \begin{matrix} n \\ \boxed{X} \end{matrix} & = \begin{matrix} 1 \\ \boxed{t_1} \\ n \end{matrix} \begin{matrix} m \\ \boxed{p'_1} \\ 1 \end{matrix} + \begin{matrix} 1 \\ \boxed{t_2} \\ n \end{matrix} \begin{matrix} m \\ \boxed{p'_2} \\ 1 \end{matrix} + \dots + \begin{matrix} 1 \\ \boxed{t_r} \\ n \end{matrix} \begin{matrix} m \\ \boxed{p'_r} \\ 1 \end{matrix} \end{matrix}$$

Figura 22 - Representação da matriz de dados X decomposta em produtos de matrizes de posto igual a um (39).

Para ilustrar o significado de t_i e p'_h , a figura 23 mostra, no plano bidimensional, duas variáveis x_1 e x_2 . A figura 23A mostra um componente principal que é a reta que aponta para a direção de maior variabilidade das amostras da Figura 23B. Os “scores” t_i são as projeções das amostras na direção do componente principal e os “loadings” p'_h são os cossenos dos ângulos formados entre a componente principal e cada variável.

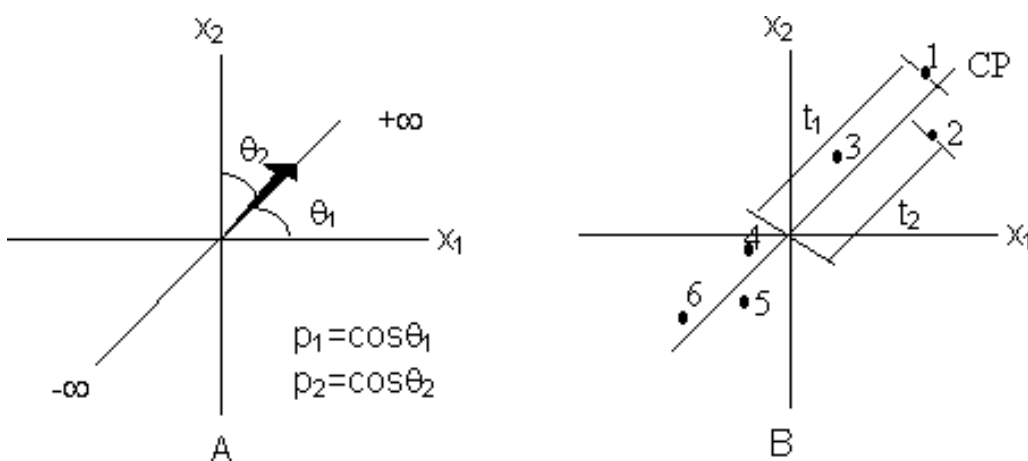


Figura 23 - Um componente principal no caso de duas variáveis: (A) *loadings* são os cossenos dos ângulos do vetor direção; (B) *scores* são as projeções das amostras 1 a 6 na direção do componente principal (39).

Em síntese, a análise dos componentes principais é um método que tem por finalidade básica, a redução de dados a partir de combinações lineares das variáveis originais.

2.5.5. A Regressão por Mínimos Quadrados Parciais

Toda calibração multivariada utiliza modelos matemáticos para estabelecer uma relação entre uma propriedade que possa ser monitorada com alguma outra propriedade de interesse. O método dos mínimos quadrados parciais é um modelo baseado em variáveis latentes (fatores), onde cada fator é definido como uma combinação linear das variáveis originais das matrizes **X** (variáveis independentes) ou **Y** (variáveis dependentes) (39).

O primeiro componente principal correspondente ao maior autovalor é, por definição, a direção no espaço de **X** que descreve a máxima quantidade de variância das amostras. Quando toda a variância de um conjunto de amostras não puder ser explicada por apenas um componente principal, um segundo componente principal perpendicular ou ortogonal ao primeiro será utilizado, e assim por diante. Após a modelagem, teoricamente, a matriz dos quadrados dos resíduos deverá conter apenas a variância não explicada associada ao ruído.

A importância da ortogonalidade dos componentes principais se dá pelo fato de que somente desta forma pode-se garantir que a nova base formada resulta de uma combinação de vetores linearmente independentes e, portanto, constituindo um novo espaço vetorial.

A regressão por mínimos quadrados parciais implica em encontrar um conjunto de vetores base (componentes principais) para os dados espectrais e um conjunto separado de vetores base para os dados de concentração e, em seguida, relacioná-los um com o outro. A relação básica entre esses dois conjuntos de vetores é apresentada na equação 6 (39),

$$Y_f = B_f * X_f \quad \text{(equação 6)}$$

onde, Y_f é a projeção dos dados de concentração sobre o f-ésimo fator de concentração.

