UM ESTUDO COMPARATIVO SOBRE A EFICIÊNCIA DE ESTRATÉGIAS QUIMIOMÉTRICAS DE OTIMIZAÇÃO

Sebastião de Paula Eiras*
Departamento de Química - Universidade Federal de Uberlândia - Cx.P. 593 - 38400-902 - Uberlândia - MG
Cláudio José Cuelbas e João Carlos de Andrade
Instituto de Química - UNICAMP - Cx.P. 6154 - 13081-970 - Campinas - SP

Recebido em 29/9/93; cópia revisada em 20/12/93

The efficiency of the Modified Simplex and the Surface Analysis Methods as optimization strategies were compared using, as a proble, the reaction of Cr(VI) with diphenylcarbazide in acid medium in a Flow Injection Analysis system. Keeping the Cr(VI) concentration at the 2.00 μg L^{-1} level, the reagent and acid concentrations were then optimized with respect to the absorbance values found at 540 nm, taken as the analytical response. Although both approaches are of comparable efficiency, the optimum region is better characterized by the Surface Analysis procedure.

Keywords: optimization; simplex modified; surface analysis.

INTRODUÇÃO

A complexidade dos sistemas experimentais têm exigido métodos de otimização que possam descrever, em têrmos matemáticos ou regras, o comportamento dos parâmetros que definem suas condições ótimas de operação.

Literalmente, a otimização é tomada como "fazer algo tão perfeito, efetivo ou funcional quanto possível". Entretanto, na prática, isto deve significar realizar algo aceitável. Em vista das limitações, podemos definir um procedimento de otimização como um processo coletivo em busca de um conjunto de condições, tais que o melhor resultado de uma dada situação seja alcançado[1].

O procedimento de otimização mais comum em química é a estratégia "um fator de cada vez"[2], que, no entanto, não garante a localização do ponto ótimo. Este ponto não será alcançado quando a topografia da superfície de respostas apresentar curvas de nível elípticas, formando o que denominamos de crista, levando à localização de um "falso ótimo"[3]. Este erro é comum em estudos de sistemas químicos, pois as cristas são resultantes da interdependência das variáveis envolvidas no sistema em otimização[3].

Embora hoje ainda se empregue a estratégia "um fator de cada vez", estes procedimentos vêm sendo substituídos por métodos quimiométricos de otimização[4-7] que permitem, além da variação simultânea das variáveis nos métodos sequênciais, avaliar seus efeitos e prováveis interações que afetem a resposta do sistema em otimização.

Neste trabalho a eficiência da estratégia quimiométrica de otimização sequencial, denominada Método Simplex Modificado[1,8], foi comparada com a estratégia simultânea de Análise de Superfície de Respostas[9], usando como resposta analítica a absorbância resultante da reação entre Cr(VI) e difenilcarbazida (DFC) em meio ácido, em um sistema de Análise por Injeção em Fluxo (FIA)[10].

EXPERIMENTAL

Os experimentos foram conduzidos usando a configuração do sistema FIA, representado na Figura 1. Nesta configuração as soluções dos reagentes e de Cr(VI) são simultaneamente impulsionadas por uma bomba peristáltica Gilson Miniplus-2 operando com cabos de propulsão de Tygon (Technicon), com

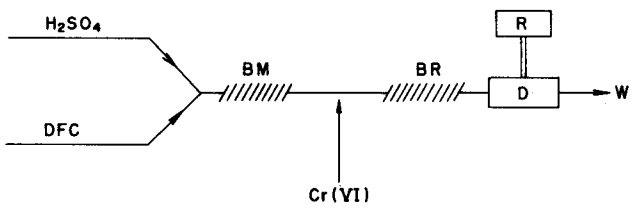

Figura 1. Configuração do Sistema FIA usado na determinação espectrofotométrica de Cr(VI). BM, bobina de mistura; BR, bobina de reação; D, detector; R, registrador; W, descarte.

vazões de 0,9 mL min^{-1} para os reagentes e de 2,6 mL min^{-1} para a solução de Cr(VI). Tubos de polietileno (d.i. = 0,8 mm) foram usados para as bobinas de mistura e reação, as linhas de transmissão e a alça de amostragem de 70 μL.

