

7. Conclusões

Segundo os resultados mostrados, o objetivo principal de desenvolver metodologia analítica baseada na fosforescência induzida na temperatura ambiente em solução, voltada para a determinação de analitos presentes em líquidos orgânicos imiscíveis com água, foi em grande parte alcançado. Como resultado, desenvolveu-se um híbrido entre duas técnicas fosforimétricas, onde se combina a capacidade do meio em estabilizar fases inicialmente imiscíveis com a indução do sinal fosforescente em solução por meio do efeito externo de um átomo pesado.

Microemulsões estáveis que permitiram a mistura homogênea entre o líquido orgânico e a água foram obtidas com 10 % de iso-octano ou n-hexadecano, 78 % álcool (55 % de etanol e 23 % de co-surfactante) e 12 % água, em volume. Esta microemulsão, denominada de microemulsão-mãe (MEM) precisou ser diluída em meio aquoso para que se permitisse a observação de fosforescência dos analitos carbazol (CBZ) e dibenzotiofeno (DBT).

No desenvolvimento desse estudo aplicou-se ferramentas quimiométricas de planejamento fatorial para otimização de condições experimentais, caso ainda raro nos trabalhos envolvendo fosforimetria. Essa aplicação permitiu a otimização de vários fatores, inclusive com a identificação de interações utilizando um número restrito de experimentos. Foi constatado que o bom senso e o conhecimento do sistema em estudo (respostas univariadas dos fatores) são fundamentais na obtenção de resultados analiticamente úteis.

Para o CBZ, pode-se constatar que as variáveis importantes a serem controladas durante determinações fosforimétricas na temperatura ambiente são as concentrações do átomo pesado e de seqüestrador de oxigênio, além do pH. No caso do carbazol, o método da superfície de resposta revelou que a intensidade fosforescente aparentemente apresenta dois máximos gerando um ponto de sela. O sinal parece ser mais sensível a mudanças na concentração do KI do que à concentração do Na_2SO_3 , assim sendo, um estudo univariado final da concentração do KI se fez necessário para achar sua concentração ótima.

No caso do DBT, o pH foi apontado como a variável mais importante, o que de certo modo entrou em conflito com o estudo univariado, que mostrou tendências de aumento e de diminuição de sinal respectivamente para o valor mais alto de KI e mais baixo de Na_2SO_3 , dentro da faixa de estudo. Nesse caso específico, uma tomada de decisão foi feita em favor do resultado indicado pelo planejamento fatorial.

Os parâmetros analíticos de mérito foram obtidos nas condições experimentais e instrumentais otimizadas. As faixas lineares de trabalho se estenderam até 1000 ng mL^{-1} no caso do CBZ e até 1400 ng mL^{-1} no caso do DBT. Os limites de detecção e de quantificação obtidos foram da ordem de ng mL^{-1} , compatíveis com os alcançados com, por exemplo fluorescência, mas com a seletividade espectral maior, como indicado pelo estudo de interferência mútua que apontou ausência de interferência espectral na presença de outro HPAN's e HPAS's. Os valores dos desvios-padrão relativos foram entre 4 e 10 %, considerados dentro do esperado para técnicas luminescentes em solução aquosa.

A meta específica de aplicação da metodologia em amostras orgânicas complexas não foi simples de alcançar, pois essas matrizes carregam componentes que interferiram no sinal fosforescente dos analitos afetando significativamente seu sinal. Nas amostras complexas (combustíveis e extratos de água e de sedimento), diversas estratégias foram aplicadas no intuito de minimizar as interferências, provavelmente causadas por *quenching* dinâmico. A opção conjunta de diluição da amostra e evaporação da matriz com retomada em “solvente limpo” funcionou com sucesso para o CBZ em amostras de gasolina, e de extratos. No caso da gasolina aditivada, o procedimento de adição do analito gerou resultados muito satisfatórios com valores de recuperação próxima de 100 %. Todos esses tratamentos das amostras impuseram um fator de diluição adicional. No entanto os limites de detecção na ordem de ng mL^{-1} ainda permitem que detectar concentrações de CBZ da ordem de $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Estes procedimentos, que permitiram contornar as interferências para o CBZ, falharam no caso do DBT. Este hidrocarboneto policíclico aromático sulfurado se mostrou bastante sensível às interferências de componentes da amostra, inviabilizando a etapa final do trabalho para este analito específico. Porém, mesmo não tendo sido possível obter resultados satisfatórios para o DBT em amostras complexas, a aplicabilidade analítica desta nova abordagem de

fosforimetria foi demonstrada, com os resultados negativos indicando que novos caminhos precisam ser encontrados para aperfeiçoar o processo de preparo das amostras prévio à determinação fosforimétrica.