X_f é a projeção dos dados espectrais correspondentes sobre o f-ésimo fator espectral.

B_f é a constante de proporcionalidade para o f-ésimo par de fatores concentração e espectral.

A idéia geral do PLS é tentar alcançar, tanto quanto possível, a congruência ótima entre cada fator espectral e seu fator concentração correspondente, ou seja, encontrar uma relação perfeitamente linear entre as projeções (*scores*) dos dados espectrais e de concentração sobre os seus respectivos fatores.

No entanto, como o ruído dos dados espectrais é independente do ruído dos dados de concentração, aquela relação perfeitamente linear não é possível. A melhor maneira, então, de alcançar uma congruência ótima é utilizar o conceito dos mínimos quadrados. Para isso, os fatores espectral e de concentração correspondentes sofrem uma rotação até que o ângulo entre eles seja zero (39). Em outras palavras, o PLS procura por um único vetor, $\mathbf{W}$, que represente o melhor compromisso entre os fatores espectral e concentração, ou seja, que maximize a relação linear entre as projeções dos dados espectrais sobre o fator $\mathbf{W}$ e as projeções dos dados de concentração correspondentes sobre o mesmo fator. Cada vetor $\mathbf{W}$ terá tantos elementos quantos forem os comprimentos de onda nos espectros e, embora $\mathbf{W}$ seja de fato um fator abstrato, normalmente seus elementos são chamados de pesos (*loading weights*).

Os fatores $\mathbf{W}$ são obtidos um a um. Após o primeiro fator $\mathbf{W}_1$ ser encontrado, a porção da variância dos dados espectrais capturada por ele é removida dos espectros. Do mesmo modo, a porção da variância dos dados de concentração capturada por $\mathbf{W}_1$ é removida. Logo, o próximo fator, $\mathbf{W}_2$, é encontrado para os resíduos espectrais e de concentração que não foram capturados por $\mathbf{W}_1$. Esse processo continua até que todos os possíveis fatores sejam encontrados.

As projeções dos vetores $\mathbf{W}$ sobre o plano contendo os dados espectrais são chamadas de cargas espectrais (*spectral loadings*), geralmente designados como variável $\mathbf{P}$. Do mesmo modo, as projeções dos vetores $\mathbf{W}$ sobre o plano contendo os dados de

concentração são chamadas de cargas de concentração (*concentration loadings*), designados como variável **Q**.

No caso de a variância espectral ser linearmente correlacionada com a variância dos dados de concentração, os fatores **W** do PLS, e suas correspondentes cargas espectrais, **P**, serão muito semelhantes entre si e também tenderão a ser muito semelhantes aos componentes principais.

Assim sendo, no PLS as matrizes **X** e **Y** são decompostas simultaneamente em uma soma de *h* variáveis latentes (39), como nas equações 7 e 8:

$$X = TP' + E = \sum t_h p'_h + E \quad (\text{equação 7})$$

$$Y = UQ' + F = \sum u_h q'_h + F \quad (\text{equação 8})$$

onde **T** e **U** são as matrizes de “scores” das matrizes **X** e **Y**, respectivamente; **P'** e **Q'** são as matrizes dos “loadings” das matrizes **X** e **Y**, respectivamente; e **E** e **F** são os resíduos. A correlação entre os dois blocos **X** e **Y** é simplesmente uma relação linear obtida pelo coeficiente de regressão linear, tal como descrito na equação 9,

$$u_h = b_h t_h \quad (\text{equação 9})$$

para *h* variáveis latentes, sendo que os valores de *b_h* são agrupados na matriz diagonal **B**, que contém os coeficientes de regressão entre a matriz de “scores” **U** de **Y** e a matriz de “scores” **T** de **X**. Como já foi mencionado, a melhor relação linear possível entre os “scores” desses dois blocos é obtida através de pequenas rotações das variáveis latentes dos blocos de **X** e **Y**.

A matriz **Y** pode ser calculada de *u_h*, através da equação 10,

$$Y = TBQ' + F \quad (\text{equação 10})$$

e a concentração de novas amostras prevista a partir dos novos “scores”, **T***, substituídos na equação anterior:

$$Y = T^*BQ' \quad (\text{equação 11})$$

Nesse processo, é um passo crítico estabelecer o número correto de componentes principais a serem utilizados nos modelos de calibração, já que os valores preditos para as propriedades dos combustíveis, calculados a partir desses modelos, dependem diretamente do número de componentes principais utilizados. Poucos fatores podem não ser suficientes para modelar adequadamente o sistema, enquanto muitos fatores podem introduzir ruído à calibração, o que resulta num baixo poder de predição para amostras fora do conjunto calibração (39).

