



CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS SEMIVOLÁTEIS EM VINHOS POR DLLME/GC-MS

Carina Alexandra Rodrigues (PIBIC/CNPq-FA-UEM), Willian Ferreira da Costa (Orientador), e-mail: wfcosta@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá/Departamento de Química/Maringá-PR

Área: Ciências Exatas e da Terra-Química

Palavras-chave: DLLME, solventes dispersores, índices de Kovats.

Resumo:

Neste trabalho, foi desenvolvida uma metodologia baseada na microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) visando estudo dos compostos orgânicos semivoláteis em vinhos tintos tipo Cabernet Sauvignon. A princípio, a metodologia aplicada à DLLME foi otimizada variando as misturas dos solventes extratores e dispersores, visando obter a maior porcentagem e quantidade de dos compostos orgânicos. Esses compostos foram caracterizados pelo emprego da biblioteca de massas, incorporada ao GC-MS, empregado pela determinação dos índices de retenção (Kovats) destes compostos comparando-os com os encontrados na literatura. Espera-se com a comparação destes resultados que sejam obtidos dados que possam ser utilizados na caracterização química de aromas de vinho visando à melhoria do controle de produção e qualidade de vinhos.

Introdução

A sociedade moderna busca, cada vez mais, o consumo de alimentos que possam tratar e prevenir doenças, bem como aumentar a longevidade. Entre estes se destacam os alimentos funcionais ricos em compostos antioxidantes com ação benéfica à saúde já comprovada, bem como as bebidas que trazem benefícios à saúde e são amplamente utilizados pela população, como o vinho (MORAES *et. al.* 2010).

Entre as várias propriedades medicinais atribuídas aos vinhos está a sua capacidade antioxidante, anti-inflamatório e anticoagulante que resultam em diminuição de problemas coronarianos, vasculares, a diminuição do risco de câncer e o retardamento do envelhecimento precoce das células (YANG *et al.*, 2001; BELLEVILLE, 2002; RUPASINGHE & CLEGG, 2007).



Diversas técnicas têm sido empregadas para a determinação e identificação desses compostos orgânicos, dentre elas destacamos a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) tem apresentado bons resultados com baixos limites de detecção. Essa técnica é caracterizada pela simplicidade de operação, rapidez, baixo custo, fácil manipulação e baixo consumo de solventes orgânicos.

A DLLME foi desenvolvida em 2006, como um avanço das técnicas de microextração em fase líquida. O método baseado no sistema ternário de solventes, onde utiliza um solvente dispersor, miscível no solvente extrator (fase orgânica) e na amostra (fase aquosa), bem como um solvente extrator, imiscível na fase aquosa, sendo baseada em um sistema ternário de solventes (MARTINS *et. al.* 2012), é uma miniaturização da extração líquido líquido (LLE) e usa microlitros de solvente extrator.

Sabendo-se disso, a técnica de cromatografia a gás acoplada com espectrometria de massa (GC-MS) é uma técnica poderosa para a determinação de compostos orgânicos voláteis e semivoláteis em baixas concentrações, podendo ser de grande utilidade na determinação de compostos responsáveis pelos aromas dos vinhos quando empregadas com auxílio de técnicas como a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME).

Materiais e métodos

Foram utilizadas amostras de vinhos adquiridas no comércio local (Maringá-PR), para a DLLME utilizou-se 5,0mL da amostra que posteriormente foram transferidas para tubos de fundo cônico, onde nos mesmos, injetou-se uma mistura de 400 μ L do solvente dispersante e 100 μ L do solvente extrator totalizando 500 μ L, após separação das fases, com o auxílio de uma seringa foram transferidas a parte sedimentada para um tubo de 2mL com um microvial apropriado para pequenas quantidades de amostras e injetou-se no CG/MS.

Resultados e Discussão

De acordo com o que foi descrito no item anterior, a Tabela 01 consta as misturas de solventes extratores e dispersores utilizadas nas análises.

Tabela01: Misturas de solventes estudadas pela técnica DLLME.

