

## Alinhamento de cromatogramas em CLAE para análise multivariada

André Marcelo de Souza (PG)<sup>1</sup>, Luiz Antonio Fonseca de Godoy (PG)<sup>2</sup>, Márcia Cristina Breikreitz (PG)<sup>2</sup>, Samuel Anderson Alves de Sousa (PG)<sup>2</sup>, Lilian Rotschild (PQ)<sup>1</sup>, Ronei Jesus Poppi (PQ)<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Química – USP, 05508-900, São Paulo, SP. <sup>2</sup>Instituto de Química – UNICAMP, 13084, Campinas, SP.  
Palavras Chave: alinhamento de cromatogramas, análise multivariada, PCA.

### Introdução

As variações nos tempos de retenção de analitos em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) tem sido um impedimento para aplicação de técnicas de análise multivariada, como Análise de Componentes Principais (PCA) utilizando o cromatograma inteiro, pois a resposta relativa a cada uma das variáveis (absorção a cada tempo de retenção) deve estar exatamente na coluna correspondente para todas as amostras para que o tratamento dos resultados seja preciso. Neste trabalho, foram utilizados e comparados três algoritmos de alinhamento de cromatogramas: o COW (*Correlation Optimized Warping*), o Optim\_COW (otimização do COW) e o Peakmatch para o alinhamento de cromatogramas de amostras de ar coletadas na cidade de SP para análise de 14 compostos carbonílicos (CC) empregando PCA. Os cálculos foram realizados empregando Matlab 7.4.

### Resultados e Discussão

Os cromatogramas foram digitalizados em uma matriz 33x16201 para aplicação dos algoritmos. Na PCA, as variáveis foram pré-processadas através de correção de linha de base (derivada), eliminação de ruído (Savitzky-Golay) e dados centrados na média. O algoritmo COW realiza o alinhamento dividindo o cromatograma em diversos segmentos que sofrem deformações lineares (sendo esticados ou contraídos) chamadas de *warping*, em combinação com interpolações, otimizando os coeficientes de correlação entre os seguimentos correspondentes aos cromatogramas de referência e de amostra. A escolha da referência é um parâmetro crítico no uso deste algoritmo. O Optim\_COW, uma otimização do COW buscando adicionar parâmetros quantitativos para efetuar escolha da referência. No Peakmatch, um pico cromatográfico alvo é sobreposto até coincidir com um pico da amostra, tendo um limite de distância pré-estabelecido no eixo do tempo. Através de inspeção visual foi possível observar que o COW não apresentou alinhamento eficiente. O alinhamento empregando o Optim\_COW não foi satisfatório devido ao surgimento de picos extras no gráfico dos *loadings* da PCA. No entanto, a combinação do Peakmatch seguido do Optim\_COW resultou em um alinhamento perfeito dos cromatogramas (Figura 2), o que também pode ser verificado pelo gráfico de *loadings* (Figura 3) que apresenta o perfil de um cromatograma típico (integrado para facilitar a visualização).

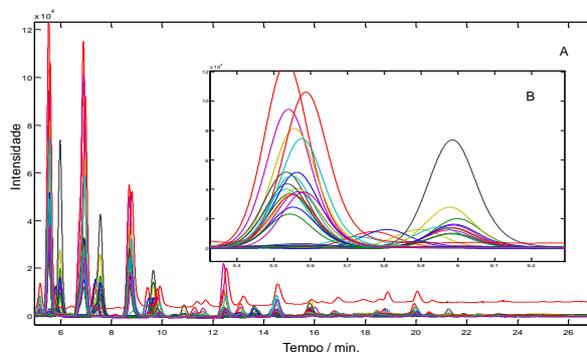


Figura 1: A) Cromatogramas desalinhados; B) aumento do primeiro pico do cromatograma.

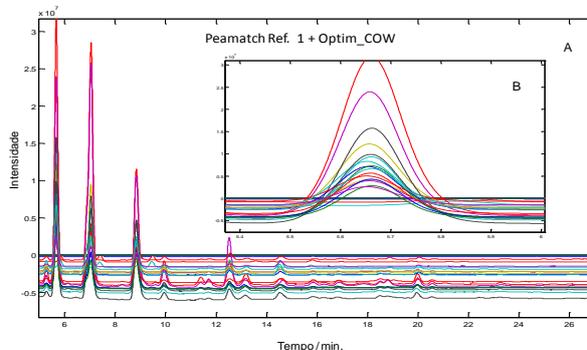


Figura 2: A) Cromatogramas alinhados empregando Peakmatch + Optim\_Cow; B) aumento do primeiro pico do cromatograma.

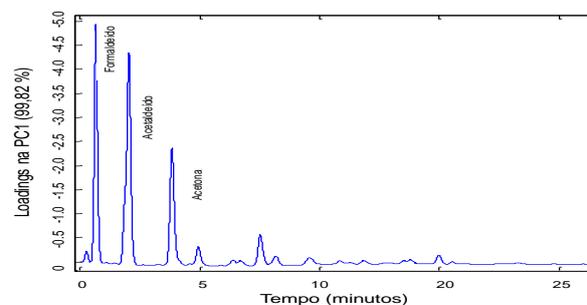


Figura 3: Gráfico de *loadings* na PC1.

### Conclusões

A combinação Peakmatch + Optim\_Cow forneceu o melhor alinhamento dos cromatogramas (verificado pela análise dos *loadings* da PCA), evidenciando a necessidade de um pré-alinhamento antes da aplicação do Optim\_Cow.

### Agradecimentos

CNPq, FAPESP, Dr. Renato Lajarin Carneiro.

Skov, T.; van den Berg, F.; Tomasi, G.; Bro, R. Automated alignment of chromatographic data, J. Chemometrics, v.20, p. 484-497, 2006.