

Verificação dos métodos de detecção do 2,4,6 Tricloroanisol (TCA): uma revisão integrativa

Os vinhos são bebidas alcóolicas populares na sociedade, tendo sabores característicos oriundos da terra ao qual a fruta foi cultivada, portanto tendo alto poder comercial, com ênfase na popularidade de exportações. A comercialização de vinhos, exige vedação adequada, para constância na qualidade do produto e a não contaminação das bebidas. Comumente, utiliza-se de rolhas de cortiça para a realização da vedação da bebida, contudo, determina-se a possibilidade de contaminação da rolha por parte do 2,4,6 - Tricloroanisol (TCA), composto responsável por minimizar aspectos sensoriais da bebida. Para a qualidade de vinícolas se faz necessário identificar de maneira com precisão a presença desse composto. O estudo em questão é uma revisão integrativa que propõe, avaliar os principais métodos utilizados para identificar TCA em rolhas de cortiça, pontuando os diferentes limites de detecção e quantificação de tais compostos. Fez-se possível avaliar 12 diferentes estudos, que aplicaram diferentes métodos, sendo eles, a cromatografia gasosa por detecção de elétrons e voltametria cíclica. A partir da análise, se fez possível evidenciar a viabilidade de aplicação do método de cromatografia gasosa com uso do detector de elétrons, contudo, sendo necessário adequar o preparo do analito a fim de obter melhores resultados, enquanto para o método de voltametria cíclica se faz necessário reduzir o tempo de identificação para atingir resultados com melhor aspecto de produção em indústrias.

Palavras-chave: TCA; Rolhas de cortiça; Cromatografia gasosa; Vinhos.

Verification of detection methods for 2,4,6 Trichloroanisole (TCA): an integrative review

Wines are popular alcoholic beverages in society, having characteristic flavors from the land where the fruit was grown, therefore having high commercial power, with an emphasis on the popularity of exports. The commercialization of wines requires adequate sealing, for consistency in product quality and non-contamination of beverages. Commonly, cork stoppers are used to seal the drink, however, the possibility of contamination of the stopper by 2,4,6 - Trichloroanisole (TCA), a compound responsible for minimizing the sensory aspects of the drink, is determined. For the quality of wineries, it is necessary to accurately identify the presence of this compound. The study in question is an integrative review that proposes to evaluate the main methods used to identify TCA in cork stoppers, scoring the different limits of detection and quantification of such compounds. It was possible to evaluate 12 different studies, which applied different methods, namely, gas chromatography by electron detection and cyclic voltammetry. From the analysis, it was possible to show the viability of applying the gas chromatography method using the electron detector, however, it is necessary to adapt the preparation of the analyte in order to obtain better results, while for the cyclic voltammetry method it is done necessary to reduce the identification time to achieve results with a better production aspect in industries.


Keywords: TCA; Corks; Gas chromatography; Wines.

Topic: **Engenharia Química**

Received: **10/06/2022**

Approved: **25/09/2022**

Reviewed anonymously in the process of blind peer.

Maria Clara da Silva Nogueira 
Centro Universitário Vale do Ipojuca, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/7861454301272628>
<https://orcid.org/0000-0002-0277-0557>
mariaclara_nogueira@hotmail.com

Marcélio Alves Teotônio 
Centro Universitário UniFavip, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/8886909660266246>
<https://orcid.org/0000-0001-5306-3548>
marcelio.qi2011@hotmail.com



DOI: 10.6008/CBPC2318-3055.2022.002.0003

Referencing this:

NOGUEIRA, M. C. S.; TEOTÔNIO, M. A.. Verificação dos métodos de detecção do 2,4,6 Tricloroanisol (TCA): uma revisão integrativa.

Engineering Sciences, v.10, n.2, p.20-30, 2022. DOI:

<http://doi.org/10.6008/CBPC2318-3055.2022.002.0003>

INTRODUÇÃO

O vinho é uma bebida alcoólica a base de uva, popular desde a estruturação da sociedade, considerando os aspectos culturais e sociais (PENNA et al., 2004). Tendo em vista que a matéria-prima principal para produção de vinho é a uva, enfatiza-se a necessidade da qualidade do fruto, e, portanto, os aspectos de cultivos e tratamento pós-colheita. No Brasil, o vinho tornou-se popular com a chegada dos portugueses, ao qual com adequações e prospecção de conhecimentos à cerca dos processos de fermentação, ocasionou melhoria contínua na qualidade da bebida em questão.

