

# Do pau-rosa à petroquímica

**Técnica aumenta o poder de análise de amostras voláteis em até dez vezes**

JEVERSON BARBIERI  
jeverson@unicamp.br

O desenvolvimento e o aperfeiçoamento de uma interface chamada “modulador criogênico” junto a um cromatógrafo a gás convencional permitiu ao químico Marcio Pozzobon Pedroso aumentar o poder de análise de amostras voláteis em até dez vezes. Chamada de cromatografia gasosa bidimensional abrangente – também conhecida como GC x GC –, a técnica é capaz de revelar compostos que sempre estiveram presentes nas amostras, porém, nunca haviam sido observados. A sua principal aplicação está na caracterização de amostras diversas, em especial óleos essenciais e voláteis de plantas aromáticas e medicinais, além da petroquímica. “Em um equipamento convencional, por exemplo, uma amostra de gasolina apresenta entre 150 e 200 compostos diferentes. Já na cromatografia bidimensional é possível observar entre 500 e mil compostos”, afirmou Pedroso.

O modulador construído no IQ foi baseado em um modelo de quatro jatos (dois quentes e dois frios) e instalado em um cromatógrafo a gás com detector por ionização em chama. Um software escrito em ambiente LabVIEW foi responsável pelo controle das válvulas solenóides e pela digitalização do sinal analógico do detector. Pedroso explicou que os resultados obtidos com a utilização do protótipo foram comparados com os da cromatografia convencional. Como esperado, a análise por cromatografia bidimensional apresentou maior detectabilidade e poder de separação quando comparada com a tradicional. “Entre construção, aperfeiçoamento e transformação do cromatógrafo convencional em bidimensional gastamos cerca de R\$ 15 mil”, ressaltou. Apenas como comparação, um equipamento convencional custa no mercado atualmente R\$ 150 mil e um bidimensional, R\$ 300 mil.

Pedroso lembrou que o projeto de desenvolvimento de um equipamento para cromatografia bidimensional foi oferecido a ele justamente no momento que no exterior já havia esse tipo de produção e nenhum de natureza comercial. E no Brasil, prosseguiu, não havia grupo de pesquisa algum que trabalhasse com essa técnica. Antes dele, outro aluno de doutorado de Augusto, Carlos Henrique de Vasconcelos Fidelis, já havia trabalhado no desenvolvimento da interface para a transformação do cromatógrafo. “Resolvi então continuar a pesquisa e aperfeiçoar o sistema, gerando esse produto que aumenta muito a capacidade de análise da técnica convencional”, disse.

Durante seu trabalho de pesquisa, Pedroso utilizou o modulador na análise de diversas amostras, especialmente a fração volátil da polpa de abacaxi fresco e também desidratado. Os voláteis foram extraídos por microextração em fase sólida e a identificação dos compostos foi feita por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas e avaliação dos índices de retenção. A identificação dos picos ob-



Aspecto parcial do modulador criogênico instalado no Instituto de Química: aplicabilidade em várias áreas



Da esq. para a dir., Fidelis, Pedroso, o professor Fábio Augusto, coordenador do LCG, Bogusz e Hantao: resultados inéditos

tidos na cromatografia bidimensional foi realizada comparando-as com os índices de retenção e dos perfis cromatográficos previamente obtidos pela cromatografia convencional. “Em uma amostra de voláteis de frutas, às vezes os compostos responsáveis pelo aroma da fruta estão em quantidade muito pequena, não sendo alcançados pela cromatografia tradicional”, comentou.

Para o pesquisador, os setores que serão mais beneficiados com essa nova técnica são a perfumaria e a petroquímica. No caso da perfumaria, Pedroso contou que em muitos casos misturas de plantas e óleos são feitas para se chegar a um determinado aroma, sem conhecer todos os compostos presentes. A partir da bidimensional, argumenta Pedroso, será possível enxergar mais compostos e dosar melhor as proporções. “Normalmente, os compostos que estão em quantidade muito pequena é que dão o cheiro mais importante do perfume”, disse.