As medidas de absorção foram realizadas em um espectrofotômetro Zeiss PM2A de feixe simples, operando a 540 nm, com uma cela de fluxo de 80 μL, construída com quartzo. Os sinais analíticos observados foram registrados em um registrador potenciométrico.

Neste trabalho, as soluções utilizadas foram preparadas usando água deionizada e reagentes de grau analítico. Quando houve armazenamento, este foi efetuado em frascos escuros.

Uma solução estoque de Cr(VI), de 2000 μg mL^{-1}, foi preparada pela dissolução de 4,6577 g de $K_2Cr_2O_7$ (seco em estufa por uma hora a 150°C) em água e posterior diluição a 1 litro. A solução de trabalho, de 2,00 μg mL^{-1}, foi preparada diariamente por diluição apropriada da solução estoque.

As soluções de trabalho de H_2SO_4 foram preparadas pela diluição de alíquotas de uma solução estoque de concentração 2,0 mol L^{-1}, preparada a partir de ácido sulfúrico concentrado (d = 1,84 g cm^{-1} e τ = 96 % m/m), enquanto que as soluções de trabalho de DFC foram preparadas diariamente pela dissolução de uma quantidade adequada do sólido numa mistura acetona/água a 8 % v/v.

Os experimentos foram conduzidos mantendo-se constante a concentração da solução de Cr(VI) em 2,00 μg mL^{-1}, e variando-se as concentrações das soluções de H_2SO_4 e de DFC, conforme era exigido pelo método de otimização empregado.

Para permitir a comparação direta entre as estratégias de

otimização, foi necessário considerar um mesmo ponto inicial para ambos os procedimentos. Foram escolhidas como condições iniciais as concentrações analíticas de 0,040 mol L^{-1} e de 0,050 % m/v para o H_2SO_4 e DFC, respectivamente, que resultaram em uma resposta adequada no sistema FIA empregado.

Foi observado que concentrações de DFC superiores a 0,090 % m/v podem provocar precipitação do reagente em linha, durante trabalhos de duração prolongada. Assim, esta concentração foi considerada limite para nossos propósitos. Entretanto como a estratégia de Análise de Superfície de Respostas exige um conjunto de respostas para interpretação dos resultados, algumas medidas analíticas foram obtidas nessa estratégia com concentrações de DFC igual e superior a 0,090 % m/v, porém com um tempo de trabalho bastante curto.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Método Simplex Modificado

O método simplex modificado, sendo um método sequencial de otimização, tem como característica básica a comparação de resultados experimentais para a definição das condições do próximo ensaio do processo de otimização. Sendo assim, com as concentrações iniciais de 0,040 mol L^{-1} para solução de H_2SO_4 e de 0,050 % m/v para a solução de DFC, estabelecemos o vértice inicial para a otimização e construímos o primeiro simplex[1] (vértices 01, 02 e 03 da Tabela 1). Mantendo constante a concentração de Cr(VI) em 2,00 mg mL^{-1}, as regras de movimentação do simplex modificado foram aplicadas, buscando a maximização da absorbância.

A Tabela 1 mostra os resultados de cada movimento do simplex, salientando que as respostas para os vértices 09, 11 e 13 não foram obtidas, pois as concentração de DFC exigidas foram superiores ao limite experimental estabelecido. Sendo o método simplex modificado uma estratégia sequencial, estas situações foram consideradas indesejáveis.

Seguindo a movimentação do simplex, observamos que a partir do vértice 08 todos os movimentos foram infrutíferos, não levando a melhoria de sinal. Nos vértices 08 e 10, apesar da variação significativa na concentração de H_2SO_4, não há variação de absorbância, provavelmente porque estão localizados numa crista da superfície de resposta. Assim, as condições experimentais destes vértices definem os pontos ótimos do sistema estudado. Entretanto, como o vértice 08 requer uma concentração menor de H_2SO_4 que a do vértice 10, tomamos estas condições experimentais como a melhor para a determinação espectrofotométrica de Cr(VI) pelo método da difenilcarbazida, em FIA.