A maioria dos programas PLS disponíveis fornece dados para a seleção do número ótimo de componentes principais, construindo o gráfico do erro médio quadrático da predição (RMSEP, do inglês *“root mean square error of prediction”*) versus o número de componentes principais utilizado. O RMSEP é calculado segundo a equação 12, onde n é o número de amostras. O número de componentes selecionado é, em geral, aquele que fornece um erro de predição mínimo.

$$\text{RMSEP} = [\Sigma(y_{\text{predito}} - y_{\text{referência}})^2 / n]^{1/2} \quad (\text{equação 12})$$

O cálculo do erro da predição pode ser feito através de um conjunto de amostras independente da calibração, o conjunto validação, ou através de validação cruzada. Na validação cruzada, as mesmas amostras são usadas tanto para construir o modelo quanto para testá-lo. Esse método de validação consiste em deixar algumas amostras de calibração de fora da construção do modelo e então utilizá-las para predição e cálculo dos resíduos. O processo é repetido com um outro subconjunto de amostras de calibração até que todas as amostras tenham sido utilizadas para predição. No passo seguinte, todos os resíduos são combinados para computar a variância residual da validação e o valor do RMSEP e uma calibração final é então calculada com todas as amostras. A validação cruzada completa (*“full cross validation”*, FCV) deixa de fora uma única amostra de cada vez.

2.5.6. Pré-tratamento dos Dados

Um pré-tratamento dos dados para eliminar amostras anômalas, minimizar ruídos e informações superpostas de espécies de interesse, bem como de interferentes, é recomendado se fazer antes de se obter o conjunto calibração.

As formas mais comuns de se fazer este pré-tratamento são:

- Remoção de artefatos e/ou linearização, que é a correção de linha base. Os ruídos podem ser minimizados aplicando “*smooth*”. A derivada é também frequentemente utilizada para melhorar a definição de picos que se encontram sobrepostos em uma mesma região e para correção de linha base.

- Centralização dos dados em torno da média, que é a subtração da absorvância média em cada comprimento de onda, de cada espectro no conjunto de dados (41). Do ponto de vista estatístico, a centralização tem como objetivo prevenir que os pontos mais distantes do centro dos dados tenham maior influência que os mais próximos. Dependendo do tipo dos dados e da sua aplicação, a centralização pode ter efeito positivo, negativo ou neutro no desempenho da calibração.

- Escalonar ou ponderar os dados implica em multiplicar todos os espectros por um diferente fator de escala para cada comprimento de onda, de modo a aumentar ou diminuir a influência sobre a calibração de cada comprimento de onda particular (37). Um dos tipos mais comuns de escalonamento é o de variância (*variance scaling*), muitas vezes chamado de *padronização*.

- A seleção de variáveis é um tipo de pré-tratamento que permite eliminar os termos que não são relevantes na modelagem, gerando uma submatriz com apenas as variáveis que possuem informação. Este recurso foi aplicado neste trabalho, onde a seleção de variáveis importantes foi feita com auxílio do programa estatístico e ou através do conhecimento das posições das bandas relativas aos respectivos analitos.

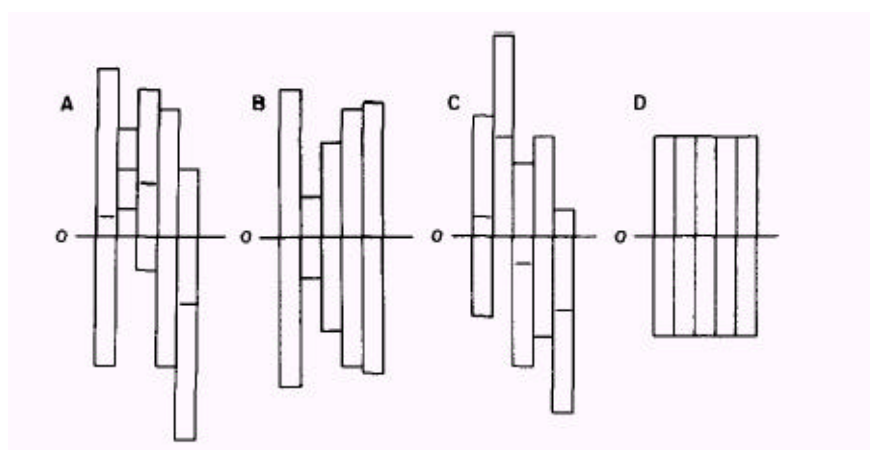


Figura 24 - Pré-processamento dos dados.

Os dados para cada variável estão representados por uma barra de variância e seu centro, conforme mostra a figura-24. (A) A maioria dos dados sem tratamento apresentam esse tipo de variação. (B) O resultado após somente a centralização em torno da média. (C) O resultado após somente a padronização. (D) O resultado após centrar e padronizar os dados (39).