

ANÁLISE CROMATOGRÁFICA NA DETECÇÃO DE CONTAMINANTES EM CERVEJA ARTESANAL PARA UM ESTUDO DE CASO

GORZIZA, Lucas Guilherme¹
OLIVEIRA, Dra. Juliana de²

Resumo:

Muito se discute sobre a importância da fiscalização dos produtos consumidos, principalmente produtos artesanais, já que os métodos utilizados às vezes para a fabricação do mesmo não tenham os materiais adequados ou até mesmo não tenha a fiscalização. Este artigo aborda a prática da análise cromatográfica de máxima precisão, junto com a importância para a saúde humana, na detecção de possíveis contaminantes presentes em alimentos do nosso cotidiano. O objetivo do deste estudo é demonstrar técnicas da química analítica como a cromatografia gasosa para determinação de possíveis contaminantes na fabricação de cervejas artesanais, a fim de reduzir o número de incidentes industriais gerando problemas de saúde aos consumidores, neste caso utilizou-se referências datadas do período de 2008 a 2023 para compreender o processo da cromatografia e sua aplicação em, um estudo de caso de uma cerveja que acidentalmente foi contaminada durante o processo de fabricação, onde relatórios datados de 2020 a 2023 da polícia civil e da MAPA, explicam como o processo de investigação ocorreu. Atingindo assim o objetivo do presente artigo e das revisões bibliográficas.

Palavras-chave: Cromatografia Gasosa; Cerveja; Monoetilenoglicol; Dietilenoglicol.

1 INTRODUÇÃO

A aplicação da química na parte de investigação e resolução de casos ou crimes e na utilização da medicina na sociedade, teve seus primeiros registros na antiga Grécia, por parte da medicina, onde Hipócrates, um personagem de grande influência para terapeutas de todos os tipos, realizou muitas obras escritas para a medicina (BYNUM, FLÁVIA e MAIOR, 2011). Uma de suas citações seria “Não darei veneno a ninguém ainda que me peça, nem lhe sugerirei tal possibilidade” (Frases famosas, 2015).

Atualmente, exames de doping, contaminação do meio ambiente e problemas de saúde gerados pelas más condições de trabalho, principalmente na área de produtos químicos, são muitos solucionados a partir da perícia criminal, que por sua vez utiliza métodos como: testes colorimétricos, cromatografia, reação em cadeia da polimerase em tempo real (qPCR), reação em cadeia da polimerase (PCR), espectroscopia de massa (MS), entre demais métodos. Por meio destes métodos, obtêm-se resultados comprobatórios e as devidas providências são tomadas para solucionar os casos, tanto do cotidiano quanto específicos (FERREIRA, 2016).

Desse modo, todos os testes precisam ser realizados em ambientes preparados para evitar que ocorra mais contaminações nas provas, já que muitas

¹Graduado do Curso de Engenharia Química do Centro Universitário UNISOCIESC, lucasggorziza@hotmail.com; ²Professora orientadora: Doutora, Centro Universitário UNISOCIESC, juliana.oliveira1@unicuritiba.com.br.

delas são obtidas em ambientes de difícil coleta ou com muitos contaminantes, juntamente a isso, realizar análises química correta para todos os tipos de reação com os matérias, pois a utilização de métodos incorretos como na preparação da amostra ou a remoção de interferentes para realizar o procedimento acaba tendo resultados negativos gerando a perda do material amostral (FERREIRA, 2016).

Há alguns modelos de cromatografia que são classificadas conforme os produtos envolvidos e as mais diversas fases utilizadas, a mais conhecida é a cromatografia em papel, utilizado em pequenas quantidades na separação e identificação de açúcares, antibióticos hidrossolúveis, aminoácidos, pigmentos e íons metálicos. Outra técnica conhecida é a cromatografia gasosa, onde realiza análise em compostos orgânicos principalmente quando se trata de líquidos (OLIVEIRA e SILVA, 2017).

Em 2020, houve uma contaminação acidental em alguns lotes de cerveja da fabricante Backer, fazendo com que vários consumidores relatassem problemas de saúde ao consumir o produto, sendo alguns casos de forma severa. Por meio da técnica de cromatografia gasosa junto a um espectrômetro de massa, foi descoberto que os materiais contaminantes seriam monoetilenoglicol e dietilenoglicol (MAPA, 2020).

O objetivo do presente artigo é demonstrar técnicas da química analítica como a cromatografia gasosa para determinação de possíveis contaminantes na fabricação de cervejas artesanais, a fim de reduzir o número de incidentes nas indústrias gerando problemas de saúde aos consumidores.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo abordaremos importância da aplicação da análise qualitativa no processo de detecção de contaminantes em cervejas artesanais para o estudo de caso, onde o referencial teórico é composto por 4 tópicos sendo eles: Cromatografia, cromatografia gasosa, preparo de amostra para análise por cromatografia gasosa, processo da cerveja.

2.1 CROMATOLOGRAFIA

A cromatografia é uma técnica muito eficiente de separação na qual, seu primeiro registro se teve aproximadamente 50 D.C. onde Plínio realizou o método utilizando papiros conhecido como (cromatografia em papiro) porém só em 1906 com o famoso botânico Russo Mikhael Semenovitch Tswett com o livro chamado *Chromatographic Adsorption Analysis: Selected Works*, explica a cromatografia sendo derivada do grego “chrom” (cor) e “graphe” (escrever), descreve o processo utilizado para separar os pigmentos de folhas de plantas. Ele adicionou o extrato dessas folhas em éter de petróleo em colunas de vidro contendo carbonato de cálcio em pó. A separação foi observada mediante as diferentes colorações que apareceram na coluna, contudo Tswett explicou que a separação não depende da cor, mas sim da interação das substâncias (BACCHI et al., 2010; OLIVEIRA e SILVA, 2017).