Comparando os vértices 01 e 08, vértice inicial e vértice de condições ótimas, observa-se um aumento em torno de 60% na intensidade da resposta. Isto foi obtido num conjunto de 13 experimentos, mostrando a eficiência do método simplex modificado para otimização. Entretanto, apesar de sua eficiência, o método não fornece informações diretas sobre o comportamento das variáveis.

Análise de Superfície de Respostas

O método da análise de superfície de respostas consiste num grupo de técnicas usadas no estudo empírico de relações entre respostas medidas e condições experimentais[9]. Sua metodologia é baseada no planejamento fatorial, tratando-se, portanto, de um método simultâneo, onde um conjunto de resultados de diferentes condições experimentais são interpretados para definir a próxima etapa do processo de otimização.

As mesmas concentrações de H_2SO_4, DFC e Cr(VI) usadas na definição do vértice inicial do método simplex modificado foi estabelecido como ponto central de um planejamento fatorial 2^2 para a otimização das concentrações dos reagentes.

Para iniciar a otimização, admite-se que próximo a este ponto central a superfície de resposta seja planar, e um primeiro planejamento fatorial 2^2 é então efetuado. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2. A equação 1 representa a equação de superfície[9] que melhor explica os resultados experimentais, e pode-se observar que um aumento das concentrações de H_2SO_4 e de DFC deve favorecer a maximização da resposta.

$$ABS = 0{,}291 + 0{,}076\ X_1 + 0{,}033\ X_2 \qquad (1)$$

Dando prosseguimento ao processo de otimização, as indicações do primeiro fatorial (equação 1) foram seguidas, efetuando-se uma sequência de experimentos sobre uma linha imaginária partindo do ponto central do fatorial, denominada ca-

Tabela 1. Método Simplex Modificado para otimização da concentração analítica de H_2SO_4 e DFC na determinação espectrofotométrica de Cr(VI).

Vértice	Vértice retido	Movim.*	$C_{H_2SO_4}$ mol L^{-1}	C_{DFC} % m/v	Absorbância
01			0,040	0,050	0,297
02			0,074	0,055	0,386
03			0,040	0,060	0,321
04	2,3	R	0,074	0,065	0,415
05	2,3	E	0,090	0,073	0,434
06	2,5	R	0,124	0,068	0,451
07	2,5	E	0,166	0,071	0,473
08	5,7	R	0,182	0,089	0,485
09	5,7	E	0,238	0,106	——
10	8,7	R	0,258	0,088	0,485
11	8,10	R	0,277	0,105	——
12	8,10	CCMD	0,193	0,080	0,477
13	8,10	R	0,247	0,097	——

*Movimento: R - reflexão; E - expansão; CCMD - contração com mudança de direção.

Tabela 2. Planejamento Fatorial 2^2 com ponto central para uma região plana de uma superfície de resposta.

Variáveis				
$C_{H_2SO_4}$	C_{DFC}	Conc. escalonada*		
mol L^{-1}	% m/v	H_2SO_4 , X_1	DFC , X_2	Absorbância
0,020	0,040	-1	-1	0,175
0,060	0,040	+1	-1	0,323
0,020	0,060	-1	+1	0,238
0,060	0,060	+1	+1	0,393
0,040	0,050	0	0	0,303
0,040	0,050	0	0	0,303
0,040	0,050	0	0	0,301

*Escalonamento:

$$X_1 = \frac{C_{H_2SO_4} - 0{,}040}{0{,}020} \qquad X_2 = \frac{C_{DFC} - 0{,}050}{0{,}010}$$

minho de ascensão ao máximo[9], mostrado na Tabela 3 e ilustrado na Figura 2.

A segunda fase desta estratégia de otimização teve início efetuando-se um planejamento fatorial 2^2 tipo estrela[9], tendo como ponto central as condições experimentais próximas ao melhor resultado obtido no caminho de ascensão ao máximo.

