

9 Conclusões

Uma das principais vantagens da SSRTP é a seletividade da técnica, que advém das características do próprio fenômeno da fosforescência. Além da especificidade, este trabalho pode ressaltar outra vantagem da SSRTP na área petroquímica, que é a organização estrutural dos diagramas de contorno, que facilita a observação das classes químicas presentes e auxilia na identificação de cada composto químico. A alta resolução e sensibilidade alcançadas também se encontram entre as grandes vantagens desta técnica, possibilitando a identificação de vários compostos, inclusive em misturas complexas. A perspectiva de diminuição e até mesmo da eliminação de etapas de “*clean up*”, associada ao uso de arranjos instrumentais (varredura sincronizada), métodos matemáticos (derivadas de ordem superior) e métodos quimiométricos, empresta agilidade às análises, resolve problemas analíticos complexos e fornece informações mais precisas sobre a identidade dos compostos estudados. A aplicação vantajosa da SSRTP na análise de substâncias contaminantes de origem petroquímica na área ambiental foi, neste trabalho, um exemplo especialmente relevante.

Assim, como objetos de estudo foram escolhidos quatro compostos poliaromáticos nitrogenados e três poliaromáticos sulfurados. Inicialmente, foi feito um estudo das características fosforescentes das substâncias em diferentes condições experimentais, seguido da maximização do sinal fosforescente de cada uma das substâncias nas condições experimentais mais propícias para observação do sinal fosforescente. Para tal, o papel de filtro Whatman 42, previamente tratado para redução do sinal de fundo, foi utilizado como substrato sólido para imobilização dos analitos permitindo a observação de seu sinal luminescente.

Nas condições otimizadas, foram obtidos os parâmetros de mérito para cada uma das metodologias em questão, que posteriormente foram aplicadas na análise de gasolina. As faixas lineares observadas permitem a análise efetiva de soluções dos analitos entre pelo menos $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de solução (5 μL) dos analitos aplicadas no substrato. Esses valores se traduzem em faixas que vão até o nível de sub-nanograma de analito. Os coeficientes de

correlação linear obtidos ficaram dentro do esperado para esta técnica, sempre acima de 0,9000. Os limites de detecção absolutos, da ordem do ng, mostram a sensibilidade dos métodos desenvolvidos. Esses baixos valores foram seguramente garantidos pelo uso de papel de filtro de baixo sinal de fundo como substrato sólido e à otimização dos parâmetros já mencionados. Os testes de precisão mostraram valores variando entre 12 e 18%, o que pode ser considerado extremamente satisfatório para a técnica realizada em substrato sólido.

Através dos estudos das características fosforescentes foram identificadas aquelas mais interessantes do ponto de vista da determinação seletiva e sensível dos analitos. Em muitos casos, mais do que uma condição experimental foi identificada para os analitos, fato que empresta versatilidade na seleção de condições para determinação seletiva em amostras complexas. Outro fato relevante foi que substâncias com estruturas químicas muito semelhantes apresentaram características fosforescentes bem diversas, o que habilita a técnica de SS RTP como ferramenta analítica de grande potencial para a análise dos produtos da indústria petroquímica.

Em seguida, para cada um dos analitos escolheu-se uma condição experimental para maximização da razão sinal do analito-sinal do branco. Essa maximização foi realizada através de uma otimização univariada de pelo menos quatro parâmetros experimentais/instrumentais. Utilizando as condições otimizadas, obteve-se parâmetros de mérito relativos à sensibilidade, precisão e resposta linear, validando parcialmente as metodologias desenvolvidas. Adicionalmente, foram maximizados os sinais em condições experimentais alternativas e conduzidos estudos de robustez e reprodutibilidade.

Concluídas as caracterizações e otimizações, estudos relativos à seletividade das determinações dos analitos foram realizados. Primeiro, estudou-se o comportamento dos analitos na presença dos demais, tomados como interferentes, avaliando-se a seletividade da escolha das condições experimentais. Os resultados se mostraram bastantes satisfatórios no caso das misturas sintéticas equimolares e contendo os interferentes, em concentrações cinco vezes superior a do analito de interesse. Em alguns casos, recursos instrumentais, matemáticos ou quimiométricos foram aplicados para melhorar a seletividade e possibilitar a quantificação. Varreduras de fosforescência total também foram realizadas para cada um dos analitos com o intuito de se obter uma impressão digital característica. Testes em gasolina indicaram a presença

de pelo menos seis dos sete analitos estudados, devido à obtenção de impressões digitais muito semelhantes às dos padrões.

Os métodos desenvolvidos foram testados em amostras simuladas de gasolina, em gasolina e em uma matriz ambiental (sedimento certificado) enriquecidas com os analitos de interesse. Nas abordagens seqüenciais, as quais utilizaram apenas a manipulação dos parâmetros experimentais, foi utilizado o método da curva analítica, enquanto as abordagens simultâneas fizeram uso de arranjos instrumentais tais como a sincronização derivativa ou métodos quimiométricos tais como a regressão nas componentes principais (PCR). A exceção da PCR, que falhou na análise de misturas dos três sulfurados e em misturas dos sete analitos, as recuperações obtidas foram bastante satisfatórias e estiveram compreendidas entre 90 -117%.

Os resultados obtidos nesse trabalho mostraram o grande potencial do uso das técnicas analíticas fosforescentes na determinação de substâncias específicas em um derivado de petróleo e em uma amostra ambiental (sedimento) e na identificação e discriminação de amostras de gasolina. Como trabalho futuro, sugere-se que um maior número de estudos seja realizado, visando tornar a aplicação dessas técnicas efetivamente válidas nas discriminações e caracterizações dos produtos. Isso deve ser feito através do aprimoramento da capacidade seletiva, do aprimoramento das técnicas instrumentais (varreduras sincronizadas, técnicas derivativas de ordem superior e outras), além de estudos quimiométricos mais completos.

Estudos envolvendo outras substâncias poliaromáticas potencialmente fosforescentes (HPA's, poliaromáticos oxigenados, poliaromáticos clorados, além de outros tipos de poliaromáticos sulfurados e nitrogenados) ajudariam a identificar potenciais interferências mútuas quando da escolha de uma condição experimental específica. Esse tipo de estudo ajudaria também a aumentar o banco de dados das características fosforescentes das substâncias potencialmente presentes nos derivados do petróleo. O aprimoramento das técnicas de manuseio de amostras de derivados de petróleo também precisa ser feito, para permitir um ajuste mais efetivo de pH nas matrizes reais, o que tem sido dificultado devido à incompatibilidade de fases orgânica e aquosa. O uso de microemulsões na preparação de amostras (CARDOSO et al, 2007) parece ser adequado nesses casos.