A cromatografia pode ser definida como um método de separação físico-químico de misturas, tanto no estado líquido quanto gasoso, que por sua vez ocorre através da distribuição dos componentes dessa mistura em duas fases, que estão

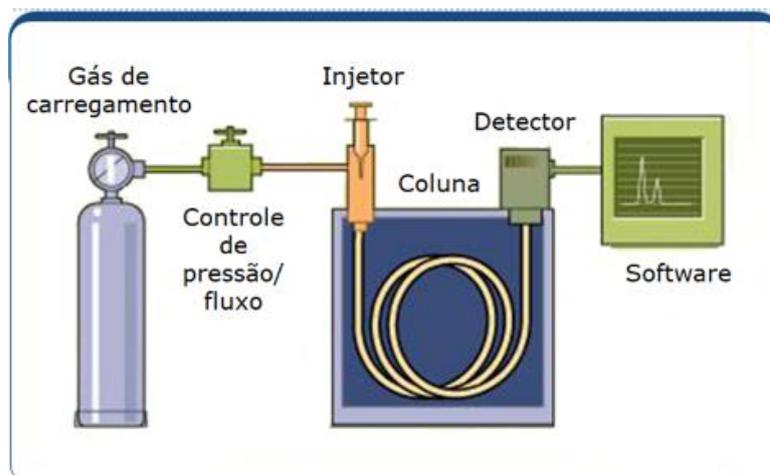
em contato. Uma dessas fases, chamada fase móvel, se move através de outra fase chamada de fase estacionária. Durante essa migração os componentes se distribuem seletivamente entre essas fases, resultando em migrações diferenciais (OLIVEIRA e SILVA, 2017).

Há várias técnicas de cromatografia que são classificadas conforme os produtos envolvidos e as mais diversas fases utilizadas. A mais conhecida é a cromatografia em papel, utilizado em pequenas quantidades na separação e identificação de açúcares, antibióticos hidrossolúveis, aminoácidos, pigmentos e íons metálicos, outro método também conhecido seria a cromatografia gasosa, onde realiza análise em compostos orgânicos principalmente quando se trata de líquidos. (OLIVEIRA e SILVA, 2017). Na cromatografia em camada delgada (CCD) tem-se uma superfície sólida (por exemplo, vidro ou polímero inerte) suportando um sólido ou um líquido aderido a um sólido (FE), e um líquido (FM), que a percorre por capilaridade, arrastando os solutos, numa migração diferencial, por conta da diferença de propriedades dos solutos em relação à (FE). A CCD e a cromatografia em papel (CP) são técnicas cromatográficas planares, pois as suas respectivas fases estacionárias estão alocadas em um plano de superfície, e não em um tubo. Nas cromatografias líquida e gasosa, a fase estacionária está alocada em tubos e as fases móvel são líquidas e gasosas, respectivamente (ARAÚJO e IRIS, 2021).

2.2 CROMATOGRAFIA GASOSA (CG)

Essa técnica se trata da separação dos componentes de uma mistura ou solução por meio da emissividade dos mesmos, onde na mistura temos as fases móvel e estacionária. A amostra a ser analisada é submetida a uma fase estacionária, de material sólido ou líquido e outra fase móvel gasosa. A fase gasosa por sua vez é responsável por retirar da fase estacionária os materiais de menos afinidade até o de maior afinidade, a fim de realizar uma separação dos compostos e determinar a quantidade dos mesmos, sendo assim uma análise qualitativa, esse método pode ser realizada de forma rápida ou demorada, na qual o analito e a afinidade com a fase sólida determinam o tempo do processo e a quantidade determinada (MOTA, VITTA e BUSKO 2014). Abaixo temos a representação em fluxograma e as etapas do funcionamento da cromatografia gasosa, representado na Figura 1.

Figura 1: Fluxograma de Cromatografia Gasosa



Fonte: DCtech (2015)

2.2.1 GÁS DE CARREGAMENTO

Como a fase móvel se trata de um gás inerte onde o mesmo precisa passar pelo sistema para realizar o processo, é necessário que seja armazenado em reservatórios a fim de evitar que contamine o meio ambiente causando problemas de saúde às vezes irreversíveis, é muito comum o gás Hélio para realizar as análises, porém outros gases como Nitrogênio, Hidrogênio e argônio são também frequentemente usados, porém o que determina o uso de cada um seria a, o modelo de detector, o formato da coluna por onde passará o analito, onde o mais usado seria o Hélio e o hidrogênio se forem colunas capilares onde se tem uma alta eficiência em diferentes fluxos de gás programados, já o nitrogênio é comum usá-lo em colunas de empacotamento pois tem uma melhor eficiência em baixo fluxo, além das condições de uso do material em relação ao custo benefício (PEDROSA, 2018).

2.2.2 CONTROLE DE PRESSÃO/FLUXO

Esse equipamento é responsável por manter a vazão do gás de arraste de forma constante onde essa vazão é determinada dependendo do gás que é utilizado e o analito a ser analisado onde sua vazão varia entre 25 até 125 ml de gás por minuto, dependendo do modelo utilizado, por conta desse equipamento que temos leituras de maneira constantes e sem variação, e conforme a necessidade pode ser alterado a vazão durante o processo para obter uma melhor leitura no final (PEDROSA, 2018).

2.2.3 INJETOR

Quando a amostra estiver totalmente diluída e preparada para análise ela é adicionada nos injetores, onde são eles que realizam a inserção do analito no sistema de forma gradativa, esses injetores podem ser automáticos na qual o equipamento determina o quando o analito deve ser injetado, para obter uma melhor leitura sem variação e os injetores manuais na qual uma pessoa realiza o processo com o equipamento em funcionamento respeitando a vazão solicitado de

cada cromatógrafo, em virtude do volume de cada coluna já que a eficiência dela vai variar conforme a quantidade inserida no sistema (EMBRAPA, 2014).

