

## APLICAÇÃO DE MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS NA CARACTERIZAÇÃO DE CHARUTOS UTILIZANDO EXTRAÇÃO POR DISPERSÃO DA MATRIZ EM FASE SÓLIDA E ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Vanessa de Menezes Prata, Elissandro Soares Emídio e Haroldo Silveira Dórea\*

Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, Av. Mal. Rondon, s/n, 49100-000 São Cristóvão - SE, Brasil

Recebido em 21/12/09; aceito em 15/7/10; publicado na web em 16/11/10

APPLICATION OF CHEMOMETRICS METHODS IN CHARACTERIZATION OF CIGAR USING MATRIX SOLID PHASE DISPERSION AND GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY. In this work, the organic compounds of cigar samples from different brands were analyzed. The compound extraction was made using the matrix solid-phase dispersion (MSPD) technique, followed by gas chromatography and identification by mass spectrometry (GC-MS) and standards, when available. Thirty eight organic compounds were found in seven different brands. Finally, with the objective of characterizing and discriminating the cigar samples, multivariate statistical analyses were applied to data, e.g.; principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA). With such analyses, it was possible to discriminate three main groups of three quality levels.

Keywords: cigar; MSPD; chemometrics.

### INTRODUÇÃO

Produtos derivados de tabaco são consumidos por mais de 1,2 bilhão de pessoas no mundo.<sup>1</sup> O consumo mundial de charutos e cigarrilhas cresceu 6% em 2008 chegando a 23 bilhões de unidades.<sup>2</sup> O Brasil produz cerca de 18 milhões de charutos e cigarrilhas, com 15% dessa produção sendo exportada para Argentina, Estados Unidos e Alemanha. A Bahia é a responsável por 80% da produção nacional de charutos.<sup>3</sup>

O tabaco é um produto que chama atenção não só por causa da atração organoléptica causada no fumante, mas também pelo dano à saúde humana.<sup>4</sup> As etapas envolvidas na produção de tabaco são colheita das folhas da planta (*Nicotiana tabacum*), procedimentos de envelhecimento, fermentação e secagem. Neste último, algumas variáveis como ventilação, temperatura e umidade devem ser controladas para produzir folhas com propriedades físicas e composição química desejáveis.<sup>5</sup>

Cerca de 4200 componentes foram identificados no tabaco e este número não inclui os flavorizantes que são adicionados.<sup>6</sup> Muitos grupos de compostos dessa planta já foram estudados extensivamente, como os alcaloides, terpenoides e esteróis. Os dois primeiros são importantes por conferir aroma e sabor ao tabaco,<sup>7</sup> e o último por ser precursor de compostos carcinogênicos, dando origem a hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) durante a queima do tabaco.<sup>8</sup>

Muitos fatores afetam a qualidade do tabaco, como práticas de cultivo, aspectos ambientais,<sup>9</sup> solo, ano de colheita, variantes genéticas e o processo no qual o tabaco é curado.<sup>10</sup> A discriminação de amostras de produtos de tabaco normalmente é realizada através de análises sensoriais, com base no aspecto visual, sabor e aroma. Para caracterizar e diferenciar consistentemente os produtos de tabaco pelas análises químicas é essencial desenvolver métodos analíticos confiáveis para o controle de qualidade.<sup>11</sup> Para isso, é importante aliar o resultado analítico ao uso de técnicas quimiométricas, com base em dados como composição química ou propriedades físicas. Essa alternativa já foi aplicada com sucesso na classificação e/ou discriminação de vários materiais, inclusive cigarros,<sup>12,13</sup> folhas de tabaco,<sup>14</sup> amostras de tabaco comercial,<sup>15</sup> água mineral,<sup>16</sup> bebidas,<sup>17,18</sup> café,<sup>19</sup> pimentas<sup>20</sup> e uvas.<sup>21</sup>

Neste contexto, as técnicas de estatística multivariada, análise de componentes principais (PCA – *Principal Component Analysis*) e de agrupamento hierárquico (HCA – *Hierarchical Cluster Analysis*), são ferramentas importantes e complementares para identificar semelhanças entre amostras complexas. A HCA é um método de classificação que interliga as amostras por suas associações, produzindo um dendograma onde as amostras semelhantes, segundo as variáveis escolhidas, são agrupadas entre si.<sup>22</sup> A PCA decompõe os dados em um conjunto de umas poucas variáveis latentes ortogonais, ditas componentes principais, definindo um novo sistema de coordenadas e o tão conhecido *loadings* descreve a contribuição das variáveis individuais para uma dada componente principal.<sup>23</sup>

Os dados de composição química podem ser obtidos através do uso da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), que fornece dados qualitativos e quantitativos dos compostos. Antes da análise do charuto por CG-EM é necessária uma etapa de preparo da amostra. A dispersão da matriz em fase sólida (DMFS) é uma técnica bastante difundida na extração de compostos orgânicos em amostras sólidas e semissólidas.<sup>24</sup> A técnica envolve o rompimento da matriz e a dispersão da amostra, sendo capaz de extrair seletivamente um único composto, várias classes de compostos ou a fração total dos componentes da matriz. Além disso, a DMFS simplifica os passos de extração e *clean-up*, reduz a manipulação da amostra e é mais rápida que técnicas convencionais.<sup>25</sup> Essa técnica tem sido empregada na extração de pesticidas em diversas matrizes<sup>26-28</sup> e de ácidos orgânicos<sup>24</sup> e carotenoides<sup>29</sup> em matrizes vegetais, obtendo-se extrações rápidas e resultados satisfatórios.

