

ESTUDO DA TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS NA IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS QUÍMICOS

Ana Luiza Bobadilla¹, Aruã Hitoshi Oumori², Bernardo Hissa de Carvalho Leite³

¹Universidade Federal de Minas Gerais/Departamento de Engenharia Química/Escola de Engenharia, ana.bobadilla00@outlook.com

²Universidade Federal de Minas Gerais/Departamento de Engenharia Metalúrgica/Escola de Engenharia, aruaoumori@outlook.com

³Universidade Federal de Minas Gerais/Departamento de Engenharia Mecânica/Escola de Engenharia, bernardohissa@gmail.com

Resumo: Este trabalho estuda a técnica de espectrometria de massas na identificação de compostos químicos. Inicialmente, revisa-se a técnica, princípios e aplicabilidade. Em seguida, analisam-se três artigos que a empregam, apontando vantagens/desvantagens. O primeiro aborda tal utilização para diferenciar quatro tipos de canela. O segundo combina a espectrometria com cromatografia gasosa para detectar compostos fenólicos em folhas de *Carica papaya*. O terceiro artigo associa a espectrometria de massas à análise estatística multivariada para investigar a qualidade das etapas de produção cervejeira.

Palavras-chave: Espectrometria de massas, identificação de compostos químicos, canela, cerveja, *Carica papaya*.

1. Introdução

A espectrometria de massas (MS) pode ser entendida como uma técnica analítica usada na detecção e na identificação de compostos de interesse através da medição da razão massa/carga (m/z) de íons na fase gasosa (SOUZA, 2008). Assim, esse método pode ser usado na determinação do peso molecular de substâncias, de suas fórmulas moleculares, além de detectar compostos qualitativa e quantitativamente em amostras. Apesar de existirem diferentes arranjos instrumentais em MS, cada um com suas vantagens e limitações, todos possuem as mesmas unidades básicas: sistema de introdução de amostra, fonte de ionização, analisador de massas e detector.

Essa técnica pode ser aplicada em diversos ramos, possuindo grande relevância. A indústria de biotecnologia utiliza a espectrometria de massas para examinar e sequenciar proteínas, oligonucleotídeos e polissacarídeos. Já na indústria

farmacêutica, a técnica é aplicada em todas as fases do processo de desenvolvimento de remédios, desde a descoberta de compostos importantes e a análise estrutural até o desenvolvimento sintético e a química combinatória. Em clínicas de saúde, a técnica é usada em testes de sangue e urina para a obtenção de resultados, além da detecção de presença e análise quantitativa de drogas ilícitas ou anabolizantes. Além disso, é utilizada para monitorar a qualidade da água e do ar e testar a qualidade das reservas de petróleo (PAIVA, 2016).

Dessa forma, o presente trabalho propõe uma breve revisão do método e uma análise crítica de três artigos científicos que discorrem sobre a espectrometria de massas, contribuindo para uma melhor compreensão do funcionamento e relevância da técnica.

2. Fundamentação teórica

O processo de análise por espectrometria de massas se dá pela injeção da amostra no equipamento e sua condução até a fonte de ionização. Nela, os componentes são convertidos em íons e são imediatamente acelerados através de um campo magnético em direção ao analisador de massas. Nele, os íons são separados de acordo com a sua relação massa/carga e são levados ao detector. Cada íon gera um sinal próprio, transformando a corrente de íons em pulsos elétricos que são processados em forma de espectro de massas por um software adequado (PAZ, 2017).

Dentre os tipos de introdução da amostra no espectrofotômetro, pode-se citar a sonda direta, método comum para amostras não voláteis (PAIVA, 2016). Pode-se, também, conectar um cromatógrafo ao espectrômetro de massas, como na espectrometria de massa/cromatografia gasosa (GC-MS) e espectrometria de massa/cromatografia líquida de alta performance (HPLC-MS), permitindo que uma mistura complexa seja separada pelo cromatógrafo e o espectro de massas de cada componente possa ser determinado individualmente (PAIVA, 2016).