2.2.4 COLUNA

É muito comum encontrarmos colunas com diâmetros e tamanhos diferentes podendo ter mais de 100m de comprimento com diâmetros que podem variar de 1 mm a 5 mm, onde o tamanho irá determinar a precisão da análise e o custo do equipamento para tal análise, algumas colunas são feitas de polietileno glicol (PEG) muito usado para separar compostos em misturas difíceis, mais se degradam facilmente. Colunas feitas a partir do polisiloxanos modificados com arileno não têm muita resistência, porém nelas não ocorre sangramento. As colunas mais usadas são as capilares de sílica fundida, onde em seu interior contém uma fina camada de fase estacionária quimicamente ligada e na sua superfície se encontra poliamida para proteção, sua fase estacionária deve ser estável para suportar temperaturas elevadas por longos períodos de duração, porém é nessa etapa que determina a velocidade da análise, pois quanto maior a temperatura mais rápida o processo porém pode causar danos no sistema, já em baixas temperaturas o processo demora mais, contudo o material tem duração maior podendo ser usado mais vezes (EMBRAPA, 2014).

2.2.5 DETECTORES

Os detectores são de suma importância na etapa de CG, pois são eles que realizam a coleta do analito e os encaminham para um sistema onde ocorre a leitura, nesse processo os analitos chegam em forma de gases em conjuntos diferentes, o detector por sua vez monitora essas etapas que na maioria das vezes ocorre de forma rápida e em poucos segundos, onde temos um sinal transiente que varia durante o processo. Em resumo das propriedades dos detectores podemos considerar como: (1) seletivos ou universais, onde eles podem gerar uma leitura de poucos analitos ou para uma quantidade vasta de analitos contidos na amostra, (2) destrutivos ou não destrutivos, se trata da integridade do analito onde se mantém ou não durante o processo, (3) sensíveis à concentração ou ao fluxo de massa, onde o detector fornece uma informação proporcional à concentração do analito naquela etapa discreta ou à quantidade absoluta de analito, os detectores mais conhecidos e utilizados na Cromatografia gasosa são: o detector de ionização em chama (FID), o detector de condutividade térmica (TCD), o detector de captura de elétrons (ECD) e o espectrômetro de massas (MS). Existem diversos outros modelos de detectores, porém os mais utilizados são o TCD e o MS, para obter um melhor resultado os detectores precisam informar respostas em várias grandezas com exatidão, trabalhar em temperaturas elevadas e serem estáveis para uma ótima leitura (PEDROSO, 2011).

2.2.6 SOFTWARE

Um dos últimos instrumentos utilizado na cromatografia gasosa trata-se dos registradores de sinal, onde são responsáveis por receber o sinal emitido pelos detectores, tabelando os sinais numa planilha relacionando a quantidade do analito por uma faixa de tempo, no qual podemos analisar a quantidade de um determinado material que se encontra na amostra em virtude da vazão do produto, o modelo

deles são analógicos onde utiliza um registrador que informa os valores em uma folha XY ou os mais utilizados os digitais sendo ele integradores (impressoras registradoras digitais) e computadores com software já configurados de acordo com o detector utilizado (PEDROSO, 2011).

2.3 PREPARO DE AMOSTRA PARA ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA

Um fator muito importante se diz a respeito da preparação da amostra para análise por cromatografia gasosa, uma vez que feita de forma inadequada, acaba gerando resultados negativos para a pesquisa. O principal objetivo é isolar o(s) tipo(s) de componente(s) de interesse, dos demais componentes que possam afetar na técnica analítica utilizada, em alguns casos à extração do analito não é necessário para ser avaliado, assim que realizado o isolamento dos compostos de interesse, pode ser necessário à utilização da etapa de limpeza da amostra (clean up). Essa etapa é quase sempre utilizada em análise de amostras ambientais, fluidos biológicos, alimentos e similares, pois, devido a grande quantidade de compostos presentes nestas matrizes, invariavelmente a técnica de extração não será suficiente para gerar um extrato isento de contaminantes (LANÇAS, 2008).

Os métodos mais utilizados para a preparação de uma amostra são a extração líquido-líquido (LLE - *Liquid-Liquid Extraction*) e a extração em fase sólida (SPE - *Solid Phase Extraction*), porém a extração LLE acaba sendo inviável para algumas preparações já que seu alto custo e espaço para manuseio e armazenamento de solventes requer muita mão de obra e gasto sendo também inviável para uma possível automação, muito improvável que uma amostra recém-coletada esteja pronta para ser analisada, pois devido a sua grande quantidade de componentes estranhos no seu meio analito afeta diretamente na velocidade dos resultados e na exatidão e precisão dos dados obtidos o que ocasiona erros nas análises (LANÇAS, 2008).

2.3.1 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO (LLE)

Para a realização desse método, temos duas fases líquidas sendo uma delas aquosa que na maioria dos casos seria a água e outra um solvente orgânico imiscível e de baixa volatilidade, ambas as fases são misturadas junto com o soluto de interesse dentro de um funil de separação, sempre realizando abertura do mesmo para equalizar a pressão. Após, essa mistura é colocada para decantação e separação das misturas através da visualização e abertura da válvula em recipientes diferentes, onde o analito ficará distribuído em ambas as fases para análise, nesse caso a equação ficaria (PASSOS, 2012).

A Equação 1 representa o coeficiente de partição da extração líquido-líquido.

$$D = \frac{C_{so}}{C_{aq}}$$

Equação 1

Onde: D é o coeficiente de partição ou distribuição, (C_{so}) é a concentração do analito no solvente dado por $\mu\text{g L}^{-1}$ e (C_{aq}) é a concentração do analito na fase aquosa dado também por $\mu\text{g L}^{-1}$.

