



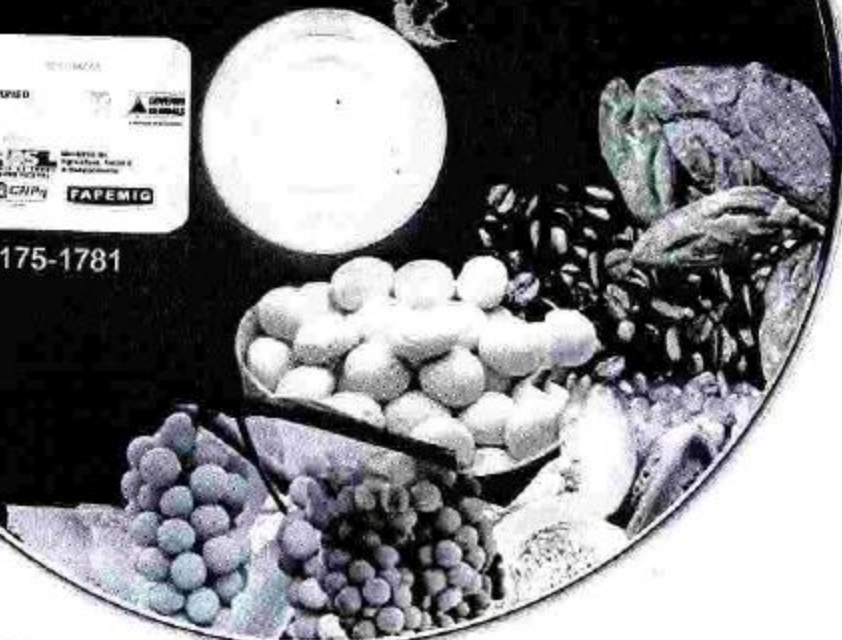
ANAAL

2009 XVI ENCONTRO NACIONAL E II CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ANALISTAS DE ALIMENTOS

Belo Horizonte, Brasil - 19 a 23 de julho de 2009



ISSN 2175-1781



OTIMIZAÇÃO SISTEMÁTICA DA ANÁLISE DOS VOLÁTEIS DO *HEADSPACE* DE AGUARDENTES POR MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPME)

*SANTOS, T. M.¹; GARRUTI, D.S.²; GOMES, B. L.³; MAGALHÃES, H.C.²

¹ Graduanda do Curso de Engenharia de Alimentos da UFC, Campus do Pici, , CP 12168, CEP 60021-970, Fortaleza, CE

² Embrapa Agroindústria Tropical, CP 3761, 60511-110, Fortaleza, CE

³ Graduanda do Curso de Farmácia da UFC, Campus do Porangabussu, CP 3219 CEP 60431-970 , CEP , Fortaleza, CE

*Autor para correspondência – talitamacs@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

A aguardente é o destilado mais consumido no país e ocupa o segundo lugar entre as bebidas alcoólicas, ficando atrás somente da cerveja. A bebida é constituída principalmente de etanol e água, entretanto os compostos secundários tais como álcoois, ésteres, ácidos graxos, aldeídos e outros, estão presentes em pequenas quantidades e são responsáveis pelas características sensoriais da bebida.

JANZANTTI (2004) desenvolveu um método para extração dos voláteis da aguardente por meio de extração em fase sólida com o polímero Lichrolut e eluição com metanol. No entanto a microextração em fase sólida (SPME) tem se mostrado um método bastante prático, fácil, rápido e livre de solventes (KATAOKA *et. al.*, 2000), além de ser aplicável ao estudo dos compostos voláteis que ficam em equilíbrio com o espaço livre (*headspace*) (VALENTE e AUGUSTO, 2000) que melhor representam o aroma do produto. A primeira contribuição feita para a determinação das condições envolvidas nessa técnica para análise dos voláteis da aguardente foi feita por MORÉS (2009), porém um estudo sistemático ainda é necessário para a definição de vários parâmetros importantes.

2. OBJETIVO

Estabelecer um método eficiente de tratamento da amostra de aguardente para extração de voláteis do *headspace* por SPME, bem como as condições adequadas para análise cromatográfica.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização dos testes, utilizou-se uma única garrafa de aguardente comercial e fibras de SPME adquiridas da Supelco. Uma alíquota de 10 mL foi transferida para um frasco de 40 mL, âmbar, selado com septo de teflon para a introdução da fibra. Os compostos foram separados em cromatógrafo Varian 3380, com hidrogênio como gás de arraste (1,5 mL/min), injetor a 250°C no modo *splitless* e detector FID a 250°C. Foram estudados os seguintes

