

Planejamento fatorial e composto central para otimização de análise por SPME–GC/FID de cicloexanol e cicloexanona em solução aquosa.

Adriana Rodrigues Alves Coelho (PG)*, Zenilda de Lourdes Cardeal (PQ), Ione Maria Ferreira de Oliveira (PQ) *drianinha@gmail.com

¹Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais

Palavras Chave: SPME, GC-FID, otimização multivariada, planejamento fatorial, CCD.

Introdução

A incorporação de íons de níquel (II) derivados do complexo $[\text{Ni}(\text{en})_3\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (en = etilenodiamina) e sua posterior redução em filme polimérico derivado do monômero N-(4-carboxibenzil)-pirrol são objeto de estudo para aplicação na hidrogenação eletrocatalítica de cicloexanona e outros substratos orgânicos[1]. A análise e caracterização dos compostos formados é feita por cromatografia a gás (GC- *gas chromatography*) com detector de ionização por chama (FID-*flame ionization detector*).

A microextração em fase sólida (SPME-*solid phase microextraction*) tem como vantagem inicial a redução do consumo de reagentes de alta pureza e das operações dispendiosas associadas à extração em fase líquida[2]. No método SPME, além do tipo de fibra utilizada, os fatores que afetam a extração são: tempo e temperatura de extração, tempo e temperatura de dessorção, concentração de sal (efeito salt out), pH e agitação[3].

O objetivo deste estudo foi a otimização das condições de extração por SPME e análise por GC-FID dos compostos formados na hidrogenação eletrocatalítica, utilizando-se planejamento fatorial (PF) e planejamento composto central (CCD-*central composite design*).

Um PF completo do experimento permite a análise simultânea do efeito de cada fator e de suas interações, e determina, por exemplo, quais dos fatores estudados são significativos para a resposta desejada, analisando dois níveis de cada fator. Já um CCD consiste de um PF completo, um planejamento estrela e replicatas do ponto central, e gera uma superfície de resposta que possibilita identificar o ponto ótimo do sistema [4].

Resultados e Discussão

No procedimento proposto, uma solução aquosa de cicloexanol e cicloexanona de concentração $4,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ de ambos os reagentes foi transferida para um frasco de vidro de 22 mL lacrado com septos de Teflon. A extração foi feita com uma fibra de PDMS $100\mu\text{m}$, de acordo com o especificado no planejamento fatorial 2^2 completo, com 5 repetições

no ponto central. A resposta analisada foi a intensidade dos picos obtidos.

Os fatores foram analisados em três níveis (mínimo, ponto central e máximo): tempo de imersão da fibra, 2, 16 ou 30 min; temperatura da amostra (ta), 25, 45 ou 65 °C; e tempo de dessorção (td), 30, 60 ou 90 s. Os resultados, calculados nas planilhas de Teófilo [5], indicam que o tempo de extração não afeta significativamente a resposta, mas que a temperatura da amostra, o tempo de dessorção e algumas interações são relevantes no estudo.

Em seguida, elaborou-se um CCD para os fatores significativos, com cinco níveis cada um, a saber: ta 45, 55, 80, 105 ou 115 °C (valores aproximados); e td 18, 30, 60, 90 e 102 s. O tempo de imersão foi fixado em 5 min. Nesta segunda análise de PF, o único efeito significativo foi o efeito negativo da interação entre os dois fatores. Isso significa utilizar altas temperaturas e mínimo tempo de dessorção, ou vice-versa, tendência que se confirmou no estudo do PCC, cuja resposta foi um modelo quadrático ajustado. A superfície de resposta reforça as conclusões anteriores, mas não fornece um valor ótimo absoluto. Pode-se escolher dela uma região onde os resultados são melhores. Da análise do gráfico concluiu-se que os melhores valores para as condições de análise são 102s de dessorção e temperatura da amostra em 45°C.

Conclusões

Os planejamentos utilizados apontam que o tempo de imersão da fibra na amostra não é relevante dentro da faixa estudada, e que os valores ótimos de temperatura da extração e tempo de dessorção são, respectivamente, 45°C e 102s.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Capes.

¹ Oliveira, G. F.; **2003**, Dissertação, Universidade Federal de Minas Gerais – Belo Horizonte.

² Arthur, C. L. ; Pawliszyn, J., *Anal. Chem.*; **1990**; 62(19) pp 2145 - 2148; DOI: 10.1021/ac00218a019

³ Mousavi, M.; Noroozian, E.; Jalali-Heravi, M.; Mollahosseini, A. . *Anal. Chim. Acta*, **2007**, 581, 71–77

⁴ Armenta, S., Garrigues, S., Guardia, M., *Anal. Chim. Acta* , **2006**, *571*, 288–297

⁵ Teófilo, R. F., Ferreira, M. M. C., *Quím. Nova*, **2006**, *vol.29*, *no.2*, p.338-350. ISSN 0100-4042