

DETERMINAÇÃO DE HPAs EM AMOSTRAS DE CACHAÇA POR MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO E DETECÇÃO POR CROMATOGRAFIA A GÁS ACOPLADO AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS OPERANDO EM MONITORAMENTO DE ÍONS SELECIONADOS (GC-SIM-MS)

Edmar Martendal¹, Heloize Cristina da Cunha².

¹ Orientador, Departamento de Química, CCT - UDESC – edmar.martendal@udesc.com.

² Acadêmica do Curso de Licenciatura em Química, CCT - UDESC – bolsista PROBIC/UDESC.

Palavras-chave: HPAs, cachaça, CG-MS.

O presente trabalho descreve o desenvolvimento, validação e aplicação de um método analítico para determinação de dezesseis hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em amostras de cachaça, sendo estes naftaleno, acenaftileno, 2-bromonaftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-C,D)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(g,h,i)perileno, a Figura 1 apresenta o cromatograma dos HPAs da solução padrão. A técnica de preparação de amostra utilizada foi a microextração líquido-líquido dispersiva, usando como solvente dispersor o próprio etanol contido na amostra e como solvente extrator o clorofórmio.

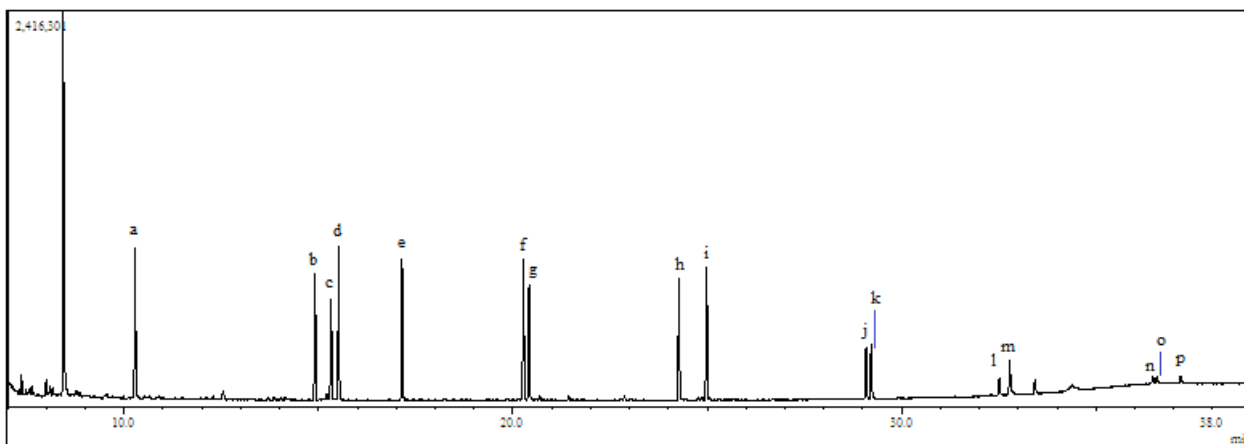


Figura 1 Cromatograma dos HPAs da solução padrão. (a) naftaleno, (b) acenaftileno, (c) 2-bromonaftaleno, (d) acenafteno, (e) fluoreno, (f) fenantreno, (g) antraceno, (h) fluoranteno, (i) pireno, (j) benzo(a)antraceno, (k) criseno, (l) benzo(b)fluoranteno, (m) benzo(a)pireno, (n) indeno(1,2,3-C,D)pireno, (o) dibenzo(a,h)antraceno, (p) benzo(g,h,i)perileno.

Os extratos obtidos foram analisados por cromatografia a gás acoplado ao espectrômetro de massas operando em monitoramento de íons selecionados (GC-SIM-MS), o método de extração segue conforme a Figura 2. Variáveis que influenciam na extração e detecção foram avaliados e otimizados, tais como: modalidade de injeção, diluição da amostra, volume de solvente extrator e efeito salting-out pela adição de cloreto de sódio. Os valores ótimos de cada variável foram: injeção no modo sanduíche (solvente, ar, amostra), diluição da amostra com água 1:1 (5 mL de

amostra + 5 mL de água, equivalente a cerca de 26% de etanol em volume), volume de clorofórmio de 600 μL e nenhuma modificação da força iônica.