Dependendo de como são colocadas as fases aquosas pode ser realizada três processos diferentes: batelada, contínua ou contracorrente. O método mais utilizado é com o auxílio do funil de separação onde nele a diferença de

concentração e de densidade delimita os materiais sendo mais fácil a extração do analito (PASSOS, 2012). A Figura 2 representa um Funil de separação .

Figura 2: Funil de Separação.

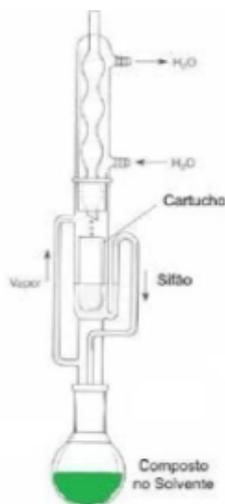


Fonte: Brasil Escola (2023)

2.3.2 EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO (LSE)

Nesse processo de extração ela se baseia na retenção do analitos de interesse por um adsorvente sólido, que por sua vez se trata de um material capaz de gerar certa adesão de partículas presentes em um meio líquido ou gasoso a fim de ser analisado. O material mais conhecido para realizar esse processo é o carvão ativado, podendo ser ela alimentícia, farmacêutica ou industrial, pelo seu baixo custo de mercado e alta aplicabilidade em várias áreas, para realizar a extração "LSE" em um tubo é colocado o adsorvente e uma amostra líquida que atravessa o adsorvente, assim que realizado à passagem do líquido, o restante que ficou retido no tubo é recuperado através de uma pequena quantidade de solvente orgânico. Existem algumas técnicas para esse modelo de extração, sendo elas simples ou muito sofisticadas, algumas delas são: a extração com fluido supercrítico "SFE" e extração acelerada por solvente "ASE", porém a mais utilizada seria a para solventes líquidos é a extração soxhlet "SOX". A Figura 3 representa um extrator soxhlet (LANÇAS, 2008).

Figura 3: Extrator Soxhlet



Fonte: UFJF (2016)

2.3.3 DERIVATIZAÇÃO

Para que ocorra uma cromatografia Gasosa com resultados concretos é importante que o material seja volátil o suficiente e também tenha uma temperatura estável. Há casos de substâncias com uma massa molar muito elevada e também tendo grupos polares fortes onde nesses casos é importante que ocorra o processo de derivatização ou em alguns métodos deve ser colocada uma coluna cromatográfica com uma fase estacionária específica, o que leva um elevado custo na preparação da amostra ou na coluna específica para atender a demanda do mesmo, já que a derivatização em alguns casos acaba não sendo utilizada (LOPES, 2011).

O processo de derivatização se dá pela mudança dos compostos a serem analisados onde eles têm uma melhor propriedade para a cromatografia gasosa, já que muitos desses compostos contêm em suas ligações moleculares grupos como –COOH, -OH, -NH, -SH, onde esses compostos têm a propriedade de formar pontes de Hidrogênio, na qual acarreta em uma fraca volatilidade, insuficiente estabilidade térmica ou levando uma reação com o os compostos na fase estacionária, causando assim uma absorção e detecção pouco precisa já que acabariam ficando presas dentro dos sistemas, gerando perda de material amostral e equipamentos danificados (LOPES, 2011).

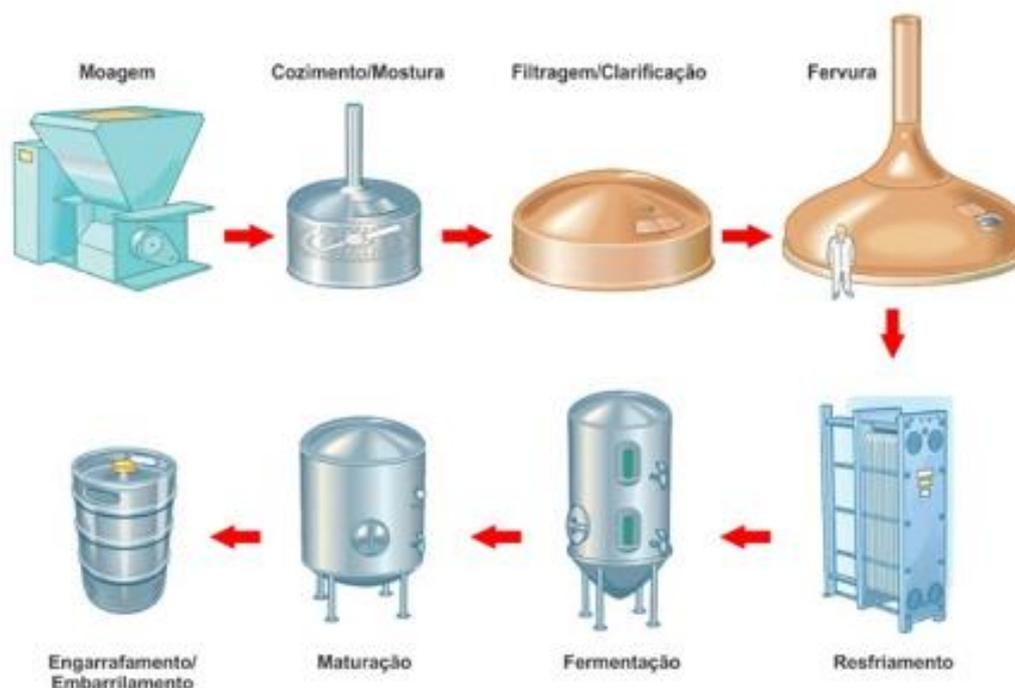
A Equação 2 representa genericamente de uma reação de sililação, onde o reagente sililante reage com o composto com hidrogênio ativo gerando um composto sililato com um hidrogênio e o grupo final do reagente.



