

Aplicação de quadrados mínimos bilinear (BLLS) na determinação de pesticidas e metabólitos em amostras de vinho por HPLC-DAD.

Jez W.B. Braga¹(PG)*, Lais S. R. Morais¹(PG), Isabel C. S. F. Jardim¹(PQ), Carla B. G. Bottoli¹(PQ), Ronei J. Poppi¹(PQ).

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, C.P. 6154, CEP 13084-971, Campinas SP, *jbraga@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: BLLS, HPLC, pesticidas.

Introdução

A ocorrência de picos sobrepostos em HPLC é um problema frequentemente encontrado. Para sua solução é necessário mudar as condições cromatográficas a fim de obter a resolução dos picos, o que consiste em trabalho árduo, que consome tempo e reagentes. Quando modelos de calibração de segunda ordem são aplicados, a resolução total dos picos não é requerida e mesmo a determinação na presença de interferentes desconhecidos é possível. Recentemente¹, o modelo BLLS vem demonstrando capacidade de resolver sistemas complexos com resultados até superiores aos obtidos por PARAFAC.

Este trabalho tem o objetivo de aplicar o BLLS na determinação de 4 pesticidas (carbaril [CBL], tiofanato metílico [TIO] e simazina [SIM] e carbendazim [CBZ]) e 1 metabólito (3,5-dicloroanilina [DCA]) em amostras de vinho utilizando HPLC-DAD. Dois tipos de eluição foram comparados: o procedimento proposto (MP) que utilizou eluição isocrática da fase móvel acetonitrila:água 50:50 (v/v), resultando em um tempo de análise de 23 minutos, e o procedimento de referência (MR), que utilizou eluição por gradiente, obtendo um tempo de 50 minutos. Antes da injeção, as amostras foram submetidas à extração em fase sólida (SPE). Os modelos foram construídos com 6 padrões e validados com 9 misturas sintéticas e 10 amostras de vinho.

Resultados e Discussão

Os cromatogramas no MP apresentaram DCA e CBZ resolvidos, enquanto que CBL, TIO e SIM sobrepostos com interferentes do vinho. No MR os compostos se mostraram resolvidos nos padrões, contudo, no vinho foram observados interferentes em CBZ e SIM. Logo, o BLLS foi aplicado aos compostos CBL, TIO e SIM (MP) e CBZ e SIM (MR). Nos demais utilizou-se regressões univariadas.

Em ambas eluições foram observados desvios nos tempos de retenção entre os padrões e as amostras de vinho. Esses desvios foram corrigidos com base no método proposto por Prazen et al.².

Para melhor avaliação do modelo, em 6 das 10 amostras de vinho os compostos foram adicionados a

um extrato obtido após a SPE, logo, as perdas da extração não foram consideradas. Estas perdas foram levadas em conta em outras 4 amostras, nas quais a adição foi feita diretamente ao vinho.

A Tabela 1 apresenta os resultados de raiz quadrada dos erros médios quadráticos de previsão (RMSEP) e de recuperações (R) para as amostras de vinho. Observa-se que quando as determinações foram feitas nas amostras em que os compostos foram adicionados após a SPE, as recuperações foram próximas de 100% com as estimativas de desvios padrões (SD) de no máximo 6%, demonstrando a eficiência dos dois métodos na determinação e do modelo BLLS. Nas amostras com perdas, foram observados SD significativamente maiores, evidenciando a baixa reprodutibilidade do processo de SPE. Considerando esses resultados, a SPE empregada pode ser considerada eficiente apenas para CBL e SIM, para os demais compostos deve-se buscar melhorias no processo futuramente.

Tabela 1. Resultados obtidos utilizando BLLS em MP e MR para as amostras de vinho.

	RMSEP ^{a,b}		R ^b		R ^c	
	MP	MR	MP	MR	MP	MR
CBL	0,08	0,50	100(3)	110(6)	101(7)	111(11)
TIO	0,12	0,20	97(1)	105(1)	65(11)	68(16)
SIM	0,07	0,02	93(2)	100(2)	92(5)	70(5)
CBZ	0,37	0,29	105(2)	104(1)	41(9)	44(10)
DCA	0,24	0,31	106(3)	108(2)	54(17)	57(14)

(a) concentrações em mg L⁻¹, (b) perdas de extração não são consideradas, (c) as perdas de extração consideradas, desvios padrões entre parênteses.

Conclusões

O modelo BLLS mostrou-se eficiente para a determinação dos compostos na presença de interferentes. Uma comparação entre os dois procedimentos mostra que estes são equivalentes, com exceção para a SIM. Contudo, o MP é mais simples e o tempo de análise menor.

Agradecimentos

À FAPESP e à UNICAMP pelo financiamento e bolsa de fomento, respectivamente.

¹ Damiani, P. C.; Nepote, A. J.; Bearzotti, M. e Olivieri, A. C.. *Anal. Chem.* **2004**, 76, 2798.

² Prazen, B. J.; Synovec, R. E. e Kowalski R. B. *Anal. Chem.* **1998**, 70, 218.