

7 Conclusões e trabalhos futuros

Métodos analíticos baseados na SS RTP para determinação do 2MI e 7MI foram desenvolvidos e validados. O desenvolvimento do método foi inicialmente planejado prevendo que a grande seletividade característica do fenômeno fosforescente viabilizasse a aplicabilidade da técnica para discriminação entre diferentes indóis. Isso permitiria a aplicação em amostras específicas tais como querosene ou em resíduos de queima de combustível sem necessidade de separação prévia dos indóis. A seletividade foi avaliada por meio dos estudos do decaimento do sinal fosforescente e pelo uso de diferentes sais de átomos pesados entre o indol, 2MI, 3MI e 7MI. Estes estudos mostraram que o tempo de abertura do detector e os efeitos dos diferentes sais de átomos pesados avaliados não são fatores de discriminação entre os indóis. Embora esse objetivo não tenha sido atingido em sua totalidade, pôde-se estabelecer condições experimentais que discriminassem os indóis de outros compostos ou classes de compostos nitrogenados presentes em derivados de petróleo. Estudos mostraram que com as condições experimentais estabelecidas, é possível discriminar a família dos indóis (indol, 2MI, 3MI e 7MI) da QNL, 7,8BZQNL e da ACR, pois estes últimos apresentaram sinais fosforescentes característicos do branco do substrato, indicando que as condições estabelecidas para o 2 MI e para o 7 MI são seletivas em relação à estes compostos.

A busca pelas diferentes condições experimentais para indução de fosforescência do 2 MI e do 7 MI se iniciou por estudos univariados que foram de extrema importância, pois permitiram o melhor conhecimento do comportamento fosforescente dos analitos de interesse e abriram caminho para a escolha do tipo de planejamento e na seleção efetiva dos níveis de cada uma das variáveis dos estudos multivariados. A partir do planejamento e das superfícies de resposta foi possível fazer o ajuste fino das condições experimentais e ter uma avaliação preliminar da robustez da resposta analítica do 2MI e 7MI, em relação a cada um dos fatores. Vale salientar que a grande robustez observada para as variáveis experimentais está ligada à grande dispersão relativa dos resultados medidos por ponto experimental (relativamente alta variância do conjunto de medições).

De acordo com os estudos fosforescentes realizados, duas condições experimentais foram definidas para cada analito (na presença de KI ou de TINO_3 em conjunto com SDS). Duas alternativas para obtenção de sinais fosforescentes intensos implicam em maior flexibilidade em termos de discriminação de classes. Assim como na presença do KI foi possível discriminar a família dos indóis da QNL e ACR, testes futuros devem ser realizados visando à utilização do TINO_3 /SDS.

A validação dos métodos por SS RTP, incluindo estimativa da incerteza da medição fosforescente, foi muito importante para avaliar a qualidade das medições. Os limites de detecção e quantificação ficaram na ordem do mol L^{-1} , o que equivale em termos de massa de analito depositada no substrato a dezenas de ng. A incerteza calculada para a medição de sinal analítico dos indóis pelo método SS RTP foi relativamente alta (entre 45 a 70 % do valor do sinal de analito). Os componentes que mais contribuíram no valor da incerteza foram: a repetitividade (respeitando o procedimento de troca de substrato característico da técnica) e, por consequência a reprodutibilidade. Este fato abre possibilidades da redução do valor relativo da incerteza por meio da adoção de estratégias que melhorem a repetição dos resultados de medição.

Uma das grandes vantagens observadas nas metodologias SS RTP em relação às técnicas de cromatografia gasosa ou líquida acopladas com detecção por espectrometria de massas é a possibilidade de análise direta (sem prévia separação e pré-concentração dos compostos nitrogenados), permitindo discriminação e avaliação quantitativa de classes de compostos. Isso reduziria custo e tempo de análise. No entanto, mais estudos nesse sentido deveriam ser realizados para que se afirme que a SS RTP terá um papel importante na resolução de problemas analíticos que envolvem a medição de compostos nitrogenados em amostras ligadas à indústria do petróleo.

Como trabalhos futuros, sugerem-se:

- (i) A avaliação do substrato de Nylon em substituição ao substrato de celulose, visando à minimização da repetitividade e da reprodutibilidade do método, uma vez que estes foram os fatores mais relevantes da incerteza de medição. O Nylon é um substrato interessante, pois permite a observação de intenso sinal fosforescente de compostos poliaromáticos nitrogenados em ambiente de baixo sinal de fundo.
- (ii) O estudo das características fosforescentes de outros compostos derivados do indol e de outras espécies químicas, de modo que fique

claro a potencialidade do método em quantificar o indol total presente em amostras complexas. Esse tipo de estudo ajudaria também a aumentar o banco de dados das características fosforescentes das substâncias potencialmente presentes nos derivados do petróleo.

- (iii) Estudos da aplicabilidade com TINO_3/SDS devem ser previstos para as demais espécies químicas, como por exemplo, os carbazóis, pirróis, além dos já testados na presença de KI, visando à potencialidade do método proposto.