Tabela 3. Primeiro Caminho de Ascensão ao Máximo[8].

Variáveis				
$C_{H_2SO_4}$	C_{DFC}	Conc. escalonada*		
mol L^{-1}	% m/v	H_2SO_4 , X_1	DFC , X_2	Absorbância
0,040	0,050	0	0	0,296
0,086	0,060	2,30	1	0,393
0,132	0,070	4,61	2	0,444
0,178	0,080	6,91	3	0,457
0,224	0,090	9,21	4	-

*Escalonamento: vide Tabela 2.

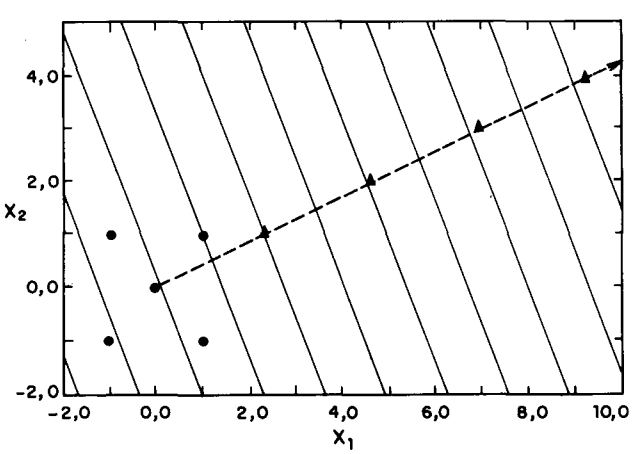

Figura 2. Topografia da Superfície de Resposta. Equação: ABS = 0,291 + 0,076 X_1 + 0,033 X_2; (●) Planejamento Fatorial 2^2 com Ponto Central; (▲) Caminho de Ascensão ao Máximo; X_1 e X_2, concentrações escalonadas de H_2SO_4 e de DFC (escalonamento, vide Tabela 2).

Os resultados deste segundo planejamento fatorial, mostrado na Tabela 4, permite definir a equação de superfície para esta nova região estudada, representada pela equação 2, e cuja superfície de respostas é mostrada na Figura 3.

$$ABS = 0{,}474 + 0{,}003\ X_3 + 0{,}006\ X_4 - 0{,}001\ X_3^2 + 0{,}001\ X_4^2 - 0{,}004\ X_3\ X_4 \qquad (2)$$

Pode-se observar que na região explorada na superfície de respostas as concentrações, tanto de H_2SO_4 como de DFC, não afetam o sinal de forma significativa. Por outro lado, analisando-se os resultados do segundo planejamento fatorial

Tabela 4. Planejamento Fatorial 2^2, tipo estrela com ponto central.

Variáveis				
$C_{H_2SO_4}$	C_{DFC}	Conc. escalonada*		
mol L^{-1}	% m/v	H_2SO_4 , X_3	DFC , X_4	Absorbância
0,160	0,070	-1	-1	0,458
0,200	0,070	+1	-1	0,468
0,160	0,090	-1	+1	0,478
0,200	0,090	+1	+1	0,474
0,180	0,080	0	0	0,470
0,180	0,080	0	0	0,469
0,180	0,080	0	0	0,482
0,152	0,080	$-\sqrt{2}$	0	0,470
0,208	0,080	$+\sqrt{2}$	0	0,481
0,180	0,060	0	$-\sqrt{2}$	0,471
0,180	0,094	0	$+\sqrt{2}$	0,488

*Escalonamento:

$$X_3 = \frac{C_{H_2SO_4} - 0{,}180}{0{,}020} \qquad X_4 = \frac{C_{DFC} - 0{,}080}{0{,}010}$$