O presente trabalho propõe um método analítico para classificação de charutos baseado no uso da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas e as técnicas quimiométricas de análise de agrupamento hierárquico (HCA) e análise de componentes principais (PCA).

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Reagentes

Acetato de etila (Tedia, USA), *n*-hexano (Omnisolv, USA), diclorometano (Tedia, USA), todos grau HPLC; sílica gel 60-200

\*e-mail: hdorea@ufs.br

mesh (J. T. Baker, USA) e alumina neutra 70-290 mesh (Macherey-Nagel, Germany). Padrão de alta pureza (>99%) dos alcanos ( $C_8$ - $C_{40}$ , pristano, fitano) adquirido da AccuStandard (New Haven, USA) na concentração de 500  $\mu\text{g mL}^{-1}$ .

### Amostras

Charutos de sete marcas diferentes foram analisados, em duplicata, sendo seis brasileiras e uma cubana. As do estado da Bahia foram designadas como A, B, C, D, E e F, e a de Havana como H. As amostras foram trituradas manualmente e armazenadas em recipientes de vidro à temperatura ambiente (25 °C).

### Métodos

#### Desenvolvimento do procedimento para extração por DMFS

Foram avaliadas as influências do sorvente e do solvente de eluição na extração de compostos da matriz de charuto por DMFS. Para tal, foram realizados ensaios variando-se o sorvente (sílica gel e alumina) e o solvente (*n*-hexano, diclorometano e acetato de etila). Nesses ensaios foi utilizado o charuto de marca A.

#### Extração por DMFS

Dois gramas de amostra fresca de charuto, cortada em pequenos pedaços, foram homogeneizados em um almofariz com 0,5 g de sílica gel, por 5 min. A mistura foi transferida para uma coluna de vidro (190 mm x 20 mm d.i.) contendo lã de vidro como base de sustentação. Os compostos foram eluídos com 30 mL de *n*-hexano:diclorometano (1:1, v/v). O extrato foi mantido em freezer à -18 °C até o momento da análise por CG-EM.

#### Secagem

Dois amostras de um mesmo charuto (D) foram cortadas em pequenos pedaços, colocadas separadamente em almofariz e secas em estufa de secagem e esterilização com circulação de ar forçada, regulada a 40 °C, sendo que uma amostra permaneceu por 24 h e a outra, por 4 dias. Posteriormente, foram submetidas ao procedimento de DMFS.

#### Condições cromatográficas

Cromatógrafo a gás modelo 17A e espectrômetro de massas modelo QP-5050A, ambos da Shimadzu, (Kyoto, Japão), foram utilizados na separação e identificação dos compostos orgânicos em charuto. Equipado com injetor *split/splitless*, a 250 °C, e coluna capilar Factor Four VF-5MS (5% fenil-95% polidimetilsiloxano; 30 m x 0,25 mm d.i. x 0,25  $\mu\text{m}$  espessura do filme), Varian (Lake Forest, CA, USA). Forno: temperatura inicial, 60 °C (1 min.); taxa de aquecimento de 5 °C  $\text{min}^{-1}$  até 200 °C e 8 °C  $\text{min}^{-1}$  até 300 °C (8,5 min). Temperatura da interface 280 °C; razão do divisor de 1:10; volume de injeção 1  $\mu\text{L}$ . Hélio (99,999%) foi utilizado como gás de arraste (70 kPa). O espectrômetro de massas foi operado no modo de varredura linear (*Scan*) 40-500  $m/z$  com modo de ionização por impacto de elétrons a 70 eV.

#### Identificação de compostos orgânicos

Para a identificação dos compostos foram comparados seus espectros de massas com os espectros do banco de dados *National Institute of Standards and Technology* (NIST) e para os *n*-alcanos, cujos espectros são muito semelhantes, foram utilizados padrões de alta pureza para confirmação positiva da sua identidade.

#### Análise estatística multivariada

Os valores de área dos compostos identificados nas amostras de

charuto constituem um conjunto de dados multivariados que foram interpretados utilizando PCA e HCA. Uma normalização dos dados foi realizada, onde para cada amostra  $j$  ( $1 \leq j \leq 14$ ),  $s_j$  é a soma dos valores de área dos compostos identificados. A área relativa a cada composto  $i$  foi obtida pela razão  $a_i/s_j$ , onde  $a_i$  é o valor de área absoluto. Com os valores obtidos, construiu-se uma matriz de dados (38 x 14), sendo 38 as áreas normalizadas dos compostos orgânicos identificados (variáveis) por 14 amostras (7 marcas em duplicata) em colunas. Todas as operações matemáticas e estatísticas foram realizadas com auxílio do programa Excel 2007 com o suplemento XLSTAT (Microsoft Co., USA).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Avaliação do sorvente e eluente para técnica de extração por DMFS

Com o intuito de identificar o maior número de compostos possível, foi avaliada a quantidade de compostos extraídos da matriz a partir do sistema sorvente/solvente. A Tabela 1 mostra as variações realizadas e o número de compostos identificados nos ensaios.

