

UMA NOVA ESTRATÉGIA DE CALIBRAÇÃO BASEADA EM EXTRAÇÕES MÚLTIPLAS PARA DETERMINAÇÃO DE HPA EM CACHAÇAS

Camila Will¹, Ricardo Dagnoni Huelsmann² e Edmar Martendal³

¹ Acadêmica do Curso de Licenciatura em Química – CCT - bolsista PROIP/UDESC.

² Acadêmico do Curso de Licenciatura em Química – CCT

³ Orientador, Departamento de Química CCT – edmar.martendal@udesc.br

Palavras-chave: HPA. Cachaça. Extrações múltiplas

Este trabalho descreve o desenvolvimento de uma metodologia para determinação de uma mistura de 15 HPA em amostras de cachaça por microextração líquido-líquido dispersiva com extrações múltiplas (M-DLMME) e detecção por GC-SIM-MS. Variáveis como a diluição da amostra e o volume de solvente extrator foram avaliadas simultaneamente pelo uso de uma metodologia de superfície de resposta. Nesse trabalho, o solvente dispersor foi o próprio etanol contido nas amostras, dispensando a avaliação de outros solventes. Os resultados ótimos foram: porcentagem de etanol 30% (v/v) e volume de clorofórmio de 500 μL .

Com as variáveis otimizadas, construiu-se uma curva de calibração em uma amostra hidroalcoólica no valor ótimo, obtendo-se os parâmetros: LD na faixa de 0,06 a 1,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, R^2 melhores que 0,994 e faixas lineares variando de 0,2 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, dependendo do analito. A exatidão dos resultados obtidos pelo uso da curva de calibração hidroalcoólica foi avaliada pela comparação de sua inclinação com a inclinação da curva de calibração por adição. Verificou-se uma significativa influência da matriz na exatidão e precisão para cada analito de amostra para amostra. Isso pode ser devido à porcentagem de etanol informada no rótulo não ser exata e levar a diluições equivocadas e/ou a composição de cada amostra mudar significativamente, levando a diferentes graus de interação com os analitos. De maneira a compensar essas diferenças e melhorar a acurácia, mas dispensando a tediosa estratégia da curva de adição, propôs-se uma estratégia para superação dos efeitos de matriz e melhora na precisão baseada em extrações múltiplas da mesma amostra.

A área total do analito na amostra é obtida pela equação $A_t = A_1/(1-\beta)$, onde A_1 é a área da primeira extração, β é obtido pela razão A_2/A_1 , onde A_2 é a área da segunda extração. Analisando tanto o erro sistemático – assumido como a diferença entre a recuperação obtida e a recuperação de referência (100%) quanto o erro aleatório – atribuído ao desvio padrão da recuperação do mesmo analito nas seis diferentes amostras analisadas, observa-se que o M-DLLME é superior ao DLLME convencional - baseado numa única extração - para a maioria dos analitos, especialmente para os mais pesados. Seis amostras distintas de cachaça foram submetidas ao M-DLMME. Naftaleno foi o composto mais frequentemente encontrado (5 das 6 amostras), em concentrações que variaram de 0,09 a 1,66 $\mu\text{g L}^{-1}$, com uma média de 0,70 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os compostos acenafteno, benzo(a)antraceno, criseno e benzo(a)pireno não foram detectados em nenhuma das amostras. A soma de todos os HPA em cada amostra variou de 0,09 a 14,3 $\mu\text{g L}^{-1}$, com uma média de 4,2 $\mu\text{g L}^{-1}$. Com relação a esses compostos, o consumo dessas amostras não

representa um risco para a saúde, especialmente por que um dos HPA mais perigosos (BaP) não foi detectado em nenhuma das amostras. Além disso, foram feitos testes variando a porcentagem de etanol e a temperatura. Com estes testes foi possível confirmar que o procedimento de M-DLLME compensa o de DLLME como pode ser visto nos gráficos apresentados na figura 1 e 2.

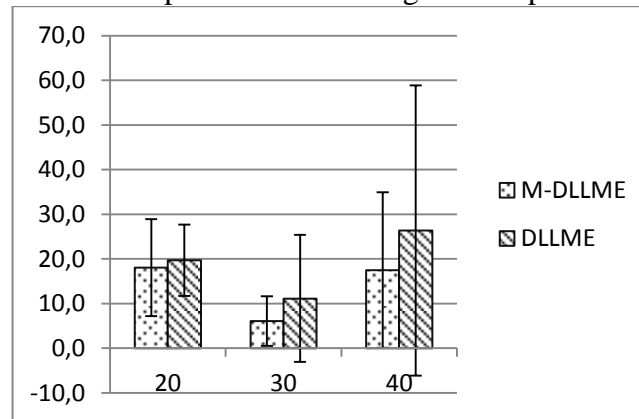


Fig. 1 Comparação da média dos erros sistemáticos da recuperação dos analitos nos diferentes procedimentos e porcentagens de etanol.

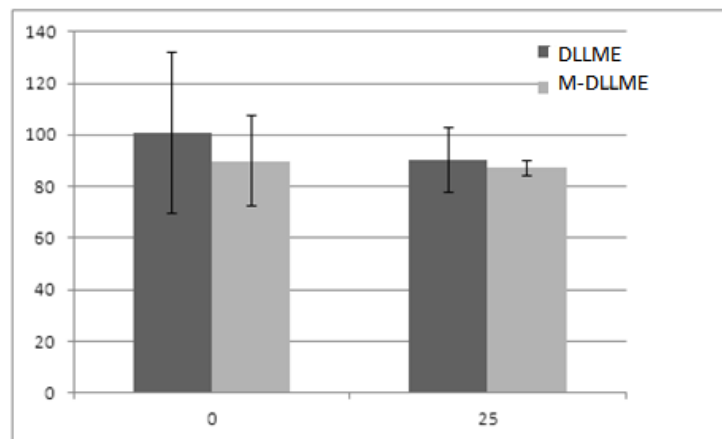


Fig. 2 Comparação das médias das recuperações dos analitos nos diferentes procedimentos e temperaturas.

Destaca-se que o procedimento de M-DLLME proposto nesse trabalho mostrou-se robusto em termos de variação de efeitos de matriz de amostra para amostra, pois permite que esses sejam compensados pela simulação de uma extração exaustiva do analito, evitando assim o tedioso procedimento da curva de adição, que necessita de uma curva por amostra e permitindo o uso de apenas uma curva de calibração para todas as amostras e analitos.