2.4 PROCESSOS DA CERVEJA

Como veremos um estudo de caso sobre cervejas artesanais abaixo temos um fluxograma de como funciona o processo da fabricação da cerveja onde a maioria das cervejarias utilizam o mesmo processo de produção como informado no fluxograma abaixo na Figura 4.

Figura 4: Fluxograma de produção de cervejas artesanais



Fonte: núcleo do conhecimento

MOAGEM: Nesta etapa o malte principal produto do processo da produção da cerveja é moído até se obter uma consistência de farinha grossa com o objetivo de aumentar a área de contato expondo o endosperma contido dentro do grão (ALVES e SANTOS, 2021).

COZIMENTO/MOSTURA: após a moagem o grão recebe a adição de água em uma temperatura controlada que varia entre 60 °C e 65 °C, é nessa etapa que o amido é convertido em açúcares fermentescíveis da ativação de enzimas, Alfa e Beta amilase principalmente, é importante que a temperatura nesta etapa se mantenha constante e ideal, o tempo, grau de acidez, concentração e a qualidade do malte, pois esses aspectos vão definir uma cerveja com sabor homogêneo e de excelente qualidade (SEABRA ROSA,2014).

FILTRAGEM/CLARIFICAÇÃO: Realizado o cozimento o material passa-se pela etapa de filtração, onde nessa etapa garante a resistência da bebida em diversas condições de temperatura, gerando maior durabilidade do produto após o envase. Nessa etapa o mosto é filtrado onde se separa as a maior parte dos sólidos em suspensão formando um líquido mais límpido para a fermentação e sem

quaisquer resíduos sejam eles orgânicos ou inorgânicos. O mosto filtrado pode ser utilizado para alimentação do gado ou em forma de fertilizante sólido (BREANCINI, 2018).

FERVURA: Nesse processo o mosto é colocado em fervura por tempo entre 60-90 min há uma temperatura acima de 100 °C, junto a isso se adiciona um lúpulo em pellet variando a concentração entre 0,4 e 1,4 g/L com o volume inicial, esse processo realiza a inativação de enzimas, esterilização do mosto, coagulação proteica, entre outros, nessa etapa a cerveja seria “esterilizada” no foco de reduzir partículas microbiológicas que podem causar variação no sabor da cerveja (SEABRA ROSA,2014) .

RESFRIAMENTO: O produto é resfriado a uma temperatura de 8 °C a 9 °C, na qual será crucial para receber a leveduras para a fermentação, como o processo de fermentação não é possível ocorrer em temperaturas elevadas é realizado essa etapa (ALVES e SANTOS,2021).

FERMENTAÇÃO: Nessa etapa se adiciona as leveduras responsáveis pela fermentação onde elas convertem o açúcar em álcool e dióxido de carbono, essa é etapa a cerveja fica armazenada por pelo menos 7 dias a fim de realizar toda a fermentação (ALVES e SANTOS,2021).

MATURAÇÃO: Realizado a fermentação é realizado novamente o processo de filtração, com o objetivo de remover quaisquer resíduos sólidos que possam gerar alteração do PH, sabor ou odor, e assim serem encaminhados para o armazenamento (ALVES e SANTOS,2021).

ENGARRAFAMENTO: Por fim a cerveja é envasada em recipientes conforme a necessidade, rotuladas, lacradas e pasteurizadas a fim de remover quaisquer bactérias patogênicas e estabilizar a atividade enzimática, visando um produto mais duradouro e sem contaminantes (ALVES e SANTOS,2021).

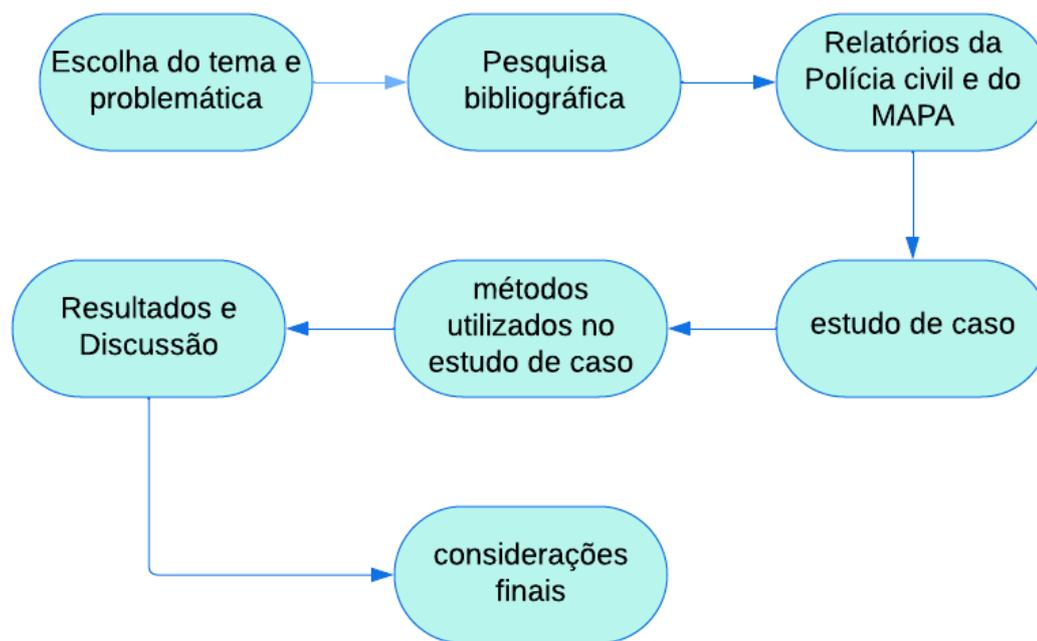
3 METODOLOGIA

Para a realização e elaboração desse artigo, foi pensado na problemática de haver no mercado alimentício que possivelmente estejam contaminados com compostos químicos. Se tratando principalmente de indústrias onde há um processo de produção na qual o alimento acabe entrando em contato seja ele direto ou indireto com estas substâncias químicas que estão presentes na etapa de produção, seria necessária realizar uma análise qualitativa através de um processo Cromatográfico e assim verificar se os alimentos estão devidamente isento de contaminantes ou se há alguma presença de substâncias nocivas à saúde humana nestes produtos.