**Tabela 1.** Ensaios para seleção do sistema sorvente/solvente

Ensaio	Sorvente	Solvente	Número de compostos identificados
1	sílica gel	<i>n</i> -hexano	16
2	sílica gel	diclorometano	14
3	sílica gel	acetato de etila	14
4	sílica gel	<i>n</i> -hexano: diclorometano (1:1, v/v)	20
5	alumina	<i>n</i> -hexano	19
6	alumina	diclorometano	37
7	alumina	acetato de etila	11
8	alumina	<i>n</i> -hexano: dicloro- metano (1:1, v/v)	10

Nos ensaios com o uso de alumina como sorvente foi necessária mais uma etapa no processo de preparação da amostra. Apesar desse sorvente romper com eficácia a estrutura da matriz, como pode ser observado pelo número de compostos extraídos nos ensaios 5 e 6, a mistura não homogeneizava de forma satisfatória. Pequenas partículas sólidas da matriz eram arrastadas na eluição, sendo necessária uma filtração do extrato antes da injeção no CG-EM.

Sendo assim, decidiu-se pelo sistema sorvente/solvente do ensaio 4, sílica como sorvente, que, além de apresentar boa homogeneização, extraiu uma quantidade satisfatória de compostos e a mistura de solventes *n*-hexano:diclorometano (1:1, v/v) para eluição por extrair compostos com diferentes níveis de polaridade.

### Perfil de compostos orgânicos

Após estabelecer o procedimento de extração, foram analisadas 7 diferentes marcas de charutos. A Figura 1 mostra o perfil cromatográfico típico de uma amostra de charuto cubano. Os perfis cromatográficos das amostras de charutos baianos estão ilustrados na Figura 1S (material suplementar) e os 38 compostos orgânicos identificados estão listados na Tabela 2, acrescidos da ocorrência ou não de cada composto orgânico na referida marca de charuto e ordenados por tempo de retenção.

**Tabela 2.** Compostos extraídos por DMFS, separados e identificados por CG-EM em charutos de sete diferentes marcas

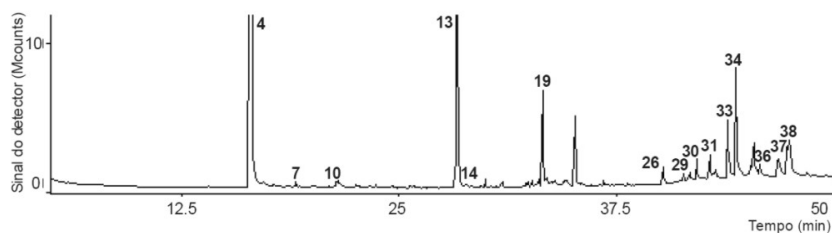
	Composto	M.M. <sup>1</sup>	Fórmula molecular	CAS <sup>2</sup>	t <sub>R</sub> <sup>3</sup> (min)	Marca							
						A	B	C	D	E	F	H	
1	3-Metil-2-ciclopenten-1-one	96	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2758-18-1	5,86	-	-	-	-	+	-	-	
2	L-(-)-Mentol	156	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	2216-51-5	11,65	-	-	-	-	-	+	-	
3	Piperonal	150	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	120-57-0	16,27	-	-	-	-	-	+	-	
4	Nicotina	162	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	16760-37-5	16,49	+	+	+	+	+	+	+	
5	α-Copaeno	204	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	3856-25-5	17,07	-	-	-	+	+	-	-	
6	Vanilina	152	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	121-33-5	17,88	-	-	-	-	-	+	-	
7	Geranyl acetona	194	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	3796-70-1	19,08	-	-	-	-	-	+	+	
8	Butirato de α-α;-dimetil-feniletila	220	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	10094-34-5	20,17	-	-	-	-	-	+	-	
9	δ-Cadineno	204	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	483-76-1	20,83	-	-	-	+	+	-	-	
10	Di-hidroactinidiolídeo	180	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	17092-92-1	21,24	-	-	+	-	-	-	+	
11	2,3'-Dipiridil	156	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	581-50-0	21,49	-	+	-	-	-	-	-	
12	Cotina	176	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	486-56-6	25,59	-	+	-	-	-	-	-	
13	(E)-3,7,11,15-Tetrametil-hexadec-2-en-1-ol	296	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	102608-53-7	28,30	+	+	+	+	+	+	+	
14	Trimetilamina	59	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N	75-50-3	28,34	+	+	+	+	+	+	+	
15	Farnesil acetona	262	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O	1117-52-8	29,94	-	-	-	-	-	+	-	
16	Dibutil ftalato	278	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	84-74-2	30,81	-	-	-	-	+	+	-	
17	3-(4,8,12-Trimetil-tridecil)-furano	292	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O	5489-11-3	30,95	-	+	-	-	-	+	-	
18	Thunbergol	290	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O	25269-17-4	32,30	-	+	+	+	+	+	-	
19	Fitol	296	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	150-86-7	33,13	+	+	+	+	-	+	+	
20	n-Docosano	310	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	629-97-0	34,51	-	-	-	-	+	-	-	
21	4,8,13-Duvatrieno-1,3-diol	306	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	7220-78-2	34,99	-	-	-	+	-	-	-	
22	Viridiflorol	222	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	552-02-3	35,14	-	-	-	-	+	+	-	
23	Acetato de retinol	328	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	127-47-9	35,15	+	-	-	-	-	-	-	
24	n-Pentacosano	352	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	629-99-2	38,14	-	+	-	-	-	-	-	
25	Diciclo-hexil ftalato	330	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	84-61-7	38,54	-	-	-	-	+	-	-	
26	n-Heptacosano	380	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	593-49-7	40,20	+	+	-	+	+	+	+	
27	n-Octacosano	394	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	630-02-4	41,14	-	+	-	-	-	-	-	
28	Esqualeno	410	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	7683-64-9	41,31	-	+	-	-	-	-	-	
29	9-Octil-hexacosano,	478	C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>	55429-83-9	41,70	-	+	-	-	-	+	+	
30	n-Nonacosano	408	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	630-03-5	41,95	+	+	+	+	+	+	+	
31	13-Dodecil-hexacosano	534	C <sub>38</sub> H <sub>78</sub>	55517-73-2	42,88	-	-	-	-	-	-	+	
32	n-Triacontano	422	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	638-68-6	43,16	+	+	-	-	-	-	-	
33	11-Decil-tetracosano,	478	C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>	55429-84-0	43,71	+	+	+	+	+	+	+	
34	n-Hentriacontano	436	C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>	630-04-6	44,17	+	+	+	+	+	+	+	
35	Colesterol	386	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O	57-88-5	45,21	-	+	-	-	-	-	-	
36	n-Dotriacontano	450	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>	544-85-4	45,74	+	+	-	-	-	+	+	
37	Estigmasterol	412	C <sub>29</sub> H <sub>48</sub> O	83-48-7	47,30	+	+	-	-	-	-	+	
38	n-Tritriacontano	464	C <sub>33</sub> H <sub>68</sub>	630-05-7	47,41	-	+	+	+	+	+	+	

