



Otimização do preparo de amostras para determinação do crack e seus metabólitos no ambiente

Camila A. de Oliveira*, Cassiana Carolina Montagner Raimundo

Resumo

Nos últimos anos, as drogas ilícitas foram incluídas como uma nova classe de contaminantes emergentes devido ao consumo mundial crescente e, por poder chegar no ambiente na forma inalterada ou como um metabólito, gerado após ser consumida e metabolizada pelo organismo do usuário antes de ser excretada pela urina. Além disso, o descarte inadequado destes compostos, pode ser considerado outra fonte de contaminação para o ambiente. O objetivo deste projeto é otimizar o método de extração em fase sólida para determinar concentrações de crack e seus principais metabólitos em amostras ambientais empregando Cromatografia Líquida acoplada a Espectrometria de Massas em sequencial com fonte de ionização por eletrospray (LC-MS/MS).

Palavras-chave:

Anidroecgonina, metil-éster anidroecgonina, SPE

Introdução

O exuberante consumo de compostos orgânicos naturais e sintéticos despertou, desde a década de 70, preocupação na comunidade científica de estudar a presença destas substâncias no ambiente. Classificados atualmente como contaminantes emergentes, esses compostos são encontrados em baixas concentrações nas matrizes aquáticas (ordem de ng L^{-1}), não são considerados em nenhuma legislação ambiental e, contudo, mesmo em concentrações baixíssimas, inúmeras evidências mostram que essas substâncias podem impactar o ecossistema negativamente.

As drogas ilícitas fazem parte desta classe de compostos emergentes. Não se pode ignorar que o consumo e produção de drogas de abuso é tão grande quando de produtos farmacêuticos. Estima-se que 1 a cada 20 pessoas, usaram alguma droga ilícita em 2013 no mundo (*World Drug Report*, UNODC, 2015).

Desde o começo do século, estudos sobre a presença de drogas de abuso em matrizes aquáticas tornaram-se frequentes. Entretanto, poucos focaram na presença de crack e seus metabólitos. Uma vez que o Brasil, especialmente São Paulo, tem um problema crescente com o uso de crack, este projeto focou em otimizar o método analítico, baseado no preparo de amostras empregando SPE e LC-MS/MS, para a determinação dos metabólitos majoritários da excreção do crack.

O crack, que é a cocaína na forma de base, por ser consumido em cachimbos, vaporiza a droga e gera dois metabólitos específicos: a anidroecgonina (AE) e o metil-éster da anidroecgonina (AEME).

Resultados e Discussão

A extração em fase sólida é realizada a partir das seguintes etapas: condicionamento da fase extratora, adição da amostra e eluição dos analitos de interesse. Amostras sintéticas foram preparadas em água ultrapura adicionando o volume adequado das soluções estoque contendo os analitos ($\sim\mu\text{L}$).

Diferentes parâmetros foram testados, a fim de otimizar a recuperação dos compostos empregando SPE. A recuperação foi avaliada comparando-se: (1) o cartucho Oasis HLB (polimérico) e o cartucho Oasis MCX (troca catiônica); (2) ajuste de pH para ácido ou básico; (3) perdas durante a etapa de secagem em fluxo brando de N_2 ; (4)

diferentes solventes de eluição como MeOH, NH_4OH 2% v/v em MeOH, MeOH:ACN (40:60) e ACN.

A Tabela 1 mostra que o melhor cartucho foi o Oasis MCX condicionado em pH 2. A literatura^[1] comprova que os cartuchos de troca catiônica são os mais adequados para a extração desses compostos, devido a alta polaridade e solubilidade em meio aquoso, e para o cartucho Oasis MCX, o pH ideal para a extração é ácido ($\sim\text{pH } 2$), uma vez que é necessário ionizar compostos básicos e promover a estabilidade dos mesmos.

Tabela 1: Comparação de cartuchos e pH

TESTE DE SECAGEM			
Solvente de Eluição	Volume após secagem (μL)	Recuperação AE (%)	Recuperação AEME (%)
MeOH + NH_4OH 2%	500	40,08	10,85
MeOH + NH_4OH 2%	0	61,72	20,95
MeOH:ACN (40:60) + NH_4OH 2%	500	38,35	12,13
MeOH:ACN (40:60) + NH_4OH 2%	0	53,29	34,72

Tabela 2: Análise de perdas da etapa de secagem

	Recuperação (%) AEME
pH 2 Oasis HLB	2,99
pH sem ajuste Oasis HLB	9,20
pH 2 Oasis MCX	14,33
pH sem ajuste Oasis MCX	8,95

Tabela 3: Comparação dos solventes de eluição

Teste solventes de eluição diferentes	
	Recuperação AEME (%)
MeOH + NH_4OH 2%	27,09385607
MeOH:ACN (40:60) + NH_4OH 2%	24,69689318

A Tabela 2 apresenta a grande perda por secagem em fluxo brando de N_2 para ambos os compostos e, com os dados da Tabela3, conclui-se que não há diferença significativa entre a eluição com MeOH e MeOH:ACN (40:60) para a AEME.

Conclusões

O método analítico ainda apresenta baixa recuperação. Entretanto, alguns parâmetros já foram definidos como ideais para a recuperação destes compostos, como o cartucho Oasis MCX condicionado para pH ácido. Contudo, é necessário otimizar solventes de eluição e, seus respectivos volumes para obter uma recuperação dentro do esperado (50-120%) com o SPE e tornar possível a análise de matrizes aquáticas reais.

Agradecimentos

À Prof^a Cassiana pela oportunidade e pela ótima orientação.

Ao CNPQ e o PIBIC pela oportunidade de Bolsa de IC

¹ Gheorge, A.; van Nuijs, A.; Pecceu, B.; Jorens, PG.; Blust, R.; Neels H.; e Covaci, A. *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, 391:1309-1319