

Técnica antifraude é destaque em revista

Trabalhos desenvolvidos no Laboratório ThoMson, do IQ, são publicados na *Analyst*

JEVERSON BARBIERI
jeverson@unicamp.br

O limite é a imaginação. Foi dessa maneira que o professor Marcos N. Eberlin, coordenador do Laboratório ThoMson de Espectrometria de Massas, do Instituto de Química (IQ) da Unicamp, referiu-se à técnica pioneira desenvolvida em seu laboratório, a Easy Ambient Sonic-spray Ionization (EASI), capaz de analisar quimicamente a superfície de quase todos os tipos de amostras utilizando uma espectrometria de massa. Prova disso é que a conceituada revista *Analyst*, editada pela Royal Society of Chemistry, publicou em seu volume 135, de uma só vez, três trabalhos produzidos pelo ThoMson, sendo um deles destaque de capa. Esse número representa 30% dos artigos publicados neste volume especialmente dedicado às técnicas ambientais, uma novidade em espectrometria de massas. Além disso, o *Journal of Lipid Research*, em sua edição de maio de 2010, trará, também como destaque de capa, outra importante pesquisa desenvolvida pela equipe do ThoMson.

A espectrometria de massas é uma técnica bastante poderosa utilizada para caracterização de substâncias químicas porque desvenda a formulação ao nível molecular. A partir de uma mistura complexa, ela mostra quais são as moléculas presentes, qual a constituição e a fórmula química e, ainda, faz a quantificação de cada uma delas. Eberlin contou que, há 20 anos, era uma técnica difícil de ser feita porque exigia equipamentos de laboratório complexos e caros. Era necessário, segundo o coordenador, colocar a amostra sob alto vácuo e o tempo de análise era muito demorado, além do que a fonte de ionização era de difícil manipulação. “Com o passar do tempo houve um grande desenvolvimento dessa técnica, que culminou com a simplicidade e eficiência produzida no ThoMson”, explicou.

Primeiro, porque as amostras saíram do alto vácuo e passaram a ser trabalhadas em condições ambientais. Além disso, não existe mais a necessidade do auxílio de calor, lasers, descargas elétricas e altas voltagens para criar os íons, elementos antes indispensáveis para a obtenção dos resultados desejados. A EASI usa basicamente nitrogênio ou ar comprimido, e nada mais. E hoje as análises são realizadas diretamente na matriz original.

Perícia

Batizada de “caça-fraude”, a EASI é capaz de estabelecer um perfil químico dos corantes das tintas, determinando seu grau de envelhecimento. Dessa maneira, é possível determinar também, em casos de cruzamentos de traços, qual foi feito antes e se foram feitos com a mesma caneta. A doutoranda Priscila Micaroni Lalli esclareceu que cada caneta tem uma composição específica de corantes. É possível, sem alterar fisicamente o documento, analisar a tinta diretamente da superfície e obter o perfil de cada caneta. Lalli afirmou ainda que a tinta da caneta começa a envelhecer a partir do momento que é depositada no papel. Elementos como oxigênio e luz provocam o aparecimento de produtos de degradação, determinantes da idade da tinta. Eberlin revelou que recentemente peritos chilenos estiveram em seu laboratório utilizando essa técnica para



O professor Marcos N. Eberlin, coordenador do Laboratório ThoMson: EASI é capaz de analisar quimicamente a superfície de quase todos os tipos de amostras



Instalações do Laboratório ThoMson de Espectrometria de Massas, do Instituto de Química: pesquisas de interesse da sociedade

analisar assinaturas em documentos oficiais sob suspeita. Essa pesquisa valeu o destaque de capa da *Analyst*.

Outra pesquisa decorrente da EASI é referente à adaptação do efeito Venture – o ar sob alta pressão passa em dois vasos capilares criando um vácuo que succiona a solução – na fonte EASI para análise direta de amostras líquidas. As mestrandas Vanessa Gonçalves dos Santos e Thaís Regiane substituíram a bomba injetora de amostras da fonte, criando assim a técnica VEASI. A sucção de amostra pela pressão de gás permitiu analisar café, cachaça, cocaína, proteínas e petróleo diretamente da amostra líquida. Santos disse que essa técnica possibilita fazer análise de moléculas bem grandes com as proteínas sem usar solvente, utilizando apenas água pura acidificada. “Eliminamos a bomba e o solvente. O objetivo é levar a análise de massas para o campo, portanto, uma fonte mais simples e sem necessidade de energia elétrica facilita muito”, assegurou.

Regiane ressaltou que como se trata de uma inovação, foi preciso mostrar versatilidade. Foram feitas análises de diferentes polímeros, de amostras biológicas, além do acompanhamento em tempo real de reações orgânicas e, assim, foi possível interceptar os principais intermediários da reação. É fundamental, disse Regiane, conseguir desvendar o mecanismo das reações, pois dessa forma é possível modificar o meio reacional visando melhorar o rendimento do produto”, afirmou.

A caracterização de óleos comes-



As pesquisas foram matéria de capa da *Analyst*

tíveis foi outro trabalho selecionado para compor a edição da *Analyst*. A doutoranda Rosineide Costa Simas, através de uma parceria com o professor Daniel Barreira Arellano, do Laboratório de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA), determinou em segundos, por meio de uma gota de óleo em um papel, um espectro de triacilglicerol. Por esse perfil é possível dizer se é óleo de soja, de oliva, de canola, de milho ou de algodão, extrapolando para óleos amazônicos como o cupuaçu, copaíba e murumuru. Ou seja, existe uma distribuição de triacilglicerol característico de cada óleo e com uma gota é possível dizer qual oleaginoso deu origem aquele óleo. Esse é, segundo Simas, o modo positivo da pesquisa.