+ composto detectado e - composto não detectado. <sup>1</sup> M.M.: Massa Molecular. <sup>2</sup> CAS: *Chemical Abstract Service* (número de registro atribuído a uma substância química). <sup>3</sup> t<sub>R</sub>: tempo de retenção

Muitos dos compostos identificados neste trabalho são produtos do metabolismo da *Nicotiana tabacum*, seja primário ou secundário. Do metabolismo primário foram identificados os esteróides: estigmasterol e colesterol. Do secundário, os terpenos: esqualeno (precursor de esteróides e triterpenóides),<sup>7</sup> δ-cadineno, 4,8,13-duvatríeno-1,3-diol, α-copaeno, viridiflorol; os isômeros, produtos da degradação da clorofila,<sup>30</sup> (E)-3,7,11,15-tetrametil-hexadec-2-en-1-ol e fitol; e os alcalóides:

nicotina, 2,3'-dipiridil e cotina, considerados importantes devido ao seu papel no ato de fumar (o aroma dos cigarros)<sup>7</sup> e por contribuírem para as propriedades organolépticas da fumaça do cigarro. Os alcalóides têm sido usados tradicionalmente como um indicador da qualidade do tabaco.<sup>31</sup> Já a trimetilamina é um produto de degradação da planta.<sup>32</sup>

Além dos produtos do metabolismo da planta, os hidrocarbonetos alifáticos se apresentaram de forma marcante na composição



**Figura 1.** Cromatogramas de íons totais relativos aos compostos orgânicos de charuto da amostra cubana. Os números estão associados com os compostos apresentados na Tabela 2

química do charuto. Os *n*-alcanos presentes no charuto foram os de cadeias longas, *n*-C<sub>22</sub> a *n*-C<sub>33</sub>, onde é possível notar a predominância de compostos com número ímpar de carbonos, *n*-C<sub>27</sub>, *n*-C<sub>29</sub>, *n*-C<sub>31</sub> e *n*-C<sub>33</sub> nas amostras (Tabela 2).

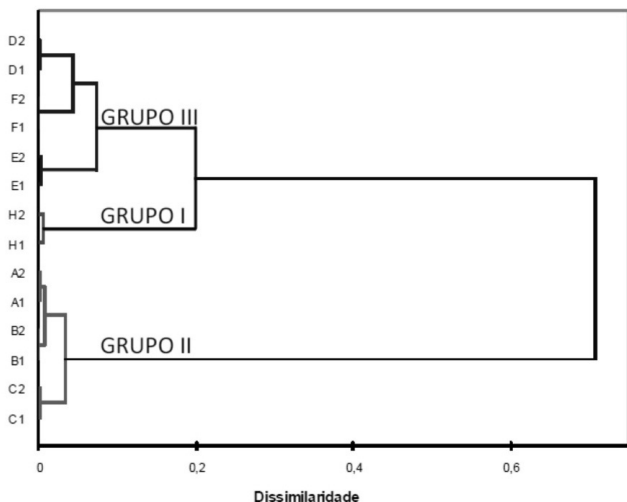
Os compostos L(-)-mentol, piperonal, geranyl acetona e vanilina foram relatados, por Baker *et al.*,<sup>33</sup> como sendo ingredientes flavorizantes adicionados aos produtos de tabaco, que dão sabor e aroma de menta, cereja, citros e baunilha, respectivamente. Já o  $\alpha,\alpha$ -dimetil-fenil-butirato foi citado por Carmines<sup>34</sup> como sendo um aditivo utilizado em cigarros. Os compostos 3-(4,8,12-trimetil-tridecil)-furan, thunbergol, acetato de retinol, farnesil acetona e di-hidroactinidiolídeo, oriundo da degradação de carotenoides, foram identificados em tabaco por Huang *et al.*<sup>35</sup> Dentre estes, o farnesil acetona<sup>36</sup> e o di-hidroactinidiolídeo<sup>37</sup> foram descritos como compostos que exibem características aromatizantes.