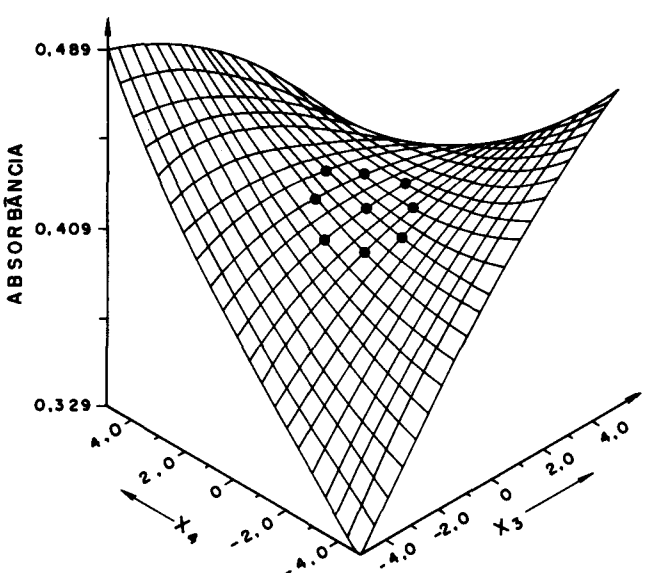

Figura 3. Superfície de Resposta. Equação: ABS = 0,474 + 0,003 X_3 + 0,006 X_4 - 0,001 X_3^2 + 0,001 X_4^2 - 0,004 X_3X_4; (●) Planejamento Fatorial 2^2 Tipo Estrela; X_3 e X_4, concentrações escalonadas de H_2SO_4 e de DFC (escalonamento, vide tabela 4).

(Tabela 4), nota-se que os melhores resultados obtidos exigiram concentrações de DFC em torno do valor do limite experimental. Como trabalhos nesta região de concentração não são recomendáveis, não se justifica um novo caminho de ascensão ao máximo e o ponto central deste planejamento fatorial pode ser considerado como aquele que apresenta as condições ótimas para o sistema proposto. Pode-se notar que o aumento na resposta analítica obtido por esta estratégia também fica em torno de 60%, quando comparado com o sinal observado no início do processo de otimização. A vantagem deste método consiste no conhecimento da resposta analítica em toda a região estudada o que, em muitos casos, é essencial para um bom desempenho operacional.

Do conjunto de experimentos efetuados, mostra-se que os métodos de otimização simplex modificado e análise de superfície de resposta são igualmente eficientes para estabelecer as concentrações de H_2SO_4 e DFC na determinação de Cr(VI) no sistema FIA proposto, pois ambos levaram a uma mesma região de ótimo. Entretanto, este ótimo é melhor caracterizado pelo método da análise de superfície de resposta.

O menor número de experimentos exigidos no método simplex modificado poderia ser uma vantagem sobre o método da análise de superfície de resposta, contudo no segundo método de otimização o planejamento antecipado dos experimentos e o equacionamento da resposta o tornam bastante ágil e seguro na localização de um ótimo.

REFERÊNCIAS

1. Burton, K.W.C.; Nickless, G.; *Chemometrics Intell. Lab. Syst.*, (1987), **1**, 135.
2. Morgan, S.L.; Deming, S.N.; *Anal. Chem.*, (1974), **46**, 1170.
3. Box, G.P.G.; *Biometrics*, (1954), **10**, 16.
4. Vergili, Jr, R.; Moran, P.J.S.; Bruns, R.E.; *Quím. Nova*, (1989), **12**, 117.
5. Parker, Jr, L.R.; Cave, M.R.; Barnes, R.M.; *Anal. Chim. Acta*, (1985), **175**, 231.
6. Legret, M.; Divet, L.; *Analysis*, (1988), **16**, 97.
7. de Andrade, J.C.; Eiras, S.P.; Bruns, R.E.; *Anal. Chim. Acta*, (1991), **255**, 149.
8. Nelder, J.A.; Mead, R.; *Computer J.*, (1965), **7**, 308.
9. Box, G.P.G.; Hunter, W.G.; Hunter, J.S.; Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building. John Wiley & Sons, New York, (1978).
10. de Andrade, J.C.; Rocha, J.C.; Pasquini, C.; Baccan, N.; *Analyst*, (1983), **108**, 621.