Segundo Dias (2019), com a necessidade de exportação de vinhos e a competitividade do mercado, assim como, tornar os produtos mais atrativos e com constância na qualidade dos produtos, determinou-se a otimização e ajustes nas embalagens ao qual os vinhos eram comercializados, investindo no engarrafamento e vedação do produto, utilizando rolhas. A rolha tem como principal função, a transmissão gradativa de oxigênio ao vinho e contaminação de caráter microbiológico. Dentre os diferentes tipos de materiais que constituem as rolhas, tem-se como mais popular a cortiça, oriunda do sobreiro (SILVA et al., 2009). A cortiça é caracterizada pela sua formação através de células formadas por suberinas responsáveis pela impermeabilidade e elasticidade da rolha.

Com a expansão do setor agrícola, surgiu a necessidade de utilizar defensivos à cerca de pragas e doenças para os cultivos, sendo algum desses saneantes composto por pentaclorofenol (PCP), 2,4,6-triclorofenol (TCP) e 2,3,4,6-tetraclorofenol (TeCP), considerando a não-utilização atual desse micropoluidores, eles se acumularam em cadeia no solo, estando presente portanto, em diferentes tipos de biotas do solo (SIMPSON; SEFTON, 2007). Em suma, considerado percentual de contaminação dos vinhos por parte de compostos, é resultante do 2,4,6 – Tricloroanisol (TCA) presente nas rolhas de cortiça, onde nos estudos de Hervé et al. (2004), determina o TCA como sendo responsável entre 70% e 80% das contaminações. O contato direto da rolha de cortiça contaminada ao vinho ou o contato da rolha de cortiça contaminada no espaço entre o gargalo o vinho (ALVES, 2010). Embora surja em baixas concentrações, esse tipo de contaminação, resulta em modificações sensoriais ao produto.

A nível de controle de qualidade do produto, se faz necessário identificar o prospecto de modificações sensoriais, portanto, o TCA, desse modo, o trabalho em questão propões através de uma revisão integrativa, demonstrar os principais métodos para análise, assim como realizar o comparativo entre os métodos, determinando os limites de detecção e quantificação, destacando o método de preparação dos analitos. Os métodos em análise foram: cromatografia gasosa com detecção por captura eletrônica e voltametria cíclica.

DISCUSSÃO TEÓRICA

Partindo da necessidade de embasamento teórico, pontua-se o tópico de vedação em vinhos, em seguida, determinação os aspectos químicos e como age o 2,4,6-tricloroanisol. Em sequência, define-se os processos de cromatografia gasosa e cromatografia gasosa por captura eletrônica, tal como, voltametria.

Vedação em vinhos

Para Nunes (2013), de acordo com o aumento de demanda de vinhos, e conseqüentemente otimização da comercialização, se fez necessário adequar os processos de produção, recipiente e vedação de tais bebidas, considerando os aspectos de qualidade, higiene e segurança ao consumidor. No Brasil, para produção e comercialização de vinhos, deve-se seguir a lei 10.970 de 2004, considerando as características físicas e químicas do produto. Os vinhos, são armazenados em garrafas de vidros com o uso de um objeto de vedação, as rolhas. As rolhas de cortiça são comumente utilizadas, por suas características de alta vida útil e elasticidade. Partindo da necessidade de controlar o contato do oxigênio com o vinho, reduzindo a possibilidade de oxidação do produto, enfatiza-se a necessidade da vedação. A oxidação nos vinhos, ocasiona modificações no aroma e sabor do produto, impactando negativamente nos aspectos de qualidade do produto. A Figura 01 representa a reação de oxidação do vinho.

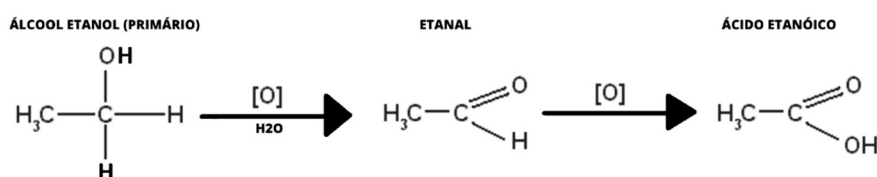


Figura 01: Reação de oxidação do vinho.

A reação de oxidação do vinho ocorre quando o vinho está em contato em excesso com o vinho, portanto o etanol, álcool presente no vinho, reagente com as moléculas do ar, tornando-se o ácido acético ou etanoico, ácido característico de vinagres (DIAS, 2016).

Além da perspectiva de minimização da possibilidade de oxidação da bebida alcoólica em estudo, Moreira (2011) destaca que se tem a verificação de não ocorrer contaminação do vinho, nem por fatores externos, assim como, com a própria rolha de cortiça, considerando a presença de TCA.

2,4,6: Tricloroanisol em rolhas de cortiça

No estudo de Simpson et al. (2007), é indicado que a formação do TCA nas rolhas oriundas do sobreiro parte de diferentes fontes, contudo, destaca-se o fenol e cloro presente em diferentes saneantes presentes em distintos processos. A produção do TCA nos sobreiros pode ocorrer através dos processos de ebulição e absorção. As principais origens do TCA são indicadas na Figura 02.

