

Otimização multivariada visando o desenvolvimento de método para determinação de pireno por FTASS

Alessandra Licursi M. C. da Cunha (PG)*, Roberta Zioli (PQ), Ricardo Q. Aucélio (PQ).

Depto de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro, RJ, 22453-900.

Palavras Chave: FTASS, Pireno, Otimização.

Introdução

As técnicas fosforimétricas na temperatura ambiente (FTA) trouxeram maior versatilidade para o uso analítico rotineiro da fosforescência, visto que a técnica tradicional a 77 K é experimentalmente trabalhosa e sofrível com relação a repetitividade.

Na FTASS, o substrato sólido (SS) é utilizado para imobilizar eficientemente os luminóforos, permitindo a observação de fosforescência.

Entre diversos materiais pesquisados, o substrato de celulose é o que tem sido mais utilizado devido ao baixo custo e por ser compatível com a utilização dos mais variados sais de átomos pesados, classificados como indutores ou amplificadores de fosforescência.

Grande parte dos experimentos envolve muitas variáveis. Quando se têm vários fatores de interesse no experimento, o planejamento fatorial deve ser usado, principalmente visando verificar as interações mútuas entre os efeitos de diferentes variáveis, e, conseqüentemente, a escolha da condição experimental ótima. Os fatores são variados conjuntamente (ao contrário de um experimento univariado), e, normalmente a análise é realizada com replicatas autênticas e por ordem aleatória.^{1,2} Nesses casos, ao se contar todas as combinações (com dois níveis) tem-se um estudo fatorial 2ⁿ. Neste estudo, foram enfatizados: a análise experimental estatística (testa-se a significância dos efeitos dos fatores usando a análise de variância, teste F e teste t), o uso do método gráfico (gráfico de Pareto), a interpretação das interações (entre as variáveis) e dos resultados obtidos, assim como o refinamento do modelo, se necessário, excluindo variáveis irrelevantes. Visando a maior confiabilidade dos resultados e minimização do tempo, realizou-se o planejamento fatorial (PF), com o programa Statística 6.0®.

Resultados e Discussão

Primeiramente, um estudo univariado foi realizado para se conhecer o comportamento do sinal fosforescente do pireno em função dos parâmetros: concentrações da solução Pb²⁺ ou TI⁺; concentração de modificador de superfície (SDS); pH ou concentração de NaOH; tempo de irradiação com UV. Conhecendo-se o comportamento de cada variável pôde-se escolher faixas de trabalho para a otimização multivariada utilizando PF. Através do planejamento e da estatística (Tabela 1 e Figura 1) verificou-se que os

modelos em estudo necessitariam de um ajuste e, portanto foram refeitas as curvas univariadas para [Pb²⁺] e [TI⁺], a fim de se obter intensidade máxima de sinal.

Na Tabela 2 estão resumidas as condições experimentais para o pireno na presença de tálio e de chumbo.

Tabela 1. Dados gerados na presença TI⁺ e Pb²⁺.

[TI ⁺] M	[SDS] M	pH	I sinal	[Pb ²⁺] M	[NaOH] M	TempoUV min.	I sinal
0,10	0,00	5,5	34,10	0,40	0,05	15	45,30
0,10	0,50	9,0	31,96	1,00	0,05	60	17,09
0,40	0,00	9,0	102,02	0,40	0,20	60	8,25
0,40	0,00	9,0	34,27	0,40	0,20	15	35,68
0,10	0,50	9,0	50,19	0,40	0,05	15	22,12
0,40	0,00	5,5	86,82	0,40	0,05	60	17,45
0,10	0,50	5,5	38,19	0,40	0,20	15	16,08
0,40	0,50	5,5	109,97	0,40	0,05	60	39,82
0,10	0,50	5,5	26,69	0,40	0,20	60	22,67
0,10	0,00	5,5	19,50	1,00	0,05	15	23,11
0,10	0,00	9,0	28,82	1,00	0,20	60	10,35
0,40	0,00	5,5	48,27	1,00	0,20	15	8,97
0,40	0,50	9,0	80,14	1,00	0,05	60	11,61
0,40	0,50	9,0	124,57	1,00	0,20	60	6,20
0,10	0,00	9,0	35,73	1,00	0,05	15	22,08
0,40	0,50	5,5	81,70	1,00	0,20	15	14,20

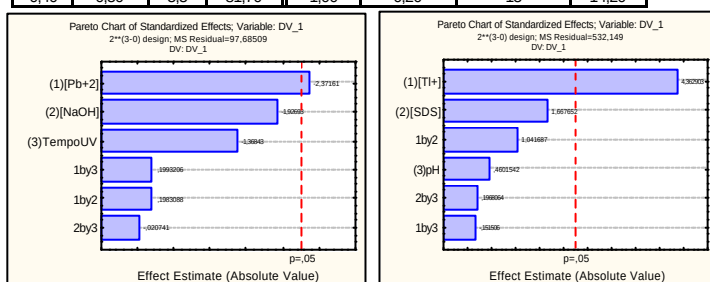


Figura 1. Gráficos de Pareto após refinamentos.

Tabela 2. Resumo das condições experimentais.

Solventes	Metal Pesado	[NaOH] (sol. final) ou pH (faixa)	Tempo UV	SDS	I exc./I em.
Água:etanol 50%/50% (v/v)	Pb ²⁺	0,10 mol L ⁻¹	15 minutos	-	335/597
Água:etanol 50%/50% (v/v)	TI ⁺	5,5 - 9,0	-	-	340 - 343/599 - 602

Conclusões

A otimização multivariada é de extrema importância quando se deseja determinar e avaliar as variáveis responsáveis pelo sinal fosforescente e suas respectivas interações para, posteriormente com as melhores condições experimentais, serem obtidos os parâmetros de mérito. Apesar do PF (obtido com o programa Statística 6.0) ser altamente confiável, deve-se conhecer de antemão o comportamento univariado das variáveis antes de se realizar o estudo multivariado.

Agradecimentos

CNPq

¹ Montgomery C.D., *Design and Analysis of Experiments*, 6^a ed., 2005

² Montgomery C.D., *Introduction to Statistical Quality Control*, 3rd ed., 1996.