### Análise quimiométrica

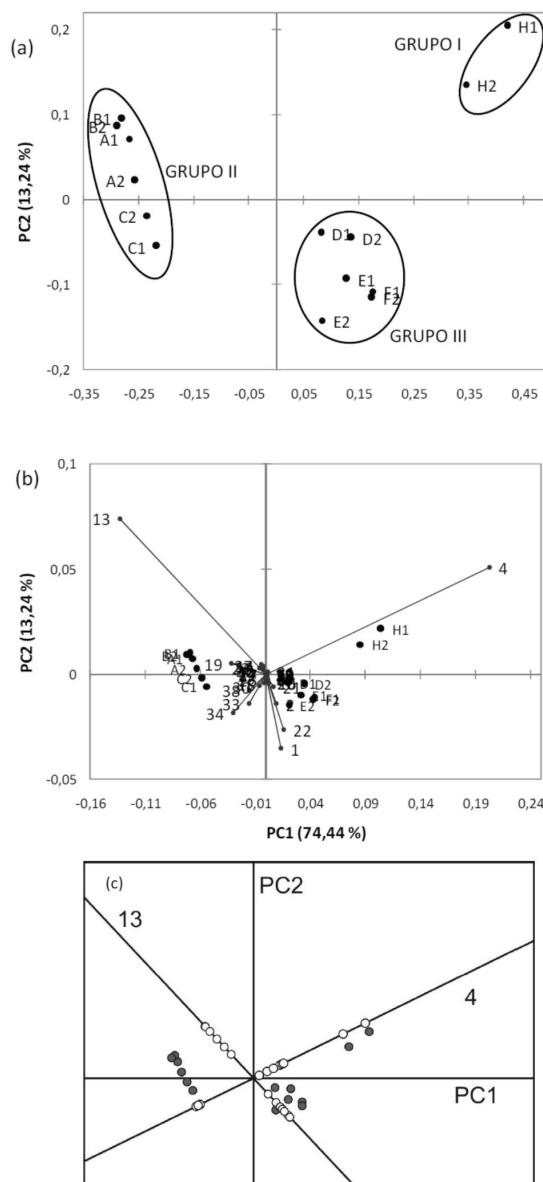
Através do dendograma obtido por HCA, Figura 2, foi possível observar a discriminação de três grupos principais. O primeiro formado pela amostra de charuto cubano H; o segundo pelas amostras A, B e C; e o terceiro por D, E e F. Nota-se que o terceiro grupo é mais similar ao primeiro do que ao segundo.

Para complementar a discriminação das amostras, obtida pela análise de agrupamento hierárquico, aplicou-se a análise de componentes principais à matriz de dados. A decomposição dos dados obtida pela PCA (Figura 3) determina um sistema ortogonal de coordenadas tal que as primeiras componentes principais são aquelas que mais afetam a dispersão dos dados (variância).<sup>38</sup>

No problema em estudo, PC1 representa 74,44% da variância e PC2 13,24%. Assim, o gráfico PC1 contra PC2 representa 87,66% da variância dos dados, ou seja, apresenta a projeção dos pontos sobre

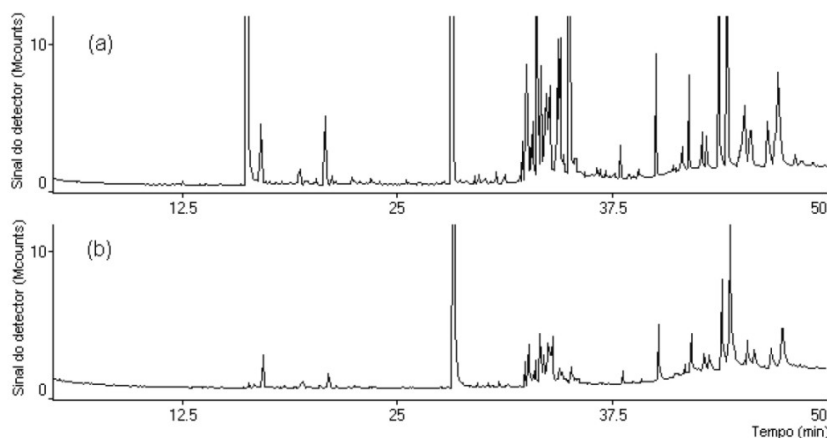


**Figura 2.** Dendograma para as 7 amostras de charuto em duplicata



**Figura 3.** Gráfico simples dos scores (a) e gráfico duplo de scores e loadings (b) para PC1 x PC2. Diagrama dos pontos referentes ao eixo das variáveis 4 e 13. ● indica pontos das amostras e ○ indica a projeção deles sobre os eixos (c). Os diferentes números correspondem aos compostos mencionados na Tabela 2

o plano cujas amostras distam o máximo possível (Figura 3a). Desta forma, pontos próximos no gráfico representam amostras com características semelhantes. Além disso, o gráfico dos loadings (Figura 3b) descreve as variáveis originais do problema como combinações lineares de PC1 e PC2. Assim sendo, para determinar a contribuição de cada variável individualmente, basta tomar a projeção ortogonal dos pontos sobre a reta determinada pelo vetor que representa