Neste artigo, usou-se artigos extraídos do google acadêmico, scielo, além de livros, sites noticiários datados do período de 2008 a 2023, juntamente com relatórios exclusivos da polícia civil e do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), utilizados na investigação do estudo de caso datados do período de 2020 a 2023.

Abaixo temos a representação do fluxograma na Figura 5, utilizado como metodologia deste trabalho.

Figura 5: Fluxograma da Metodologia Utilizada no Trabalho



Fonte: do autor (2023)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESTUDO DE CASO: CERVEJARIA BACKER

Uma pesquisa suspeita foi levantada em relação ao consumo de certas bebidas artesanais, localizado do Sudeste do país em belo horizonte, a fabricante de cerveja Backer, foi alvo de investigação por conter possíveis contaminantes e produtos tóxicos presentes em sua bebida, a Suspeita é que o consumo dessas cervejas esteja relacionado a casos da chamada "síndrome nefroneural", ocasionado em vários pacientes onde relataram o consumo deste produto. Nesse caso veremos qual a importância e a aplicabilidade da cromatografia a gás para descoberta desse material presente na substância e como esse método seria o mais indicado (G1 GLOBO,2020).

4.2 APLICAÇÃO DO MONOETILENOGLICOL E DIETILENOGLICOL

A utilização dos glicóis no processo de produção de cerveja é de suma importância, pois são eles os responsáveis por realizar a troca de calor da cerveja principalmente quando se trata da etapa do resfriamento do mosto, por se tratar de

um fluido refrigerante com um ponto de fusão próximo a $-10,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ se tratando do DEG e $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ do MEG são usados como fluido anticongelantes para o processo de resfriamento. Por se tratar de um líquido incolor e inodoro, ao se misturar com a água forma um novo composto onde é capaz de diminuir o ponto de fusão e aumentar o ponto de ebulição além de se manter em forma líquida o que facilita na dispersão e alimentação do sistema de tubulação serpenteada, nesses casos conseguimos congelar produtos sem que o sistema de resfriamento acabe congelando da mesma maneira, causando problemas às vezes irreversíveis (ALVES e SANTOS,2021).

4.3 CONTAMINAÇÃO E COMPLICAÇÕES

Em relação ao estudo de caso, foi realizada uma investigação em uma fabricante de cervejas artesanais localizada na capital de Belo Horizonte, onde durante o processo de fabricação da cerveja, foi encontrado a presença de resíduo de MEG e DEG em sua bebida, esse composto por mais que seja utilizado no processo de resfriamento não pode ser consumido pois a ingestão deste composto pode gerar sérias complicações como insuficiência renal, náuseas, vômitos e até mesmo convulsões, em alguns casos se ingeridos em grande quantidade pode levar a óbito.(EVANGELISTA,2022).

4.4 VAZAMENTO DE MEG E DEG

De acordo com informações publicadas no site G1, a polícia civil realizou investigações na fábrica onde publicou em seu relatório que ocorreu um vazamento por falta de manutenção preventiva dos equipamentos. Foi localizada no tanque 10, onde ocorre o processo de resfriamento do mosto, uma abertura de 1,5 milímetros ocasionados por uma solda de má qualidade, para entender como ocorreu essa contaminação ocorreu a polícia utilizou uma substância traçante semelhante a um corante, na bomba responsável por distribuir o fluido refrigerante, onde o fluido entra no tanque por essa ruptura constando um vazamento, após isso conseguiram localizar essa falha na parede do tanque quando o esvaziaram por completo e entraram no tanque para análise visual e assim constatar esse vazamento(G1 GLOBO,2020).

4.5 MÉTODOS UTILIZADOS

De acordo com o site Guia da Cerveja, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), alegou que cerca de 41 lotes da cerveja produzida pela Backer, encontraram resíduos de MEG e DEG. Para realizar análise das substâncias e identificar a presença desses compostos, foi necessário realizar uma análise qualitativa através da cromatografia Gasosa, junto a uma análise quantitativa na qual foi acoplado um espectrofotômetro de massa, esse processo é o mais indicado por se tratar de substâncias tanto semivoláteis como também com ponto de ebulição abaixo dos $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, ideal para leitura de cromatógrafos a gás pois não podem exceder esse limite de temperatura (GUIA DA CERVEJA, 2020).

Estudos realizados mostram que o gás de arraste mais utilizado para realizar uma cromatografia gasosa, seria o gás Hidrogênio por conta da sua velocidade de dissipação na coluna sendo mais rápido a leitura, porém por conta de ser um gás muito reativo e podendo causar variação da leitura, possivelmente o gás mais

indicado para realizar o processo de arraste do MEG e DEG seria o gás Hélio, por ser um produto não inflamável e não reativo onde não teria variação de material no leitor seja um Espectrofotômetro de massa ou outro modelo de software de leitura.

Como mostrado na Figura 6, temos uma dimensão do nível de detecção das substâncias nos processos analíticos quantitativo e qualitativo das quais respectivamente se trata do Espectrofotômetro de massa e a Cromatografia Gasosa. Foi utilizado mais 600 amostras de diferentes lotes para a fim de ser possível identificação das substâncias presentes e determinar quais lotes houve a contaminação. Vemos que a detecção qualitativa se mostrou mais eficiente que a quantitativa (MAPA, 2020).