Para a petroquímica isso será muito importante, uma vez que problemas sem soluções podem ter um desfecho favorável. Por exemplo, no caso do querosene e outros derivados petroquímicos, a técnica convencional não é capaz de separar todos os compostos presentes na amostra. “A GC x GC permite aprofundar o nível de compreensão e ver qual o componente que está causando problemas”, avaliou.

Segundo o orientador da pesquisa, professor Fábio Augusto, coordenador

do Laboratório de Cromatografia Gasosa (LCG) do Instituto de Química (IQ) da Unicamp, seguramente é o primeiro laboratório no Brasil que desenvolveu esse equipamento e cuja aplicação é intensiva. “Essa é uma contribuição para o próprio progresso da técnica, além do desenvolvimento de recursos humanos qualificados e de suas aplicações”, garantiu Augusto.

## Outras aplicações

Farmacêutico e aluno de pós-doutorado de Augusto, Stanislaw Bogusz Júnior está trabalhando com amostras biológicas. Essa proposta surgiu através de uma parceria com pesquisadores do curso de Psicologia da Universidade de São Paulo (USP), onde eles avaliavam a acuidade visual de recém-nascidos. Lá, eles constaram a necessidade de avaliar o estado nutricional dessas crianças e compará-lo com o estado nutricional de crianças portadoras de problemas de acuidade visual. Atualmente, Bogusz desenvolve metodologias que procuram simplificar o consumo de tempo e reagentes, principalmente no preparo de amostras para análise por GC x GC de perfil lipídico de pessoas.

Segundo o pesquisador, existe hoje um termo na literatura bastante utilizado que é lipídômica. Já ouvimos falar bastante de metabolômica, cujo processo envolve todo o metabolismo, e a lipídômica seria uma parte dela e

que se encontra na fronteira de conhecimento. O objeto inicial é verificar ácidos graxos poliinsaturados. Os ácidos graxos ômega ajudam a prevenir uma série de doenças e são importantes para a integridade das membranas celulares. Uma criança recém-nascida que durante a gestação enfrentou restrição dietética como consequência dos hábitos alimentares da mãe, poderá vir a nascer desnutrida. Como o principal alimento é o leite materno nos primeiros momentos de vida, se ele não contiver esses nutrientes em quantidades adequadas a criança pode estar em um estágio nutricional debilitado. E, dessa maneira, acarretar problemas de visão.

“Procuramos uma aplicação para essas metodologias de cromatografia utilizadas no laboratório, especificamente para lipídômica. É importante verificar quais são os ácidos graxos e em que quantidade podem estar correlacionados com algum tipo de deficiência visual”, disse. Outro detalhe interessante é que Bogusz trabalha com um método não invasivo. A maioria das técnicas que existem, baseiam-se em coleta de sangue e isso gera um impacto na mãe. “Procuramos desenvolver um método muito mais simples que é a coleta de amostras das células da parte interna da bochecha dos recém nascidos com um cotonete”, explicou.

## Pau-rosa

Depois de concluir o doutorado, o

químico Carlos Henrique de Vasconcelos Fidelis realiza o pós-doutorado no LCG analisando amostras de extratos de óleo essencial da planta amazônica *Aniba Rosaedora*, ou “pau-rosa”, em colaboração com o professor Lauro Barata, também do IQ da Unicamp. Bastante explorada para extração de óleo essencial para aproveitamento na indústria de perfumaria e cosméticos, é uma espécie que se encontra na lista de extinção tanto do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (Ibama) quanto da Convenção sobre o Comércio Internacional das Espécies da Fauna e da Flora Silvestres Ameaçadas de Extinção (Cites).