Quando se parte para o modo negativo, é possível optar por fazer controle de qualidade. Todo óleo quando não passa por um processo de refino tem uma acidez natural chamada de acidez livre e, portanto, é possível

monitorar o ácido graxo livre. Feita a análise de acidez, resolveu-se pegar o óleo e tentar acompanhar por EASI. “Conseguimos fazer uma regressão linear com 0,98 de correlação e um erro médio das replicatas de amostra de menos de 1% entre o resultado do método clássico e do método original. Tanto que estamos extrapolando essas quantificações para biodiesel e outras amostras”, exemplificou Simas.

Os estudos continuaram avançando e percebeu-se que havia uma mudança no espectro com o aparecimento de um íon diferente. Interpretando os resultados viu-se que era um produto de oxidação. Como essa pesquisa tem um ano e meio, começou a aparecer no óleo padrão um íon que não correspondia à sua composição: era um hidroperóxido, produto de oxidação. “A partir dessa informação, percebemos que é possível então monitorar a vida de prateleira dos óleos”, afirmou Simas.

Óvulos e embriões

Desenvolvida pela pós-doc Christina R. Ferreira em colaboração com a USP, Unifesp e a empresa In Vitro Brasil Ltda., a pesquisa que será capa do mês de maio de 2010 do *Journal of Lipid Research* descreve uma técnica inovadora que permite o estudo da composição lipídica de um único exemplar de óvulos e embriões intactos. O projeto, que tem bolsa de pós-doutorado da Fapesp, é de responsabilidade da doutora Christina R. Ferreira.

Técnicas anteriores exigiam a

amostragem e a manipulação química de um pool de vários exemplares destas valiosas espécies, muitas vezes de difícil acesso para pesquisas. O conhecimento da composição lipídica de óvulos e embriões é de importância vital, pois interfere diretamente nos resultados de sua criopreservação e viabilidade de seu desenvolvimento. Foram avaliados óvulos e embriões de humanos (inviáveis), de bovinos e outras espécies de interesse. A aplicação desta nova técnica de espectrometria de massas a um único exemplar intacto de óvulo ou embrião deverá ser útil em diversos estudos de biotecnologia no país e no exterior, principalmente em reproduções *in vitro*.

Outras aplicações

Eduardo Costa de Figueiredo e Gustavo Braga Sanvido, em colaboração com o professor Marco Aurélio Zezzi Arruda, também do IQ, desenvolveram uma técnica de extração rápida. Trata-se de um polímero “inteligente” que possui um molde de uma molécula alvo. A simples colocação desse polímero em matrizes complexas como sangue ou urina é capaz de “pescar” a molécula de interesse. O polímero é então retirado e lavado em água para retirar o excesso de sal e proteínas. Colocado na fonte EASI, recebe um fluxo de metanol e a partir daí surge o sinal analítico no espectrômetro de massas. Uma aplicação importante dessa técnica é encontrar sinais de consumo de drogas na urina humana.

Motivada pela necessidade do Inmetro de certificar o mogno brasileiro, Rosineide Simas testou a técnica VEASI. Alguns comerciantes de madeira, de acordo com a doutoranda, maqueiam madeiras com veios parecidos ao mogno, utilizando corantes. A colaboração da colega Elaine Cabral, aluna da USP e co-orientada de Eberlin, cujo pai e irmão são marceneiros, foi muito importante. Ele forneceu várias espécies de madeira (mogno, peroba e cedro, entre elas) que possibilitaram, através de uma pequena amostra, caracterizar íons que funcionam como marcadores naturais. Para o falso mogno, o corante produz sinais muito diferentes. “Através da VEASI, o mogno apresenta uma assinatura química única. O Inmetro se apaixonou pela técnica”, disse Simas.

Pesquisadora do Instituto Nacional de Tecnologia (RJ) e visitante no ThoMson, a química Simone Carvalho Chippetta desenvolve, na companhia da mestrandia Adriana Teixeira Godoy, pesquisa para controle do tabaco. Chippetta explicou que foi procurada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), uma vez que no Brasil, na América Latina e no Caribe não existem laboratórios capacitados para exercer um controle mais efetivo nesse mercado que é fortemente influenciado pelas indústrias de tabaco. A Organização Mundial da Saúde (OMS) cobra essa implantação.

A pesquisa sobre os contaminantes e os aditivos colocados nos cigarros para facilitar um consumo cada vez maior tem como objetivo principal dificultar a introdução desses elementos na composição do cigarro e, dessa maneira, fazer com que as pessoas tenham prazer em parar de fumar. Ademais, a EASI pode quantificar realmente os níveis de nicotina e dos constituintes do alcatrão presentes no tabaco. Pode ainda determinar também se um cigarro é verdadeiro ou falso.

Chippetta disse ainda que, quando se trabalha com grandes empresas, que declaram a composição, é mais tranquilo porque é possível verificar se os dados batem ou não com os obtidos através da EASI. “Quando se trabalha com outras empresas, cujo conteúdo é fechado, você tem que descobrir a composição, e a gente está falando de uma infinidade de marcas que entram pelas fronteiras brasileiras. Tem de tudo, só no preparo de amostras a gente viu uma diferença absurda. Os falsificados são mais nocivos. Só pela visual de extração da amostra já é assustador”, concluiu.