

Análise direta de açúcares em licores de bagaço de cana-de-açúcar por espectrometria de massas com Paper Spray Ionization (PSI)

Thays C. Carvalho¹(PG)*, Clenilson M. Rodrigues²(PQ), Patrícia V. Abdelnur²(PQ), José Antônio A. Ribeiro² (PQ), Raquel B. Campanha²(PQ), Boniek G. Vaz¹(PQ). *lathynha@hotmail.com

- 1- UFG- Universidade Federal de Goiás; Campus Samambaia; CP 131, CEP 74001-970 - Goiânia - Goiás
- 2- Embrapa Agroenergia- Parque Estação Biológica - PqEB s/n° - W3 Norte, Brasília, DF, Brasil

Palavras Chave: Biomassa Lignocelulósica, Espectrometria de Massas, Paper Spray Ionization (PSI)

Introdução

As técnicas de ionização ambiente de espectrometria de massas (MS) permitem a realização da dessorção e ionização dos analitos diretamente de suas matrizes ou em superfícies auxiliares com mínimo ou nenhum preparo de amostra, sob condições ambiente¹.

O método de ionização Paper Spray (PSI) é um exemplo destas técnicas. Este método consiste na geração de íons pela aplicação de alta voltagem a um papel triangular, umedecido com pequeno volume de solução com o analito ou a própria amostra². É um método novo e com ele é possível analisar desde pequenas moléculas até proteínas de maneira rápida, precisa, exata e com baixo custo¹. A aplicação do PSI vem aumentando em diversas áreas, porém não há registros na literatura sobre o uso deste versátil método de ionização no acompanhamento de processos.

O bagaço de cana-de-açúcar é uma matéria-prima promissora na produção de biocombustível, pois cerca de 30% de glicose, contidos na planta e com potencial de ser hidrolisado, pode ser convertido em etanol. Para produção de etanol a partir do bagaço de cana são necessárias três etapas: pré-tratamento, hidrólise e fermentação³. Com a análise quantitativa e qualitativa de açúcares nessas etapas consegue-se observar a eficiência do processo. Neste trabalho, abordamos o acompanhamento do pré-tratamento químico do bagaço de cana-de-açúcar por PSI-MS com objetivo de monitorar qualitativamente o perfil de açúcares livres no licor após o processo de pré-tratamento e hidrólise química do bagaço de cana-de-açúcar.

Resultados e Discussão

A fonte de PSI (Figura 1) foi montada prendendo-se um pedaço de papel, cortado com geometria triangular (base e altura de 1 cm), a uma garra, do tipo jacaré, conectada a um fio de 0,05 mm ligado ao espectrômetro de massas LTQ XL (ThermoFisherScientific, Bremen, Alemanha). Para otimização do método de PSI, avaliou-se dois tipos de papel: papel de filtro e papel cromatográfico 3MM (Whatman). Além do tipo de papel, avaliou-se também a magnitude da voltagem do spray, aplicando-se no papel voltagens de 2 a 5 kV. A resposta do PSI foi comparada com o método de ionização por electrospray (ESI).

O papel cromatográfico 3MM foi o que apresentou os melhores resultados, fornecendo espectros com elevada relação sinal/ruído e elevada abundância absoluta dos analitos. Para alcançar estas

características o valor da voltagem aplicada no papel foi de 4 kV.

Com a otimização do método, analisou-se nestas condições 10 µL de amostras de padrões de açúcares e dos licores de cana-de-açúcar adicionadas com uma micropipeta. O objetivo foi avaliar a eficiência do PSI na detecção dos açúcares (glicose xilose e celobiose) diretamente no licor, sem nenhum preparo da amostra. Assim, a Figura 2 ilustra os espectros de massas de um padrão de açúcares e de uma amostra de licor de cana-de-açúcar. Estes espectros foram obtidos em modo positivo e os íons característicos foram detectados como $[M+H]^+$ e $[M+Na]^+$. Foram detectados açúcares como a xilose, $[M + Na]^+ m/z$ 173, glicose, $[M + Na]^+ m/z$ 203 e $[M+H]^+ m/z$ 151, xilitol, $[M+ H]^+ m/z$ 153, celobiose, $[M + Na]^+ m/z$ 365, derivados furânicos como o furfural, $[M + Na]^+ m/z$ 119.

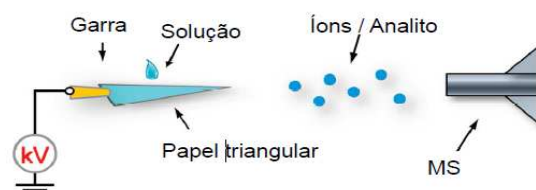


Figura 1: Esquema da fonte de Paper Spray Ionization

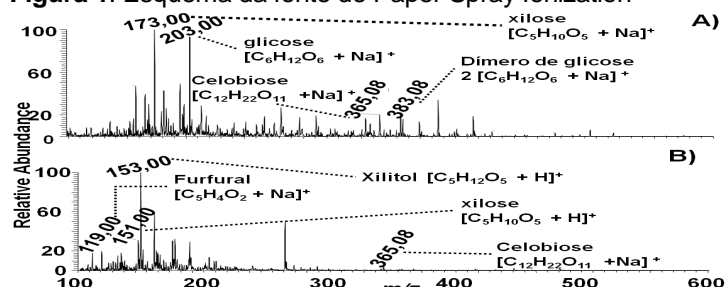


Figura 2: Espectros de massas dos padrões (A) e do licor de cana-de-açúcar (B) por PSI-MS.

Conclusões

A técnica PSI-MS demonstra ser um método rápido, eficiente e confiável para a detecção de açúcares livres em amostras de licores oriundas do processo de pré-tratamento e hidrólise química do bagaço de cana-de-açúcar.

Agradecimentos

UFG, Embrapa Agroenergia, CAPES e CNPQ.

1- Alberici, R.M.; Simas, R.C.; Sanvido, G.B.; Romão, W.; Lalli, P.M.; Benassi, M.; Cunha, I.B.S.; Erbelin, M.N.; Anal Bioanal Chem, 2010, 398, 265-294.

2- Liu, J; Wang, He; Manicke, N.E.; Lin, J.M.; Cooks, R.G.; Ouyang, Z.; Development, Characterization, and Application of Paper Spray Ionization; Anal. Chem, 2010, 82, 2463-2471

3- Ribeiro, M.A.; Radiat. Phys.Chem., 2012, 84, 115-118