Na pesquisa de Guimarães (2015) é destacado que o mecanismo mais indicado para compreender a biometilação do 2,4,6 – Tricloroanisol é a O-metilação dos clorofenóis. O composto TCA é um composto com capacidade de acumulação, considerando a estabilidade de sua estrutura orgânica, podendo, como indicado na Figura 02, origina-se de diferentes processos. Verifica-se também, a elevada capacidade de ser absorvido, tendo em vista, a alta capacidade de volatilidade (CAPONE et al., 2002).

Tendo em vista a capacidade de modificação de características sensoriais do vinho, estabeleceu-se diferentes técnicas de caráter preventivo e corretivo do TCA em cortiças.



Figura 02: Diferentes origens que podem ocasionar TCA em cortiças.

Cromatografia gasosa

Na química analítica, um dos principais métodos de análise é a cromatografia, método qualitativo, quantitativo e de separação (NASCIMENTO et al., 2018). O método da cromatografia é baseado na separação física, composta de uma fase estacionária e uma fase móvel, a segunda fase citada, é indicada como uma fase contínua. Para Dias (2016), a fase estacionária é caracterizada por ser realizada por líquido ou sólido, enquanto a fase móvel ocorre com líquido, gás e fluido supercrítico. A cromatografia pode ocorrer através da técnica planar ou em colunas, podendo a cromatografia em coluna podendo ter a fase móvel, gasosa, líquida ou fluido supercrítico.

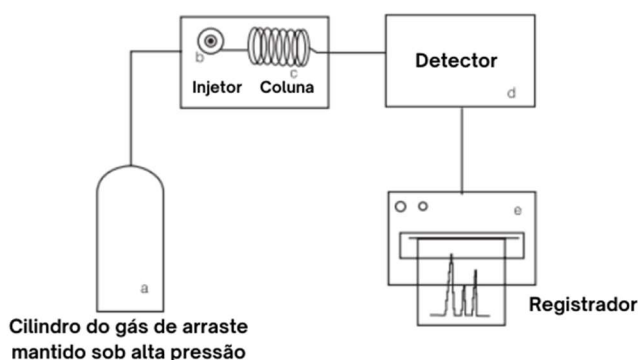


Figura 03: Componentes característicos da análise de cromatografia gasosa. **Fonte:** Adaptado de Degani et al. (1988).

A cromatografia gasosa é um dos principais métodos para identificar e quantificar substâncias voláteis com elevada complexidade, oriundas de compostos em baixa concentração. Caracteriza-se por sua fase móvel ser gasosa e a fase estacionária é um sólido ou líquido (PINHO et al., 2009). Uma das principais classificação da cromatografia gasosa dá-se em relação ao tipo de coluna, podendo ser cromatografia gasosa (CG) ou cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR), logo a CGAR se tem maior comprimento e menor

diâmetro da coluna, a fase líquida atingido as paredes capilares da coluna, tem-se melhores resultados. O sistema simples do método de análise da cromatografia gasosa é indicado na Figura 03.

Se faz necessário preparar as amostras para testes, com cuidado, para que não ocorra interferências de outras substâncias, contudo, esse tipo de análise é realizado em um curto tempo, comparado com outros métodos. O gás presente no cilindro, é inerte, portanto, não reagindo com outras substâncias em condições normais de temperatura e pressão. O composto presente na coluna é arrastado pelo gás inerte até o detector, os compostos que não se tem afinidade química na fase estacionária são eluidos primeiro (FISCHER, 2006).

Os detectores têm a função de identificar e quantificar os compostos em análise. Segundo Veiga JR et al. (1997), há diferentes detectores, podem ser do tipo, ionização em chamas, por condutividade térmica, captura de elétrons e espectrometria de massa. A escolha do detector adequado, parte do analito em análise, de modo a verificar a interação química entre o detector e o analito.

Cromatografia gasosa por captura eletrônica

A escolha do detector na análise por cromatografia gasosa, indica o grau de sensibilidade que o composto em análise tem com o detector. O detector por captura eletrônica (ECD) tem elevada sensibilidade a composto de haletos orgânicos, sendo assim, indicado principalmente para compostos oriundos de biocidas (SIMÃO, 2010).

Para Kurz et al. (2007), o ECD capta os elétrons das amostras, sendo os elétrons resultante do processo de ionização do gás. Com a passagem do gás de arraste, frequentemente o nitrogênio, pelo detector de elétrons, a lâmina associada a uma fonte de caráter radioativo é responsável por ionizar o composto, resultando em elétrons, a carga negativa por diferença de potencial é atraída para o anodo, gerando uma corrente elétrica. Tem-se como característica principal, o baixo custo e alta resolução para o processo de cromatografia gasosa por ECD.