As técnicas de ionização também são diversas, podendo-se citar a ionização por eletrospray (ESI). Nela, um solvente volátil contendo os analitos é bombeado

através de um fino capilar e uma alta tensão é aplicada à ponta deste capilar, fazendo com que a amostra de saída esteja dispersa em um aerossol composto por gotículas de solvente e analito altamente carregadas (SOUZA, 2008).

Na ionização eletrônica (EI), muito empregada em sistemas GC-MS, um feixe de elétrons é produzido por um filamento e é acelerado por um ânodo, energizando as moléculas do analito na fase gasosa (SOUZA, 2008). Como pré-requisito, todos os analitos devem estar na sua forma de vapor, e, portanto, as amostras devem ser voláteis, o que se torna uma limitação. Na ionização química (CI), ocorre a produção de íons pela colisão das moléculas com íons primários, provenientes de gases reagentes previamente formados na fonte. Já a ionização por bombardeamento rápido de átomos (FAB) é uma das técnicas de ionização suave, na qual a energia transferida para as moléculas do analito é suficiente para causar sua ionização sem a geração excessiva de fragmentos (SOUZA, 2008), podendo ocorrer em moléculas polares, não voláteis e termicamente lábeis. Há, ainda, o método de injeção por fluxo (FIMS), no qual a amostra é introduzida em um fluxo contínuo de um líquido transportador apropriado (VESSECHI, 2011).

Portanto, a espectrometria de massas é uma técnica ampla, que pode aplicar diversos métodos de ionização, além dos apresentados, a depender das características da amostra e do objetivo da análise.

3. Metodologia

Para construção do presente trabalho, realizou-se uma pesquisa aprofundada de artigos, dissertações e teses já publicados que exploram a técnica de espectrometria de massas. Então, estudou-se o material compilado e delimitou-se o campo de escrita à análise crítica de três artigos.

4. Análise Crítica dos Artigos Selecionados

Nos últimos 20 anos, descobriu-se que a canela tem potencial atividade antioxidante e antimicrobiana, além de desempenhar um papel na glicose e controle de lipídios (CHEN *et al.*, 2014). No estudo feito por Chen *et al.* (2014), um método

simples e eficiente de espectrometria de massas por injeção de fluxo (FIMS) foi desenvolvido para diferenciar amostras das quatro espécies principais de canela. A partir do espectro obtido, as diferenças visuais entre as espécies foram bastante óbvias, mesmo sem o uso da cromatografia, comprovando a eficácia da técnica empregada. As diferenças na composição química foram ressaltadas, sobretudo no que se refere às proantocianidinas, componentes com potencial benefício à saúde devido à atividade antioxidante. Ademais, os autores relataram que um estudo de 2003 havia comprovado a melhora de níveis de glicose e lipídios no corpo através do consumo de canela, enquanto outras pesquisas não teriam chegado à mesma conclusão. Destaca-se, então, que a espécie de canela utilizada nos estudos não foi previamente analisada, fator que influenciaria na presença de compostos bioativos.

Por fim, o uso da técnica de FIMS combinada à análise de componentes principais (PCA) evitou a dependência indevida de compostos marcadores, aumentou a robustez da análise e forneceu tanto exibição visual quanto avaliação estatística dos dados. Outra vantagem é o rápido tempo de desenvolvimento e análise (1 min), em comparação com a tradicional cromatografia líquida/espectrometria de massa (LC-MS), que pode levar até 1 h para análise (CHEN *et al.*, 2014).

No segundo estudo selecionado, por Canini *et al.* (2007), os autores realizaram uma análise química dos extratos de folhas de *Carica papaya*, utilizando a técnica de cromatografia gasosa/espectrometria de massa (GC-MS) com foco voltado aos compostos fenólicos. Empregou-se uma extração Soxhlet do pó obtido com as folhas da planta, seguida de uma extração líquido-líquido (LLE). A partir do cromatograma de íons totais (TIC), dos dados de razão massa/carga e do tempo de retenção obtidos na análise, foram detectadas dimetoxicumarina e moléculas polares, como ácido protocatecúico, ácido p-cumárico, ácido cafeico, ácido clorogênico, kaempferol e quercetina. A análise quantitativa indicou a presença dos ácidos fenólicos, que conferem propriedades antioxidantes potentes na prevenção de doenças degenerativas (como aterosclerose e câncer), como composto principal, enquanto o ácido clorogênico foi encontrado em traços. Além disso, a dimetoxicumarina possui propriedades anti-bacterianas, anti-asmáticas, anti-mutagênicas e anti-inflamatórias.