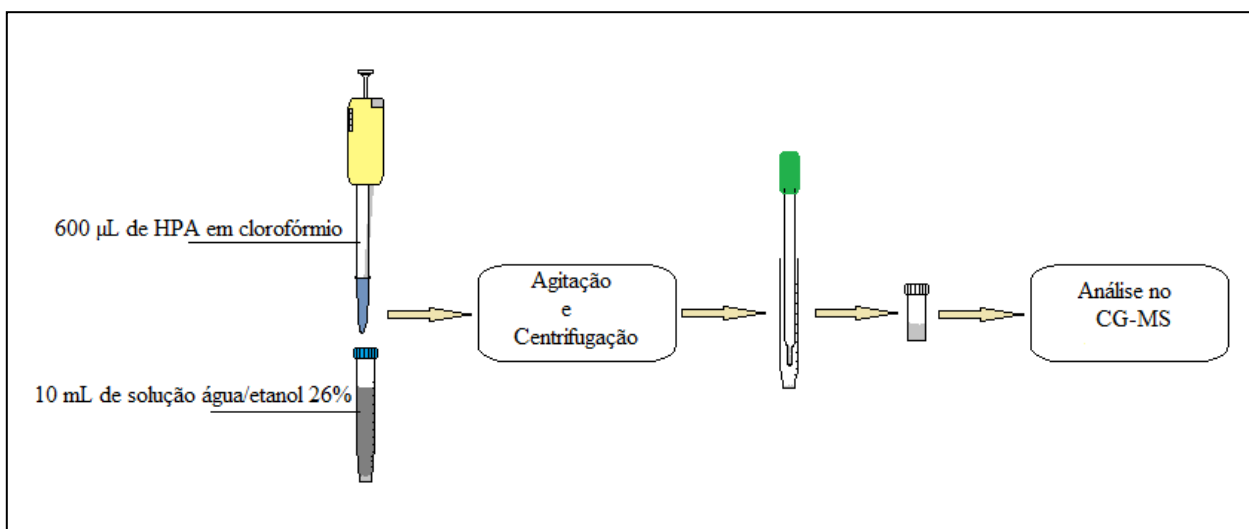


Figura 2 Método de extração e separação dos HPAs presentes nas amostras de cachaça.

A validação do método foi realizada com todas as variáveis em seus valores otimizados pela obtenção das principais figuras de mérito. Satisfatórios coeficientes de correlação linear acima de 0,980 foram obtidos. As funções de calibração foram lineares entre 0 e 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para os compostos analisados. Os limites de detecção foram avaliados como $3s_b/S$, onde s_b e S são respectivamente, o desvio padrão do intercepto e a sensibilidade da curva de calibração. Excelentes limites de detecção na faixa de 1,7 a 10,2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ foram obtidos. A precisão do método desenvolvido foi avaliada calculando-se o desvio padrão relativo em % para as concentrações de 5, 20, 80, 90 e 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Excelente precisão entre 3 e 38% foram obtidas, dependendo da concentração e do analito. A exatidão foi avaliada pela comparação das inclinações das curvas de calibração externa (obtida numa mistura água/etanol de composição determinada na etapa de otimização) com aquela da curva de calibração por adição de analito, obtida pela fortificação de cada uma das amostras analisadas em seis níveis de concentração. Satisfatórios valores de exatidão relativa em porcentagem na faixa de 80-110% foram obtidas, demonstrando que a matriz exerce pouca influência na recuperação e também que a curva de calibração externa pode ser utilizada para quantificação, facilitando o procedimento. Ao total, sete amostras de cachaça foram analisadas. Em algumas amostras alguns dos analitos puderam ser detectados, demonstrando ou que essas cachaças foram produzidas a partir da cana de açúcar submetida a queima (procedimento ainda comum feito antes da colheita) e/ou foram contaminadas em algum momento do processo de produção/engarrafamento. O método proposto mostrou-se sensível, seletivo, acurado e rápido para determinação de HPA em amostras de cachaça. Desta forma, é uma alternativa excelente à injeção direta das amostras no instrumento, pois promove simultaneamente tanto uma concentração pré-análise quanto uma eficiente limpeza da amostra, separando os analitos de substâncias prejudiciais à coluna cromatográfica e à separação analítica, como água e açúcares.