**Figura 4.** Cromatograma de íons totais relativos aos compostos orgânicos do charuto da marca D fresco (a) e seco por 24 h (b)

aquela variável. Ao se observar que as variáveis 4 e 13, nicotina e (E)-3,7,11,15-tetrametil-hexadec-2-en-1-ol, respectivamente, são as de maior peso, foi feita a projeção ortogonal das amostras nestas duas direções. Como pode ser visto na Figura 3c, a projeção sobre a nicotina é suficiente para distinguir as 7 marcas em 3 grupos característicos. O mesmo não ocorre na projeção sobre a (E)-3,7,11,15-tetrametil-hexadec-2-en-1-ol, onde podem ser observados apenas 2 grupos distintos, havendo aproximação entre os grupos I e III.

Portanto, a discriminação destas 7 marcas estudadas pode ser realizada apenas a partir do teor de nicotina na amostra. Tal discriminação é relevante, dado que os alcaloides no tabaco são amplamente reconhecidos por suas contribuições na qualidade e uso do tabaco. No tabaco comercial o principal alcaloide é a nicotina, apresentando cerca de 95% da fração total de alcaloides. A natureza e a neurobiologia subjacente associada com a nicotina e seu papel nas sensações de prazer e continuação do uso do tabaco têm sido relatadas.<sup>31</sup>

Por fim, fazendo um exame no gráfico dos *scores*, Figura 3a, e no dendograma, Figura 2, é possível afirmar que as amostras de charuto D, E e F são mais similares à amostra cubana H do que as amostras A, B e C.

### Secagem

Nos testes de secagem foi verificada uma redução na intensidade do sinal analítico dos compostos presentes na matriz de charuto (Figura 4) por promover a volatilização dos compostos presentes na matriz de tabaco. A Figura 2S (material suplementar) mostra o gráfico com os valores de área dos compostos presentes em um mesmo charuto (D) fresco, seco em estufa por 24 h e por 4 dias.

Folhas de tabaco frescas consistem em cerca de 95% de água.<sup>39</sup> Entretanto, após serem manufaturadas para charutos mantêm uma umidade que usualmente está na faixa de 10 a 15%.<sup>40</sup> No teste de secagem, observou-se que o pico da nicotina diminui, o que é um fator importante na qualidade do charuto. Como foi verificado anteriormente, teores de nicotina diferenciam os charutos, logo o aumento da temperatura sugere uma mudança na sua qualidade.

### CONCLUSÃO

Este trabalho mostrou a versatilidade da técnica de extração por DMFS, que se mostrou adequada para caracterizar charutos com rapidez, usando-se poucos solventes orgânicos, além de ser uma técnica simples, que atende rapidamente aos técnicos dos laboratórios brasileiros e internacionais, possibilitando a comparação segura dos perfis analíticos nas diferentes marcas de charutos.

Este estudo mostrou ainda que o método analítico proposto, aliado à análise hierárquica de agrupamentos e análise de componentes

principais, é uma ferramenta poderosa na classificação de charutos e na identificação de compostos responsáveis pela diferenciação, indicando que o teor nicotínico é responsável pela discriminação das amostras em três grupos de qualidade distintas. Enfim, esse trabalho oferece uma alternativa promissora no controle de qualidade de amostras de charutos.

Como trabalho futuro pretende-se desenvolver e validar um método para analisar quantitativamente os compostos principais, bem como verificar a associação da qualidade do charuto com o tipo de solo, clima, origem do fumo, tipo de cura e tipo de fumo.

### MATERIAL SUPLEMENTAR

Está disponível gratuitamente em <http://quimicanova.sbq.org.br> na forma de arquivo PDF e apresenta as Figuras 1S, referente aos perfis cromatográficos de amostras de charutos baianos, e 2S, contendo os valores de área dos compostos detectados em um mesmo charuto fresco, seco por 24 h e durante 4 dias.

### AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro. Ao Prof. Dr. C. A. B. Garcia pelo uso da estufa e a P. H. V. de Carvalho pelo apoio técnico no desenvolvimento do trabalho.