Voltametria

A voltametria é uma técnica eletroquímica em que se aplica um dado potencial elétrico em um eletrodo de estudo, em seguida, analisa-se a corrente elétrica primária (SOUZA et al., 2004). Esse método é capaz de quantificar e determinar a ação do potencial e corrente elétrica de um composto químico em um dado tempo. Os resultados atingidos nessa técnica são dados através de gráficos de corrente e potencial. O equipamento dá-se utilizando um eletrodo auxiliar, de trabalho e de referência. A determinação das curvas nesse método é denominada voltamogramas. A voltametria cíclica utiliza-se de ondas triangular, com o processo de identificação em dois sentidos, atingindo pontos máximos e mínimos para ânodos e cátodos.

METODOLOGIA

O trabalho em questão, trata-se de uma revisão integrativa, definida por Ercole et al. (2014), como um tipo estudo de caráter criterioso, que correlaciona resultados de distintas pesquisas com ela problemática

contudo com abordagens diferentes, de maneira organizada. Os tipos de trabalhos considerados para estruturar uma revisão integrativa podem ser revisão de literatura e/ou trabalhos práticos, podendo resultar o comparativo da literatura com resultados obtidos em experimentações práticas. São consideradas 6 etapas para a construção do tipo de pesquisa escolhido, essas etapas são indicadas na Figura 04.

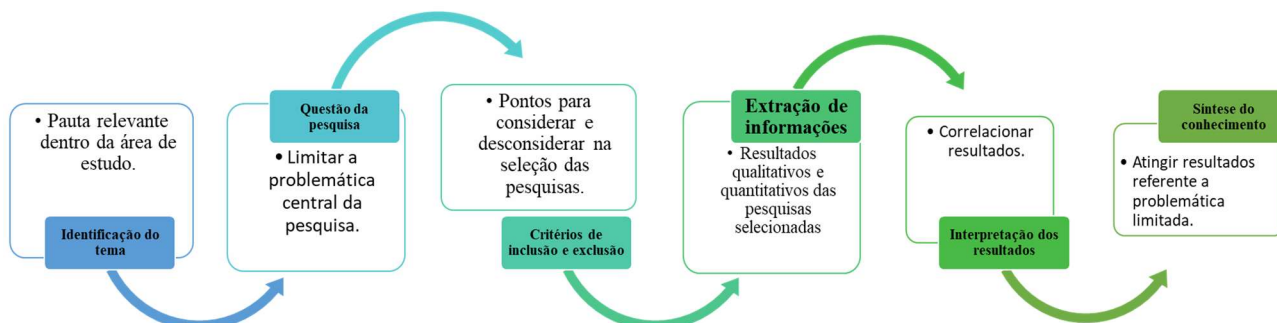


Figura 04: Etapas para elaboração de uma revisão integrativa.

Considerando a importância da qualidade dos vinhos comercializados, se faz necessário, controlar e/ou reduzir variáveis que impactem negativamente no produto. Para Prescott et al. (2005), os odores resultantes da mancha de TCA nos vinhos, é inaceitável para a venda de tais bebidas, tornando-se assim, a área do estudo em questão. Dado a importância da identificação do TCA, a pesquisa objetiva pontuar os principais métodos de detectar o TCA, assim como, suas respectivas potencialidades.

A separação bibliográfica foi realizada, utilizando o Google Acadêmico e Scientific Electronic Library Online (ScieLO), durante os meses de outubro e novembro de 2022. Os descritores foram utilizados foram: rolha de cortiça e TCA, TCA em vinhos e TCA. O Quadro 01, identifica os critérios de inclusão e exclusão, adotados.

Quadro 01: Critérios da pesquisa.

Critérios de Inclusão	Critérios de Exclusão
Pesquisas entre 2013 e 2022	Pesquisas anterior à 2013
Métodos de Identificação	Capacidade Migratória
Cromatografia gasosa	Métodos de controle de TCA
Cromatografia gasosa por captura eletrônica	Modificação no processo de produção de rolhas de cortiça
Microextração em fase sólida	Métodos de redução de TCA
Validação de métodos	Vedações distintas para vinhos

Através dos critérios de inclusão e exclusão, foram selecionadas 12 pesquisas científicas que abordam diferentes preparações das amostras e métodos de identificação do TCA em rolhas de cortiça. Posterior a seleção das pesquisas, faz-se necessário identificar os principais pontos de cada pesquisa e do método adotado para identificação do TCA, além da eficiência de cada método considerando o nível de preparação das amostras. Objetivando atingir os resultados, será correlacionado através de dados qualitativos e quantitativos os diferentes parâmetros verificados em cada pesquisa, podendo dessa forma, evidenciar o potencial de cada método, considerando o gás de arraste, a preparação do analito e o método aplicado para atingir a identificação do TCA.

