

Caracterização de Uísques Falsos e Autênticos por Headspace-CG/EM e Análise de Componentes Principais

Fernanda L.A. Almeida¹ (PQ), Idelazil C.N. Talhavini¹ (PQ) e Marcio Talhavini^{1*} (PQ).

1: Instituto Nacional de Criminalística/DPF - SAIS quadra 7 lote 23 Brasília/DF CEP 70610-200

*marcio.mt@dpf.gov.br

Palavras Chave: uísque, PCA, headspace.

Introdução

Devido ao alto valor agregado, o uísque escocês e o uísque de milho norte americano (bourbon) são alvos de crimes de falsificação, adulteração, contrabando e descaminho. Para a distinção de tais crimes, é fundamental a determinação da autenticidade da bebida alcoólica, pois de outra forma não é possível, por exemplo, embasar tecnicamente um caso de falsificação em que se venda uísque marca Natu Nobilis em uma garrafa de Johnie Walker Black Label.

Os parâmetros de análise de bebidas alcoólicas no Brasil são estabelecidos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento e são genéricos para cada tipo de bebida. Com base nos métodos analíticos previstos não é possível a determinação da autenticidade do produto. Dessa forma, no Departamento de Polícia Federal (DPF), o embasamento técnico para distinção de tais crimes é feito pela caracterização físico-química detalhada dos uísques, com determinação de componentes minoritários, os quais são característicos de cada processo de fabricação.

Neste trabalho mostra-se o uso da técnica de headspace e cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM) para a detecção de voláteis em amostras de uísque autênticas e falsificadas, oriundas de apreensões em operações reais do DPF. A análise global dos resultados foi feita por análise de componentes principais (PCA).

Resultados e Discussão

Vinte e uma marcas diferentes de uísques autênticos escolhidas entre as mais encontradas em operações anteriores de apreensão de bebidas foram utilizadas como padrão: 4 nacionais, 16 escoceses e 1 bourbon. Nove amostras de uísques falsos foram escolhidas como “padrões de falsificação”.

As análises cromatográficas foram realizadas em um CG Agilent 5970 acoplado a um EM Agilent 6890N; para a coleta e injeção dos voláteis foi utilizado um amostrador headspace Agilent G-1888. 5 mL das amostras foram colocados em frascos de vidro adequados e selados com septos de silicone. Após cinco minutos de aquecimento a 90°C os gases

desprendidos foram injetados no CG usando hélio como gás carreador.

Os resultados mostraram que os voláteis dos uísques autênticos são compostos principalmente por ésteres etílicos com cinco a doze carbonos e álcoois com três a seis carbonos, dentre outras substâncias minoritárias. No caso das falsificações a variedade de ésteres encontrados é sempre muito menor, bem como sua concentração relativa, como pode ser visto na figura 1, onde o cromatograma em preto refere-se a uma amostra de Logan autêntica e em verde se vê um cromatograma de Logan falso.

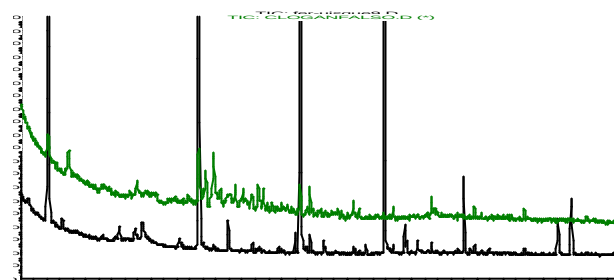


Figura 1. Cromatogramas típicos dos voláteis de uísque.

Os três principais picos do Logan autêntico são ésteres etílicos dos ácidos octanóico, decanóico e dodecanóico, respectivamente, e estão ausentes ou em quantidades muito baixas no Logan falso.

Todos os cromatogramas gerados foram analisados por PCA usando o programa Unscrambler 6.0. A análise de PCA mostrou a separação das amostras em cinco grupos distintos; dentro de quatro grupos observou-se a presença de uísques escoceses e brasileiros com envelhecimentos distintos, e todas as amostras de uísque falso estavam agrupadas em um quinto grupo.

Conclusões

As técnicas utilizadas não foram capazes de gerar uma distinção inequívoca das marcas de uísque analisadas; entretanto foram muito eficientes na distinção entre amostras autênticas e falsificadas, que é o objetivo primário das análises que embasam tecnicamente os procedimentos policiais nos casos em questão.

Agradecimentos

Sociedade Brasileira de Química SBQ)

Os autores agradecem à Associação dos Peritos Criminais Federais pelo apoio financeiro.