parâmetros: tipo de fibra (PDMS/DVB; PDMS/DVB/CAR; DVB/CW); diluição da amostra (10, 20 e 40% de etanol); concentração de NaCl (0 e 30% p/v); níveis de agitação: com e sem; temperatura (25, 42 e 60°C); tempo de equilíbrio para formação do *headspace*: 0 a 60 min; tempo de exposição da fibra: 5 a 35 min. Foram também escolhidos a coluna cromatográfica (DB-5 e Carbowax), padrão interno e a programação da temperatura da coluna. Os critérios de escolha da melhor condição foram número de picos e contagem de área total do cromatograma. Os resultados foram submetidos à ANOVA e teste de Tukey para comparação das médias, utilizando o programa SAS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foram testadas as fibras DVB/CW e PDMS/DVB, sendo escolhida esta última, a qual apresentou número de picos e área estatisticamente maior. Em seguida foi escolhida a coluna cromatográfica, sendo que a Carbowax apresentou maior resolução. Observa-se na Tabela 1, que os melhores resultados foram obtidos com a amostra diluída a 20% de etanol. Isso se deve ao fato de que, se por um lado, uma grande quantidade de etanol no *headspace* atrapalha a adsorção de outros compostos, por outro, numa solução muito diluída a concentração de voláteis no seu *headspace* também será baixa. Por sua vez, a agitação favoreceu o desprendimento dos voláteis, enquanto que o sal não apresentou o efeito esperado do *salting-out*, ou seja, saturar a amostra e diminuir a solubilidade de compostos hidrofóbicos na fase aquosa, favorecendo a extração dos analitos. Observa-se ainda nessa Tabela que a elevação de temperatura de 25 para 50°C provocou uma redução significativa na quantidade de picos e na área total do cromatograma. O fato da não necessidade do sal e o melhor desempenho observado para a extração à temperatura ambiente coincidem com os resultados obtidos por MORÉS (2009) para ésteres, devido à grande quantidade desse tipo de composto na aguardente.

Na Tabela 2 observa-se que um maior tempo de equilíbrio do *headspace* não aumentou significativamente a área total e número de picos, mostrando que não é necessário se fazer um tempo de equilíbrio antes da extração. O tempo de exposição da fibra foi otimizado em 30 min, pois apesar de não aumentar significativamente o número de picos em relação ao tempo 25 min, observou-se uma maior extração dos compostos, representada pela maior área total do cromatograma. Ao final desse experimento, tínhamos mais uma fibra disponível no laboratório (PDMS/DVB/CAR) a qual foi testada contra a PDMS/DVB, mostrando-se superior em número de picos e área. O padrão interno escolhido foi 3-octanol (1g/L em etanol), sendo adicionados 10µL na alíquota de 10 mL de amostra. A programação

de temperatura foi otimizada: 40°C por 5 min, 3°C/min até 145°C, 10°C/min até 200°C, mantidos por 10 min.

Tabela 1 – Efeito das condições da amostra nos compostos adsorvidos por SPME.

Parâmetro	Nível	Nº picos	Área (milhões)
Concentração etanol (%) (25°C, 0 min equilíbrio, sem agitação, sem sal, 10 min exposição)	10	86ab	9.47b
	20	115a	11.36a
	40	78b	5.05c
Agitação (25°C, 20% etanol, 0 min equilíbrio, sem sal, 10 min exposição)	sem	118b	11.33b
	com	136a	16.17a
Conc. Sal (p/v) (25°C, 20% etanol, 0 min equilíbrio, com agitação, 10 min exposição)	0	137a	15.51a
	30	123a	12.69b
Temperatura (°C) (20% etanol, 0 min equilíbrio, com agitação, sem sal, 10 min exposição)	25	137a	15.51a
	50	79b	9.46b

Tabela 2 – Efeito dos tempos de equilíbrio e de exposição da fibra de SPME.

Parâmetro	Nível	Nº picos	Área (milhões)
Tempo equilíbrio (25°C, 20% etanol, com agitação, sem sal, 10 min exposição)	0	136a	15.30a
	15	136a	15.69a
	30	141a	14.57a
	45	145a	16.55a
	60	145a	16.12a
Tempo exposição (25°C, 20% etanol, 0 min equilíbrio, com agitação, sem sal)	5	100d	10.57f
	10	135c	14.59e
	15	161b	19.05d
	20	174b	22.43c
	25	202a	28.70b
	30	208a	32.22a
	35	208a	34.47a

Em ambas as tabelas, para cada parâmetro analisado, valores acompanhados de mesma letra nas colunas, não diferem estatisticamente entre si ($p > 0.05$).

5. CONCLUSÃO

As melhores condições de extração dos compostos voláteis do *headspace* de aguardente foram obtidas com a fibra PDMS/DVB/CAR, amostra diluída até 20% teor de etanol, temperatura de 25°C, com agitação, sem adição de sal, sem tempo de equilíbrio e 30 min de exposição da fibra. Para a análise cromatográfica recomenda-se utilizar a coluna Carbowax, utilizando-se 10µL de padrão interno.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- JANZANTTI, N.S. (2004) **Compostos voláteis e qualidade de sabor da cachaça**. Campinas, 2004. 180p. Tese (Doutor em Ciência de Alimentos) – FEA – UNICAMP, Campinas, 2001.
- KATAOKA, H.; LORD, H.; PAWLISZYN, J. **Application of solid phase microextraction in food**. Journal of Chromatography A, v.880, n.1-2, p.35-62, 2000.
- MORÉS, S. **Determinação de compostos voláteis em cachaça por microextração em fase sólida**. Florianópolis, 2009. 61p. Dissertação (Mestre em Química) – Departamento de Química – UFSC, Florianópolis, 2009.
- VALENTE, A.L.P.; AUGUSTO, F. Microextração por fase sólida. **Química Nova**, v.23, n.4, p.523-5330, 2000.