RESULTADOS

Os referentes resultados, foram obtidos a partir dos resultados identificados na Tabela 01.

Tabela 01: Resultados das pesquisas selecionadas.

AUTORES	TÍTULO	MÉTODO DE IDENTIFICAÇÃO	PRINCIPAIS RESULTADOS
(SILVA, 2013)	O 2,4,6-tricloroanisol extraído de rolhas de cortiça para solução etanólica	Cromatografia gasosa com detecção por captura electrónica	Verificou-se que existe uma clara tendência para os valores de TCA tirados estarem relacionados com a classe visual de uma rolha de cortiça natural
(GUIMARÃES, 2015)	Deteção individual de TCA em rolhas de cortiça: otimização de um sistema para análise de rolhas naturais	Cromatografia gasosa com detecção por captura electrónica	Eficácia de detecção para concentrações de TCA superiores a 2 ng/L de 91,2 %, 85,2 %, 91,2 % e 93,1 %
(DUARTE, 2016)	Análise crítica do método cromatográfico para quantificação de TCA e soluções para a sua melhoria	Cromatografia gasosa com detecção por captura electrónica	Limite de detecção de 0,52 ng/L e limite de quantificação de 0,56 ng/L
(SANTOS, 2016)	Validação do método de análise de 2,4,6-Tricloroanisol	Cromatografia gasosa com detecção por captura electrónica com gama intermédia e gama baixa	Indica-se que na faixa de gama baixa se tem maior 20ng/L, aceitabilidade de resultados
(AFONSO, 2018)	Extração supercrítica de 2,4,6-tricloroanisol (TCA) e de compostos bioativos presentes na cortiça natural e sua retenção em polímeros molecularmente impressos	CO ₂ supercrítico, CO ₂ gasoso, Cromatografia gasosa com detecção por captura electrónica	A realização do tratamento nas rolhas de cortiça não deve atingir profundidade 3mm para minimizar contaminação de TCA
(PINHO, 2018)	Validação de método para determinação de 2,4,6-tricloroanisol em rolhas por HS-SPME-GC-ECD	Cromatografia gasosa com detecção por captura electrónica	O limite de detecção foi de 0,2 ng/L, enquanto o limite de quantificação foi de 0,6 ng/L
(LOUREIRO, 2018)	Definição e validação do método de quantificação de 2,4,6-Tricloroanisol em aguardente/brandy por cromatografia gasosa (GC-ECD)	Cromatografia gasosa com detecção por captura electrónica	Se tem como média para os limites de detecção e de quantificação, respectivamente de 0,13 ng/L e 0,39 ng/L
(RAVASCO, 2015)	Validação do Método Cromatográfico de Análise de 2,4,6-Tricloroanisol	Cromatografia gasosa com detecção por captura electrónica com coluna de polidimetilsiloxano	Limite de detecção de 1,56 ppt e limite de quantificação de 0,85 ppt
(ROSSA, 2020)	Projeto de equipamento industrial para extração de TCA de rolhas de cortiça natural	Cromatografia gasosa e NDTech	Cromatografia gasosa 14 minutos para identificação do TCA, método de NDTech 16 segundos
(FREITAS, 2013)	Desenvolvimento de um sistema de qualificação de TCA em solução aquosa por voltametria	Técnica de voltametria cíclica	Determinou-se o limite de detecção aproximadamente de 0,31 ng/L e o de quantificação de aproximadamente e 0,95 ng/L
(RIBEIRO, 2016)	Deteção individual de TCA: Implementação e validação de um sistema para análise de rolhas naturais e de champanhe	Cromatografia gasosa com detecção por captura electrónica	Limite de detecção de 0,5 ng/L e tempo de análise de 20 segundos
(MENDES, 2014)	Controlo de TCA e outros off-flavours na cortiça	Cromatografia gasosa	Limite de detecção de 10 ppt

Diante do estudo de Rossa (2020) e sua respectiva necessidade de desenvolver um equipamento que otimize a extração de TCA em rolhas natural de cortiça, se faz necessário um método eficiente para detecção do TCA como método de controle e identificação, o autor reporta que através da cromatografia gasosa, é possível realizar esse procedimento em aproximadamente 14 minutos, enquanto utilizando um método patenteado, denominado NDTech, que baseia-se na otimização da cromatografia gasosa, conseguindo detectar em 16 segundos, em uma concentração de 0,5 ng/L de TCA presente em rolhas de cortiça. Para a análise de Mendes (2014), a detecção do TCA também se deu através da cromatografia gasosa, contudo, enfatizou-se com análises sensoriais, avaliando a maceração de rolhas e discos evidenciando através da norma ISO 22308 de 2005, tendo em vista os resultados obtidos, para as análises sensoriais foi encontrado TCA em 57% do amostral analisado enquanto que para a cromatografia gasosa, atribuiu-se a coluna do

sistema de análise com polaridade fraca à 90 °C, e os gases utilizados foram o hélio e o azoto com qualidade 2, atribuindo os seguintes resultados: o TCA foi identificado na maioria das vezes nas gamas de análises mais altas, isso é, maiores que 10 partículas por trilhão, se fez possível atribuir a maior presença na broca da rolha, além das rolhas granuladas do estudo terem absorvido um maior quantitativo de TCA em sua estrutura.