### REFERÊNCIAS

- Denton, T.; Zhang, X.; Cashman, J.; *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 224.
- <http://www.anuarios.com.br/port/anuario.capa.php?idanuario=34>, acessada em Junho 2009.
- <http://www.anuarios.com.br/upload/publicacaoCapitulo/pdfpt/pdf190.pdf>, acessada em Março 2010.
- Shen, J.; Shao, X.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *383*, 1003.
- Ali, H.; Pätzold, R.; Brückner, H.; *Food Chem.* **2006**, *99*, 803.
- Rodgman, A.; Perfett, T. A.; *The chemical components of tobacco and tobacco smoke*, CRC Press: Boca Raton, 2009.
- Nugroho, L. H.; Verpoorte, R.; *Plant Cell Tiss. Org. Cult.* **2002**, *68*, 109.
- Liu, W.-H.; Ding, B.; Ruan, X.-M.; Xu, H.-T.; Yang, J.; Liu, S.-M.; *J. Chromatogr. A* **2007**, *1163*, 304.
- Ng, L.; Hupé, M.; Vanier, M.; Moccia, D.; *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 1132.
- Clark, T. J.; Bunch, J. E.; *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45*, 844.
- Zhu, X.; Gao, Y.; Chen, Z.; Su, Q.; *Chromatographia* **2009**, *69*, 735.
- Tan, C.; Qin, X.; Li, M.; *Vib. Spectrosc.* **2009**, *51*, 276.
- Moreira, E. D. T.; Pontes, M. J. C.; Galvão, R. K. H. G.; Araújo, M. C. U.; *Talanta* **2009**, *79*, 1260.

14. Streibel, T.; Mitschke, S.; Adam, T.; Weh, J.; Zimmermann, R.; *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2007**, *79*, 24.
15. Liu, W.-H.; Ding, B.; Ruan, X.-M.; Xu, H.-T.; Yang, J.; Liu, S.-M.; *J. Chromatogr., A* **2008**, *1163*, 304.
16. Correia, P. R. M.; Ferreira, M. M. C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 481.
17. Reche, R. V.; Franco, D. W.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 332.
18. de Andrade, M. F.; de Souza, D. J. P.; da Silva, J. B. P.; Paim, A. P. S.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 296.
19. Risticvic, S.; Carasek, E.; Pawliszyn, J.; *Anal. Chim. Acta* **2008**, *617*, 72.
20. Sousa, E. T.; Rodrigues, F. de M.; Martins, C. C.; de Oliveira, F. S.; Pereira, P. A. de P.; de Andrade, J. B.; *Microchem. J.* **2006**, *82*, 142.
21. Dopico-García, M. S.; Valentão, P.; Jagodzińska, A.; Klepczyńska, J.; Guerra, L.; Andrade, P. B.; Seabra, R. M.; *Talanta* **2007**, *74*, 20.
22. Moita Neto, J. M.; Moita, G. C.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 467.
23. Daszykowski, M.; Kaczmarek, K.; Heyden, Y. V.; Walczak, B.; *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2007**, *85*, 203.
24. Xiang, G.; Yang, L.; Zhang, X.; Yang, H.; Ren, Z.; Miao, M.; *Chromatographia* **2009**, *70*, 1007.
25. Xiao, H. B.; Krucker, M.; Albert, K.; Liang, X. M.; *J. Chromatogr., A* **2004**, *1032*, 117.
26. Silva, M. G. D.; Aquino, A.; Dórea, H. S.; *Talanta* **2008**, *76*, 680.
27. de Carvalho, P. H. V.; Prata, V. de M.; Alves, P. B.; Navickiene, S.; *J. AOAC Int.* **2009**, *92*, 94, 1184.
28. Dórea, H. S.; Lopes, W. G.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 892.
29. Putzbach, K.; Krucker, M.; Albert, K.; Grusak, M.; Tang, G.; Dolnikowski, G.; *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 671.
30. Vavilin, D.; Vermaas, W.; *Biochim. Biophys. Acta* **2007**, *1767*, 920.
31. Cai, J.; Liu, B.; Lin, P.; Su, Q.; *J. Chromatogr., A* **2003**, *1017*, 187.
32. *The Merck Index. An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals*, 13<sup>th</sup> ed., Merck & Co. Inc.: New Jersey, 2001.
33. Baker, R. R.; Silva, J. R. P. S.; Smith, G.; *Food Chem. Toxicol.* **2004**, *42*, 3.
34. Carmines, E. L.; *Food Chem. Toxicol.* **2002**, *40*, 81.
35. Huang, L.; Zhong, K.; Sun, X.; Wu, M.; Huang, K.; Liang, Y.; Guo, F.; Li, Y.; *Anal. Chim. Acta* **2006**, *575*, 241.
36. Cai, J.; Liu, B.; Ling, P.; Su, Q.; *J. Chromatogr., A* **2002**, *947*, 267.
37. Nonier, M.; Gaulejac, N. V.; Vivas, N.; Vitry, C.; *C. R. Chimie* **2004**, *7*, 697.
38. Miller, J. N.; Miller, J. C.; *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 5<sup>th</sup> ed., Prentice Hall: Horlow, 2005.
39. Tso, T. C.; *Physiology and Biochemistry of Tobacco Plants*, Powden, Hutchinson & Ross: Stroudsburg, 1972.
40. Ng, L.-K.; Hupé, M.; *J. Chromatogr., A* **2003**, *1011*, 213.