Figura 6: Tabela dos Resultados Obtidos entre Análise Quantitativa e Qualitativa

| Abordagem analítica | Metodologia | Amostras analisadas | |
|-------------------------------------|---|--|-----------|
| | | MEG | DEG |
| QUALITATIVA (identificação): | PRESENTE | 19 | 61 |
| | Presente, em nível traço: detecção de sinal analítico com relação sinal/ruído determinada entre três e dez; em nível intermediário: detecção de sinal/ruído acima de dez e abaixo de cinquenta; em nível alto: relação sinal/ruído acima ou igual a cinquenta e/ou quando o preparo da amostra houver incluído alguma diluição além daquela prevista no procedimento analítico adotado. | Ausente: situação determinada pela ausência de sinal analítico dos compostos analisados ou quando houver detecção de sinal cuja relação sinal/ruído seja igual ou inferior a três. | |
| QUANTITATIVA (determinação): | NÃO DETECTADO | 2 | 41 |
| | DETECTADO | 17 | 20 |
| | LD (limite de detecção) mg/L | 10,0 | 5,0 |
| | LQ (limite de quantificação) mg/L | 15,0 | 15,0 |

Fonte: Mapa Relatório Cervejaria Backer (2020)

Podemos perceber que a realização de uma leitura cromatográfica de ótima qualidade se dá por vários fatores, sendo uma delas uma amostra totalmente preparada e pronta para ser inserida no sistema sem que a mesma acabe gerando problemas na dispersão interna da coluna onde o material inserido cause alguma reação indesejada ou não atenda aos requisitos para uma ótima leitura, para isso pode ser realizado uma extração ou derivatização da mesma. Outro fator que determina são os modelos de gases utilizados onde o gás de arraste necessita ser inerte com a coluna, fase estacionária e com a substância inserida, um gás ideal para leitura determinará a sua eficiência de separação leitura e agilidade do processo, já que se trata de um equipamento que realiza o processo de forma lenta. Por fim, os equipamentos do cromatógrafo em si, na qual podem definir uma melhor precisão dos resultados, onde temos diversos tipos de colunas leitores e indicadores que variam conforme a necessidade de cada operação.

Outro fator importante se dá pela precisão em descobrir possíveis contaminantes presentes nas substâncias, enquanto de um lado no espectrofotômetro de massa temos apenas um complemento da quantidade contida na amostra com variações de quantidade e de maneira geral não identificado de forma precisa quais corpos amostrais contém o composto, por outro temos no cromatógrafo a gás com uma precisão mais assertivas em determinar quais amostras poderia conter a determinada substância ou não, nesses casos o equipamento mais preciso para se definir se há ou não um determinado composto na matéria prima, seja ele prejudicial à saúde ou não, seria através da cromatografia gasosa.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante disso, o uso de um cromatógrafo a gás para descobertas de contaminantes presentes em produtos alimentícios, sejam eles para o consumo humano ou animal, se tornaram de suma importância, onde percebemos que sua utilização já vem de muitos anos atrás, onde esses casos ocorria de forma frequente e algumas vezes propositais. Desde então esse método começou a ser mais utilizado nos dias atuais onde hoje podemos ter mais segurança ao ingerir qualquer alimento, sabendo que em alguns casos ocorreu essa fiscalização antes de chegar o produto até nós, podendo assim evitar sérios danos que poderiam causar a saúde, onde em alguns casos não há como reverter. Porém esse método ainda não é aplicado em todas as indústrias alimentícias, por se tratar de um processo um pouco "demorado" que muitas das vezes acarreta no tempo de resposta da análise e assim atrasando a produção e distribuição do material ao cliente. Como visto no estudo de caso, a leitura cromatográfica realizada, mostrou ser eficaz na detecção de uma cerveja artesanal contaminada com substâncias nocivas à saúde e assim comprovar que utilizando em uma análise qualitativa, pode ser o melhor método obter resultados precisos na detecção de contaminantes e assim evitar que os alimentos e bebidas cheguem às prateleiras dos supermercados com alguma substância indevida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de expressar meu maior agradecimento a Deus, por ter me dado força, ânimo e persistência ao decorrer dessa longa jornada, Aos meus pais que sempre me apoiaram, amparam e incentivaram a nunca desistir, aos professores em especial a minha professora orientadora Juliana de Oliveira que me auxiliou na preparação do meu trabalho de conclusão de curso, minha Coordenadora Dilarimar Maria Costa que me acompanhou ao longo da minha jornada acadêmica me mostrando e auxiliando como estar realizando as atividades, cursos, palestras e carreira, e um agradecimento a todos os colegas de sala que estiveram presentes comigo compartilhando ótimos momentos laboratoriais e didáticos sou eternamente grato a todos por terem confiança em mim.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, JOSE DE OLIVEIRA, T. et al. **APLICAÇÕES DE TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS NA TOXICOLOGIA E OUTRAS ÁREAS DA MEDICINA VETERINÁRIA.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.eventosufrpe.com.br/2013/cd/resumos/R0386-2.pdf>>.

ALVES, M.; SANTOS, D. **UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA CAMPUS DIADEMA.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://repositorio.unifesp.br/bitstream/handle/11600/61451/TCC%20%20Moab%20Alves%20Final.pdf?sequence=6&isAllowed=y>>. Acesso em: 8 nov. 2023.

ARAÚJO, HIRAM; IRIS, ADEMÁRIO. **E-book - Análise Instrumental - Uma Abordagem Prática.** Grupo GEN, 2021. E-book. ISBN 9788521637486. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521637486/>. Acesso em: 27 nov. 2023.

BACCHI EM, OLIVEIRA F., AKISUE G., RITTO JLA. **Fundamentos de cromatografia aplicada a fitoterápicos.** [Internet]. São Paulo: Atheneu, 2010. Disponível em: <https://plataforma.bvirtual.com.br>. Acesso em 27 nov 2023.