Pela perspectiva de Duarte (2016), foi necessário realizar a otimização no método de cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons, determinando novas linhas de calibrações, mudanças referente as gamas de trabalho e o tempo de extração do TCA, para o autor atribuiu-se como padrão do sistema 20 ng/L de TCA, contudo, realizando o estudo com 8 faixas distintas de concentrações, para os tempos de exposição das fibras da rolha de cortiça, se identificou que é diretamente proporcional o tempo de adsorção da fibra ao TCA com os picos de áreas de extração portanto identificando assim a necessidade de um maior período de tempo para a adsorção do TCA pelas fibras da rolha de cortiça, foi apresentado que posterior as respectivas modificações no método de análise de cromatografia gasosa por detector de captura de elétrons, reduziu-se os desvios do analito em relação as médias padrão de concentração, além de maior grau de confiabilidade nos resultados. De modo similar, estudou Santos (2016), aplicando o mesmo método para verificação da presença de TCA, mas destaca diferentes percentuais para preparação do analito, mas enfatizando os resultados para verificação do TCA por método de cromatografia por captura gasosa, atingiram valores aceitáveis com a gama entre 1 ng/L e 8 ng/L, atingindo 0,47 ng/L de detecção e 1,57 ng/L para quantificação, aspectos consideráveis e importantes para esse nível de analisando, atribuindo portanto, aceitabilidade no método.

Silva (2013) destaca a baixa concentração para detecção de TCA em solução etanoica, estando entre 1,5 ng/L e 3 ng/L, posterior a extração do TCA em rolhas com diferentes tamanhos, pontuou que o diâmetro das rolhas não propõe diferenças no quesito de presença de TCA, portanto, a identificação de pontos específicos com maior potencialidade de TCA na rolha, a partir dessa análise, não foi plausível. No estudo de Guimarães (2015), foi verificado através da cromatografia gasosa, a otimização do processo de detecção, alternando o tempo da análise e verificando o limite de detecção, atingindo 16 segundos para detecção do TCA e 2 ng/L de TCA, como parâmetro limite, indo de acordo com a verificação de Rossa (2020).

Pinho (2018) estabeleceu a gama de trabalho alternando entre as concentrações 0,5 ng/L a 10 gn/L, para identificar o TCA, fez a concentração de 0,2 ng/L, através da cromatografia gasosa por detecção de elétrons, atingiu valores dentro das faixas de controle interno, portanto entre 2 ng/L e 4 gn/L de TCA, determinando a variabilidade de 0,3 ng/L para o TCA, estando dentro dos parâmetros interno de avaliação, considerando, portanto, o método válido. Para Loureiro (2018), também utilizando a cromatografia gasosa por detector de elétrons, estabeleceu a extração por 40% do teor etanoico, determinando a faixa gama de trabalhando variando entre as concentrações de 2 ng/L a 8 ng/L, atingindo o limite de detecção de 0,13 ng/L de TCA e 0,39 ng/L de quantificação, considerado satisfatórios.

No estudo de Ribeiro (2016), verificou-se a necessidade de otimização do processo de detecção de TCA por cromatografia gasosa, logo, ele fez-se a verificação com alteração do tempo de análise com o método automático através das quatro colunas do cromatógrafo, comparando-o com o método tradicional da

empresa que ele realizou a pesquisa, passando de 45 segundos para 20 segundos atingindo o limite de detecção de 0,5 gn/L de TCA.

Para Ravasco (2015), utilizou-se da cromatografia gasosa com detector de elétrons, com uma coluna no cromatógrafo de polidimetilsiloxano, uma mistura polimérica, e uma extração etanoica de 12% para análise do TCA. Nessa pesquisa, foi identificado como limite de detecção 0,34 e 0,29 partículas por trilhão, em sequência, para dois cromatógrafos distintos, o denominado ECD1 e ECD2. Em tal estudo, identificou-se que a incerteza para tal análise foi de 13,78%. Na perspectiva de Afonso (2018), em uma das etapas da pesquisa, foi utilizado um fluido supercrítico para extração, logo, um gás-líquido não-liquefeito, com alta densidade, especificamente o CO₂ supercrítico, além disso, também foi utilizado o gás CO₂ em outra etapa do estudo, em um método de análise utilizando a cromatografia gasosa. Chegando à conclusão de que, foi identificado TCA migrando pela estrutura inferior para superior das rolhas de cortiça em análise. Diferente dos estudos anteriores, o autor, reporta através do método de detecção, a importância do modo de extração do TCA, considerando que pode ocorrer uma migração de TCA pela estrutura da rolha de cortiça, destacando o cuidado para não- penetrar em regiões com até 3 mm de profundidade.