## APLICAÇÃO DE MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS NA CARACTERIZAÇÃO DE CHARUTOS UTILIZANDO EXTRAÇÃO POR DISPERSÃO DA MATRIZ EM FASE SÓLIDA E ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Vanessa de Menezes Prata, Elissandro Soares Emídio e Haroldo Silveira Dórea\*

Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, Av. Mal. Rondon, s/n, 49100-000 São Cristóvão - SE, Brasil

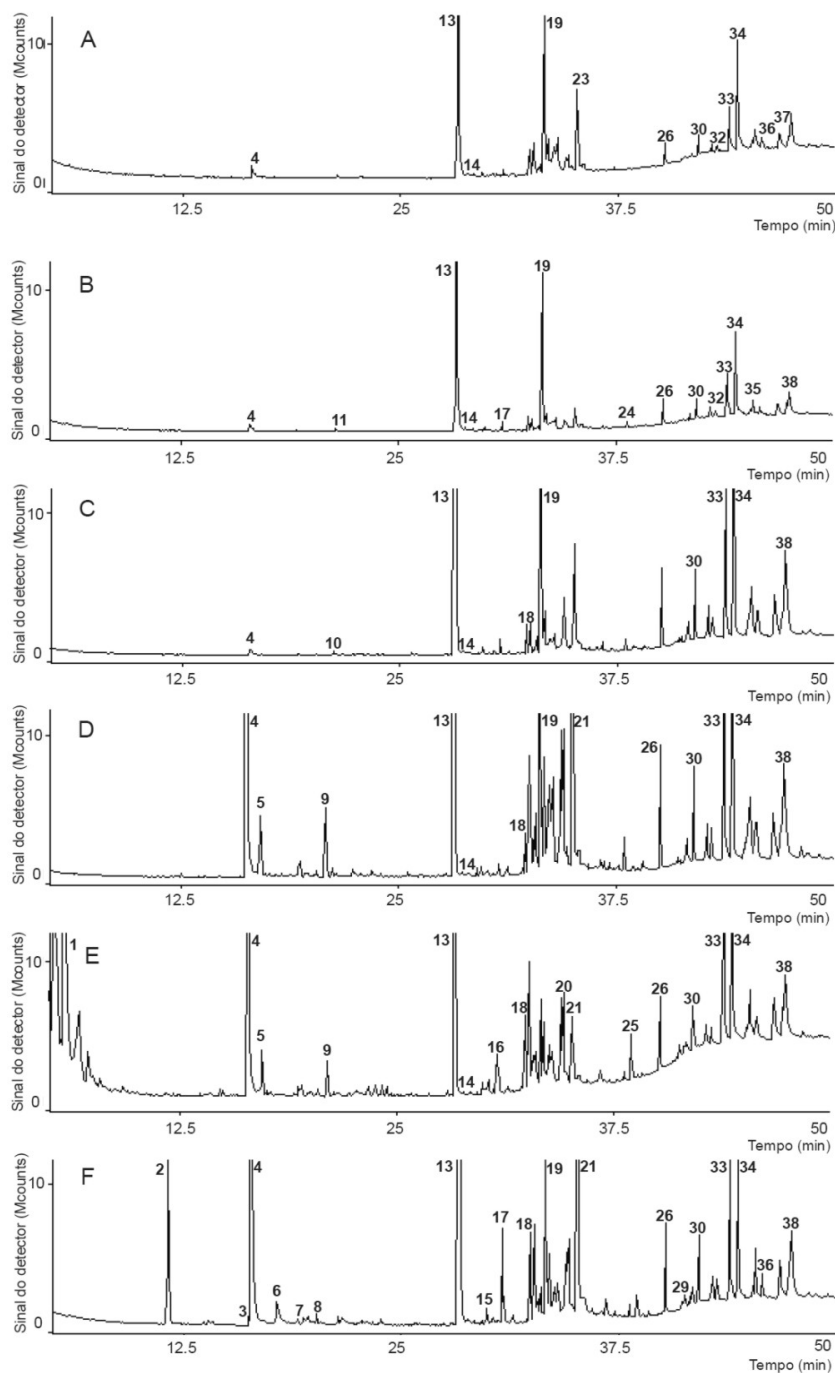
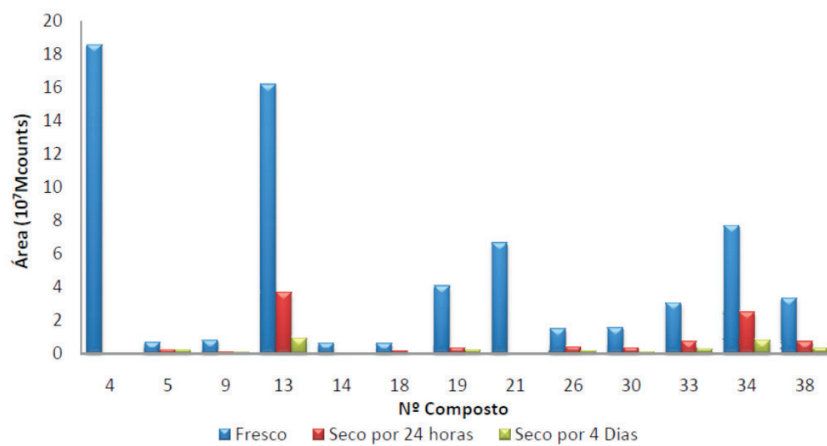


Figura 1S. Cromatogramas de íons totais, relativos aos compostos orgânicos dos charutos das marcas baianas A, B, C, D, E e F. Os números estão associados com os compostos apresentados na Tabela 2

\*e-mail: hdorea@ufs.br



**Figura 2S.** Variação no conteúdo da composição volátil do charuto fresco, seco por 24 h e por 4 dias. Os números estão associados com os compostos apresentados na Tabela 2