Backer: Contaminação de cervejas poderia ter sido evitada com manutenção, diz Polícia Civil. Disponível em: <<https://g1.globo.com/mg/minas-gerais/noticia/2020/06/15/backer-contaminacao-de-cervejas-poderia-ter-sido-evitada-com-manutencao-diz-policia-civil.ghtml>>. Acesso em: 16 nov. 2023.

BYNUM, W.; DE FLÁVIA, T.; MAIOR, S. **História da medicina.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://lpm-editores.com.br/livros/Imagens/historia_da_medicina.pdf>. Acesso em: 5 fev. 2023.

CALDAS, S. S. et al. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1604–1617, set. 2011.

DCtech - Entendendo o sistema de um Cromatógrafo Gasoso (CG) -. Disponível em: <<https://www.dctech.com.br/entendendo-um-sistema-de-cromatografia-gasosa-cg/>>.

OLIVEIRA, A. G. DE; SILVA, C. F. Cromatografia em papel: reflexão sobre uma atividade experimental para discussão do conceito de polaridade. **Química Nova na Escola**, v. 39, n. 2, 2017.

EVANGELISTA, Luísa, A. et al. **Artigo de Revisão Integrativa INTOXICAÇÃO POR DIETILENOGLICOL: Principais riscos e patologias relacionadas à intoxicação por dietilenoglicol. INTOXICAÇÃO POR DIETILENO GLICOL: Principais riscos e patologias relacionadas à intoxicação por dietilenoglicol.** Disponível em: <https://repositorio.animaeducacao.com.br/bitstream/ANIMA/31497/1/INTOXICA%C3%87%C3%83O%20POR%20DIETILENOGLICOL.%20Principais%20riscos%20e%20patologias%20relacionadas%20%C3%A0%20intoxica%C3%A7%C3%A3o%20pelo%20Dietilenoglicol%20FINAL.pdf>>. Acesso em: 12 nov. 2023.

FERREIRA, A. G. QUÍMICA FORENSE E TÉCNICAS UTILIZADAS EM RESOLUÇÕES DE CRIMES. **ACTA DE CIÊNCIAS E SAÚDE**, v. 2, n. 1, p. 1–13, 2016.

Frases de Hipócrates: As melhores só no Frases Famosas.com.br. Disponível em: <<https://www.frasesfamosas.com.br/frases-de/ippocrate-di-coo/>>. Acesso em: 8 nov. 2023.

GUIADACERVEJA. **Mapa identifica mais 10 lotes contaminados e rebate laudo da UFMG.** Disponível em: <<https://guiadacervejabr.com/caso-backer-mais-10-lotes/>>.

LABORATÓRIO DE FUNDAMENTOS DE QUÍMICA AULA N° 06 Método para Separação de Misturas Extração Contínua Sólido-Líquido. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www2.ufjf.br/quimica/files/2018/03/Aula-6-Extra%C3%A7%C3%A3o-Cont%C3%adua-S%C3%B3lido-L%C3%adquido-4.pdf>>.

LANÇAS, F. M. “**Avanços Recentes e Tendências Futuras das Técnicas de Separação: uma visão pessoal**”. *Scientia Chromatographica* vol. 0 número 0, pág. 17-44 (2008).

LOPES DA LUZ, E.; PORTO ALEGRE, **UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL INSTITUTO DE QUÍMICA ESTUDO E DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA REAÇÃO DE SILILAÇÃO UTILIZADA NA ANÁLISE MULTIRRESÍDUO DE ANTI-INFLAMATÓRIOS NÃO-ESTEROIDES EM MATRIZES AQUOSAS AMBIENTAIS POR CROMATOGRAFIA A GÁS ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/32777/000786995.pdf>>. Acesso em: 7 nov. 2023.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO SECRETARIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://static.poder360.com.br/2020/08/mapa-relatorio-cervejariabacker.pdf>>. Acesso em: 16 nov. 2023.

Moodle USP: e-Disciplinas. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/7067267/mod_resource/content/1/Te%CC%81cnicas%20de%20Preparo%20de%20Amostras.pdf>. Acesso em: 7 nov. 2023.

MOTA, L.; DI VITTA, P.; BUSKO. **QUÍMICA FORENSE: UTILIZANDO MÉTODOS ANALÍTICOS EM FAVOR DO PODER JUDICIÁRIO.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://oswaldocruz.br/revista_academica/content/pdf/Leandro%20MOTA.pdf>.

Passo a Passo para o Uso do Cromatógrafo Gasoso Modelo GC-CP3800 Varian para Análises de Gases de Efeito Estufa (GEEs). [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/102593/1/DOC-403.pdf>>.

PASSOS, Elisângela de Andrade **PREPARO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE INSTRUMENTAL META.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://cesad.ufs.br/ORBI/public/uploadCatalogo/18032116022012Metodos_Instrumentais_de_Analis_e_-_Aula_10.pdf>. Acesso em: 7 nov. 2023.

PEDROSA, Flávia de Carvalho, **UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO Cromatografia Gasosa aplicada em Estudos de Metabolômica.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://www.monografias.ufop.br/bitstream/35400000/725/6/MONOGRAFIA_CromatografiaGasosaAplicada.pdf>.

PEDROSO, M. P. **Detecção em cromatografia gasosa rápida e cromatografia gasosa bidimensional abrangente.** *Scientia Chromatographica*, v. 3, n. 2, p. 145–154, 2011.

PÓVOAS, M. DOS S. Análise de desperdícios: um estudo de caso em uma empresa de cervejas artesanais. **Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento**, v. 14, n. 05, p. 26–45, 25 maio 2021.

ROSA, Matheus Henrique Seabra, **UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/monografias/2014/MEQ14069.pdf>>. Acesso em: 7 nov. 2023.

Separação de misturas com funil de bromo. Disponível em: <<https://brasilescola.uol.com.br/quimica/separacao-misturas-com-funil-bromo.htm>>.