Em Freitas (2013), enfatiza que para a verificação da presença de TCA em análise sensorial dá-se até 5 ng/L assim como, que o uso da cromatografia gasosa é custosa, portanto, propõe a identificação do TCA em solução extraída de cortiças, a partir da técnica de voltametria cíclica, sendo realizada em 15 minutos, com o limite de detecção de 0,31 ng/L com variação aceitável de 0,01 ng/L de TCA, e para a quantificação atribuindo as concentrações de 0,95 ng/L e com variação aceitável de 0,05 ng/L, sendo portanto um método considerado satisfatório a nível de detecção de TCA.

Através da seleção dos estudos indicados, percebe-se que o método dado como convencional é o da cromatografia gasosa utilizando o detecto de elétrons, que apresentam resultados satisfatórios para detecção de TCA, em contrapartida, verifica-se que se faz necessário adequar a solução oriunda da extração de TCA para obter melhores resultados. É possível compreender que a variação de táticas de extração, resulta em resultados diferentes para detecção de TCA, considerando o limite de detecção e quantificação, além do tempo de análise, sendo que, o tempo utilizado para detectar o TCA e realizar a respectiva tratativa, é uma variável de suma importância o controle de qualidade de vinícolas. Dá-se importância a métodos alternativos para identificação do TCA, como a voltametria cíclica, que desempenhou através da análise, resultados satisfatórios, estando dentro da concentração de identificação de aceitabilidade perante a detecção de TCA, embora o tempo, comparado com os demais métodos, possa agir como ônus, devendo, portanto, ser aprimorado, objetivando redução do tempo.

CONCLUSÃO

Verificou-se através do estudo em questão, a importância da detecção do TCA em vinícolas, assim como a potencialidade de aplicação dos métodos analisados para identificação de TCA em rolhas de cortiça, considerando os limites de detecção, tempo de análise e limites de quantificação. Evidenciou, a importância de extração adequada para realização da identificação de TCA, em métodos de cromatografia gasosa,

influenciando diretamente no tempo de detecção e concentrações de identificação e quantificação. O método de voltametria cíclica, surge como opção alternativa para tais objetivos, dado que, possui excelente poder de detecção e quantificação de TCA, contudo, podendo ser otimizado. De modo geral, atingiu-se os objetivos do estudo em questão, dado que, foi apresentado, e tratado diferentes formas de identificação de TCA em rolhas de cortiça.

REFERÊNCIAS

AFONSO, C. J. P.. **Extração supercrítica de 2,4,6-tricloroanisol (TCA) e de compostos bioativos presentes na cortiça natural e sua retenção em polímeros molecularmente impressos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Santa Eulália, 2018.

ALVES, C. A. D.. **Migração de compostos voláteis através de diferentes vedantes de vinho**. 2010.

CAPONE, D. L.; SKOUROUMOUNIS, G. K.; SEFTON, M. A.. Permeation of 2, 4, 6-trichloroanisole through cork closures in wine bottles. **Australian journal of grape and wine research**, v.8, n.3, p.196-199, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1755-0238.2002.tb00256.x>

DEGANI, A. L. G.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C.. **Cromatografia: um breve ensaio**. 1988.

DIAS, F. D. T.. **Estudo da influência da embalagem com cobertura fácil na conservação e oxidação de vinho tinto**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Alimentar) – Escola Superior Agrária de Santarém, Santarém, 2016.

DIAS, F.. Influência da embalagem com abertura fácil (RICA) na conservação e oxidação de vinho tinto. **Revista da UIIPS**, v.7, n.1, 2019. DOI: <https://doi.org/10.25746/ruiips.v7.i1.18301>

DIAS, S. L. P.; VAGHETTI, J. C. P.; LIMA, É. C., BRASIL, J. L.; PAVAN, F. A.. **Química analítica: teoria e prática essenciais**. Bookman, 2016.

DUARTE, J. L. R.. **Análise crítica do método cromatográfico para quantificação de TCA e soluções para a sua melhoria**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia, 2016.

ERCOLE, F. F.; MELO, L. S.; ALCOFORADO, C. L. G. C.. Revisão integrativa versus revisão sistemática. **Revista Mineira de Enfermagem**, v.18, n.1, p.9-12, 2014.

FISCHER, D. C.. Fundamentos de cromatografia. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v.42, n.2, p.308-308, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1516-93322006000200018>

FREITAS, A. P. A.. **Desenvolvimento de um sistema de qualificação de TCA em solução aquosa por voltametria**. Dissertação (Mestrado em Processos Químicos e Biológicos) – Instituto Superior de Engenharia de Coimbra, Coimbra, 2013.