Apesar de se encontrar no estágio inicial, os resultados são bastante promissores. Fidelis observou que, quanto à caracterização química até o momento não há uma grande novidade, no entanto o emprego da técnica sugeriu que árvores mais jovens, com cerca de quatro anos, podem ser exploradas comercialmente evitando, assim, a derrubada de árvores com até 10 ou 20 anos de idade.

## Mel

O contato com pesquisadores da Embrapa, do Piauí, para fazer a certificação de vários tipos de mel, seja da origem floral até do tipo de abelha que produz o mel, proporcionou ao aluno de mestrado Leandro Wang Hantao criar um protocolo não existente no Brasil. Isso servirá para aumentar o valor do produto e o controle de qualidade, principalmente nas exportações. “Quando se consegue garantir que o mel é de uma florada só, aumenta muito o valor de mercado”, garantiu Hantao.

Ele acrescentou que no equipamento por cromatografia normal é possível encontrar cerca de 150 compostos para fazer a certificação. Com a técnica bidimensional, esse número aumenta para 2 mil compostos. Muitos deles são minoritários, o que se atribui facilmente à florada e ao tipo de abelha que está sendo utilizada na produção. Um parâmetro importante é que uma coisa é fazer análise e interpretar resultados e outra é garantir que os resultados sejam fidedignos, que não houve alteração dos compostos durante a análise. “Este foi o enfoque do meu trabalho. Vimos que estavam tendo formações de compostos que não eram originais do mel durante a análise”, observou o aluno.

Uma técnica muito utilizada para caracterização de aromas através da análise de voláteis e semivoláteis é chamada de micro-extração em fase sólida (SPME). Ela envolve manipulação de temperatura em meio aquoso e quando se foge das condições naturais do mel acontecem reações durante o processo de extração, antes da análise. O que pode acontecer é que muitos compostos irão sofrer alguns processos químicos conhecidos como oxidação, hidrólise e termólise. São compostos que não estão presentes no mel, mas que foram originados durante a análise. “Se a pessoa não fizer um estudo antes, essas informações podem ser usadas na certificação do mel e dessa maneira podem passar um resultado não confiável para os consumidores”, contou Hantao.

## Artigos

■ Braga, Alice M. P.; Silva, Maria A.; Pedroso, Marcio P.; Augusto, Fabio; Barata, Lauro E. S. Volatile Composition Changes of Pineapple during Drying in Modified and Controlled Atmosphere. *International Journal of Food Engineering*, v. 6, p. 12-12, 2010

■ PEDROSO, M. P.; Godoy, Luiz Antonio Fonseca de; Fidélis, Carlos Henrique de Vasconcelos; Ferreira, Ernesto Correa; Poppi, Ronei Jesus; Augusto, Fabio. Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC x GC). *Química Nova*, v. 32, p. 421-430, 2009.

■ Braga, A. M. P.; PEDROSO, M. P.; AUGUSTO, F.; SILVA, M. A. Volatiles Identification in Pineapple Submitted to Drying in an Ethanol Atmosphere. *Drying Technology*, v. 27, p. 248-257, 2009.

■ Tese: “Projeto e avaliação de um modulador criogênico para cromatografia gasosa bidimensional abrangente”

Autor: Marcio Pozzobon Pedroso  
Orientador: Fábio Augusto  
Unidade: Instituto de Química (IQ)

Fonte de financiamento: Fapesp e CNPq

**Identificação é fácil e confiável**

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC x GC) é uma técnica capaz de separar os componentes de uma amostra complexa em um plano de retenção, segundo suas volatilidades e polaridades. É garantida pelo emprego de duas colunas com

mecanismos de retenção diferentes, de maneira que as propriedades físicas e físico-químicas das substâncias analisadas, como ponto de ebulição e polaridade, atuam de maneira independente durante a separação nas duas colunas. Esta característica representa uma

grande vantagem para a análise de misturas complexas contendo famílias de compostos semelhantes. Esses compostos são alinhados no plano de retenção, de acordo com perfis bastante organizados e reconhecíveis, tornando sua identificação muito mais fácil e confiável.