O último artigo analisado, feito por Vivian *et al.* (2016), aborda a utilização da espectrometria de massas para a caracterização de substâncias nas etapas de produção cervejeira: maltagem, maceração, fervura, fermentação e maturação. No estudo, realizado em uma cervejaria artesanal brasileira, foram retiradas amostras durante os principais estágios da produção. Em seguida, foram feitas análises empregando as técnicas de ionização por eletrospray (ESI) e espectrometria de massa de alta resolução (HRMS), com o objetivo de identificar substâncias de maneira prática e confiável.

A análise multivariada de dados (PLS-DA) foi usada para definir os marcadores. Em ambos os modos, positivo e negativo, do gráfico de pontuação PLS-DA obtido, foi possível notar diferenças entre cada estágio. A análise da pontuação apontou marcadores coerentes com o processo, como componentes de cevada, pequenas quantidades de peptídeos, teor de lúpulo, compostos metabólicos de leveduras e, na maturação, compostos aromatizantes (ácido capróico, ácido glutárico e 2,3-butanodiol). Além disso, foi possível identificar outras substâncias importantes, como precursores de sabor desagradável.

Portanto, essa é uma alternativa atrativa para o controle da indústria de alimentos e bebidas, permitindo uma avaliação rápida do resultado de cada etapa do processo produtivo antes de sua finalização. Dessa forma, é possível minimizar custos, garantir a qualidade e auxiliar no controle de características desejáveis, como sabor, estabilidade da espuma e potabilidade.

5. Conclusão

A partir do estudo feito, foi possível compreender o funcionamento da espectrometria de massas e seus principais métodos de ionização. No primeiro artigo analisado, obteve-se sucesso na identificação das espécies de canela através da técnica, demonstrando sua eficácia na diferenciação de compostos químicos fundamentais para a elucidação de propriedades biológicas. Além disso, o segundo artigo exemplificou a utilização conjunta da espectrometria com cromatografia gasosa, garantindo a purificação e separação dos componentes do extrato de *Carica papaya*.

Por fim, o terceiro artigo demonstrou a versatilidade da espectrometria de massas, que também pode ser utilizada em ambiente industrial para o controle do processo produtivo.

Referências

CANINI, Antonella et al. Gas chromatography–mass spectrometry analysis of phenolic compounds from *Carica papaya* L. leaf. **Journal of Food Composition and Analysis**, [s. l.], v. 20, p. 584-590, 2007.

CHEN, Pei et al. Differentiation of the Four Major Species of Cinnamons (*C. burmannii*, *C. verum*, *C. cassia*, and *C. loureiroi*) Using. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 62, ed. 12, 2014.

PAIVA, Donald. **Introdução à Espectroscopia**. Washington: CENGAGE Learning, 2016.

PAZ, Weider Henrique. **Aplicações de Espectrometrias de Massas e Estudo Biológico do Extrato dos Frutos da Remela-De-Cachorro (*Clavija lancifolia* – *Theophrastaceae*)**. 2017. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química de Produtos Naturais, Manaus, 2017. Disponível em: <https://tede.ufam.edu.br/handle/tede/6046>. Acesso em: 30 jan. 2021.

SOUZA, Lauro. **Aplicações da Espectrometria de Massas e da Cromatografia Líquida na Caracterização Estrutural de Biomoléculas de Baixa Massa Molecular**. 2008. Tese (Doutorado) - Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular, Curitiba, 2008. Disponível em: <http://livros01.livrosgratis.com.br/cp086177.pdf>. Acesso em: 30 jan. 2021.

VESSECHI, Ricardo. Nomenclaturas de espectrometria de massas em língua portuguesa. **Química Nova**, São Paulo, 2011. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011001000025. Acesso em: 30 jan. 2021.

VIVIAN, Adriana Fu et al. Mass spectrometry for the characterization of brewing process. **Food Research International**, v.89, p. 281-289, 2016.