GUIMARÃES, I. P.. **Deteção individual de TCA em rolhas de cortiça: otimização de um sistema para análise de rolhas naturais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia, 2015.

HERVÉ, E.; PRICE, S.; BURNS, G.; WEBER, P... **Chemical analysis of TCA as a quality control tool for natural cork**. ETS Laboratories, 2004.

KURZ, M. H. S... **Estudo de Métodos empregando Extração em Fase Sólida e Análise por HPLC-DAD e GC-ECD para a Determinação de Resíduos de Pesticidas em Águas e da Degradação a Campo**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007.

LOUREIRO, J. P. M. P... **Definição e validação do método de quantificação de 2,4,6-Tricloroanisol em aguardente/brandy por cromatografia gasosa (GC-ECD)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, 2021.

MENDES, A. L. C. V... **Controlo de TCA e outros off-flavours na cortiça**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Química) – Instituto Politécnico de Tomar, Tomar, 2014.

MOREIRA, L. M. S... **Vedantes de vinho: um estudo exploratório sobre as atitudes e preferências do consumidor português**. 2011.

NUNES, P. D. P... **Análise do fluxo de processo industrial e do respectivo plano de inspeção e ensaios**. 2013.

PENNA, N. G.; HECKTHEUER, L. H. R... Vinho e Saúde: uma revisão. **Infarma: Ciências Farmacêuticas**, v.16, n.1-2, 2004.

PINHO, G. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; SILVÉRIO, F. O... Efeito de matriz na quantificação de agrotóxicos por cromatografia gasosa. **Química Nova**, v.32, p.987-995, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000400030>

PINHO, F. A... **Determinação de 2,4,6-tricloroanisol**. In: PINHO, Filipe de Azevedo. **Validação de método para determinação de 2,4,6-tricloroanisol em rolhas por HS-SPME-GC-ECD**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, 2018.

PRESCOTT, J.. Estimando um "limiar de rejeição do consumidor" para a mancha de cortiça no vinho branco. **Qualidade e Preferência alimentar**, v.16, n.4, p.345-349, 2005.

RAVASCO, T. C.. Método Cromatográfico. In: RAVASCO, T. C.. **Validação do Método Cromatográfico de Análise de 2,4,6-Tricloroanisol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) - Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2015.

RIBEIRO, C. Q.. **Deteção individual de TCA: Implementação e validação de um sistema para análise de rolhas naturais e de champagne**. 2016.

ROSSA, M. R. S. S.. **Projeto de equipamento industrial para extração de TCA de rolhas de cortiça natural**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2020.

SANTOS, F. E. O.. **Validação do método de análise de 2,4,6-Tricloroanisol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia, Porto, 2016.

SILVA, R. P. M.. **Avaliação do ciclo de vida da rolha de cortiça natural**. 2009.

SIMÃO, L. P.. **Avaliação da contaminação e destino de multirresíduos de pesticidas organoclorados em água e sedimento utilizando cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (CG/ECD)**. 2010.

SILVA, M.. **O 2,4,6-tricloroanisol extraído de rolhas de cortiça para solução etanólica**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade do Porto, Porto, 2013.

SIMPSON, R. F.; SEFTON, M. A.. Origin and fate of 2, 4, 6-trichloroanisole in cork bark and wine corks. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v.13, n.2, p.106-116, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1755-0238.2007.tb00241.x>

SOUZA, D.; CODOGNOTO, L.; MALAGUTTI, A. R.; TOLEDO, R. A.; PEDROSA, V. A.; OLIVEIRA, R. T. S.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S.. Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações. **Química Nova**, v.27, n.5, p.790-797, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500019>

VEIGA JR, V. F.; PATITUCCI, M. L.; PINTO, A. C.. Controle de autenticidade de óleos de copaíba comerciais por cromatografia gasosa de alta resolução. **Química Nova**, v.20, n.6, p.612-615, 1997. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40421997000600007>

Os autores detêm os direitos autorais de sua obra publicada. A CBPC – Companhia Brasileira de Produção Científica (CNPJ: 11.221.422/0001-03) detêm os direitos materiais dos trabalhos publicados (obras, artigos etc.). Os direitos referem-se à publicação do trabalho em qualquer parte do mundo, incluindo os direitos às renovações, expansões e disseminações da contribuição, bem como outros direitos subsidiários. Todos os trabalhos publicados eletronicamente poderão posteriormente ser publicados em coletâneas impressas ou digitais sob coordenação da Companhia Brasileira de Produção Científica e seus parceiros autorizados. Os (as) autores (as) preservam os direitos autorais, mas não têm permissão para a publicação da contribuição em outro meio, impresso ou digital, em português ou em tradução.