Misturas	Solventes extratores	Solventes dispersores
A	Tetracloroeto de carbono	Acetona
B	Diclorometano	Metanol
C	Diclorometano	Acetona
D	Tetracloroeto de carbono	Acetonitrila
E	Clorofórmio	Acetonitrila



A Tabela 02 apresenta a os principais compostos encontrados nas extrações realizadas empregando as misturas citadas na Tabela 01. Estes são os principais encontrados na literatura para os vinhos estudados.

Tabela 02: Caracterização dos compostos presentes nas misturas dos solventes.

Tr	Compostos	A	B	C	D	E	IK*	IK**
4,13	Acetato de isoamila	-	+	-	-	+	-	880
7,88	Álcool benzílico	+	+	+	+	-	1060	1045
10,90	4-Etilfenol	+	+	+	+	+	1176	1168
11,20	Succinato de dietila	+	+	+	+	+	1187	1165
11,59	Caprilato de etila	+	-	-	+	+	1202	1200
13,10	Acetato de 2-feniletila	+	+	+	+	+	1258	1255
13,37	Malato de dietila	-	+	+	-	+	1268	1244
16,17	Ácido cáprico	-	+	+	+	+	1374	1382
22,70	Ácido p-cumárico	-	+	+	-	-	1643	1569

Tr¹: Tempo de retenção para cada composto; IK^{*}: Índice de Kovats calculado; IK^{**}: Índice de Kovats da literatura.
 - Não identificado nas misturas; + Identificado nas misturas.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 02, nota-se que os compostos caracterizados tratam-se de ésteres como o succinato de dietila que possui aroma floral, o caprilato de etila e o malato de dietila de aroma frutado, também foi caracterizado o acetato de isoamila que se encontra presente em óleo de banana e o acetato de 2-feniletila que contribui com o aroma floral e também compostos aromáticos que podem influenciar negativamente nos aromas dos vinhos, como por exemplo, o ácido cáprico e também o 4-Etilfenol.

Os valores dos índices de Kovats para todos os compostos foram determinados e os valores obtidos comparados com valores obtidos na biblioteca "NIST 5.0" contida no programa "Xcalibur", que acompanha o equipamento utilizado. Os valores dos índices de Kovats obtidos para os compostos nas amostras apresentaram boa concordância com os valores da literatura confirmando a identificação destes compostos.

As misturas de solventes empregadas possibilitaram uma boa extração desses compostos. Assim foi determinada a soma da porcentagem de área



destes compostos para cada processo de extração e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 03.

Tabela 03: Soma das áreas dos picos caracterizados para cada processo de extração.

Mistura Extratora	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
Área total (%)	3,66	29,07	47,03	11,52	35,80

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 03 a mistura diclorometano/acetona (C) apresentou maior porcentagem de extração dos compostos estudados, enquanto que a mistura diclorometano/metanol possibilitou uma maior quantidade de compostos extraídos.

Conclusões

De acordo com os resultados obtidos, fica evidente que a técnica de microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) empregando as misturas diclorometano/acetona (C) e diclorometano/metanol (B) apresentaram melhores resultados na extração dos compostos semivoláteis nas amostras de vinho estudada. A caracterização empregando o índice de Kovats e a comparação com os espectros de massas da biblioteca NIST 5.0 possibilitou a caracterização dos compostos extraídos com boa confiabilidade.

Agradecimentos

PIBIC/CNPq/FA/UEM, DQI-UEM e COMCAP-UEM.

Referências

MORAES, V.; LOCATELLI, C. Vinho: uma revisão sobre a composição química e benefícios à saúde **Evidência**, Joaçaba v. 10, n. 1-2, p. 57-68, 2010.

YANG, C.S; LANDAU, J.M.; HUANG, M.T.; NEWMARK, H.L. Inhibition of carcinogenesis by dietary polyphenolic compounds. **Annual Review of Nutrition**, Palo Alto, v.21, p. 381-406, 2001.

MARTINS, L.M.; PRIMEL, E.G.; CALDAS, S.S.; PRESTES, O.D.; ADAIME, M.B.; ZANELLA, R.; Microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME): Fundamentos e aplicações. **Scientia Chromatographica**, São Carlos, v.4, n. 1, p. 35-51, 2012.