

Verificação da autenticidade de whiskies pela determinação de ácidos alifáticos utilizando eletroforese capilar como ferramenta analítica

Melina Heller (PG)*, Gustavo A. Micke (PQ) e Marconi A. L. de Oliveira (PQ)

*melinaheller@yahoo.com.br

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil 88040-900.

Palavras Chave: falsificação de bebidas, eletroforese capilar, ácidos alifáticos.

Introdução

Por ser uma das bebidas destiladas mais valorizadas, os whiskies tornaram-se muito visados por falsificadores. Devido aos danos causados à saúde dos consumidores e ao prejuízo na arrecadação de impostos, o controle destas falsificações e/ou adulterações faz-se essencial. No presente estudo foi utilizada a eletroforese capilar (CE) a fim de desenvolver um método para a diferenciação de whiskies falsos de originais através da identificação e quantificação de ácidos alifáticos associado ao uso da análise de componentes principais (PCA).

Procedimento Experimental

As análises foram conduzidas em um equipamento de eletroforese capilar da marca Agilent Technologies (HP^{3D}CE) com detector DAD. Das 28 amostras de whiskies analisadas, 27 (10 originais e 17 apreendidas por suspeita de falsificação) foram cedidas pela Polícia Técnico-Científica do Estado de São Paulo e uma adquirida no comércio local. As condições instrumentais foram:

- ✓ Detecção indireta em 254 nm.
- ✓ Injeção hidrodinâmica (0,5 psi durante 10s).
- ✓ Tensão de 20 kV (polaridade negativa).
- ✓ Capilar de poliimida com 60,2 cm.
- ✓ Temperatura de 30°C.

Resultados e Discussão

Os ácidos alifáticos estudados nas amostras de whiskies foram o fórmico, glicólico, láctico e acético. A escolha destes ácidos, especificamente, se deve ao fato deles serem componentes majoritários em bebidas destiladas que passam por processos de fermentação e maturação. É plausível crer que bebidas que passem pelo processo de fabricação adequado tenham concentrações elevadas destes ácidos. Para confirmar esta hipótese, foram feitas curvas de calibração com soluções padrão dos ácidos em questão, cujos parâmetros de validação analisados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Figuras de mérito das curvas de calibração dos ácidos.

Ácido	Faixa Linear*	R ²	LOD*	LOQ*
Acético	10,0 – 202,5	0,9993	12,5	41,7
Láctico	0,90 – 17,50	0,9887	2,61	8,69
Glicólico	1,33 – 6,50	0,9916	0,68	2,25
Fórmico	1,20 – 24,50	0,9979	1,39	4,64

*mg L⁻¹

A quantificação dos whiskies originais confirma que bebidas autênticas possuem os compostos analisados em concentrações acima do limite de quantificação, enquanto que as amostras apreendidas não possuem os ácidos ou se encontram abaixo do limite esperado, salvo algumas exceções, como é apresentado na Tabela 2. Um fato curioso foi a concentração muito superior de ácido láctico encontrada em seis amostras, quando comparadas com os whiskies originais, sendo que estas amostras são de whiskies envelhecidos doze anos (Figura 1).

Tabela 2. Faixa de concentração (mg L⁻¹) dos ácidos orgânicos, obtidas pelo método proposto por eletroforese capilar.

Ácido	Amostras apreendidas*	Whiskies originais *
Fórmico	0,00 – 39,28	9,63 – 35,59
Glicólico	0,00	4,36 – 10,30
Láctico	0,00 – 134,02	7,71 – 26,30
Acético	0,00 – 61,20	112,90 – 453,38

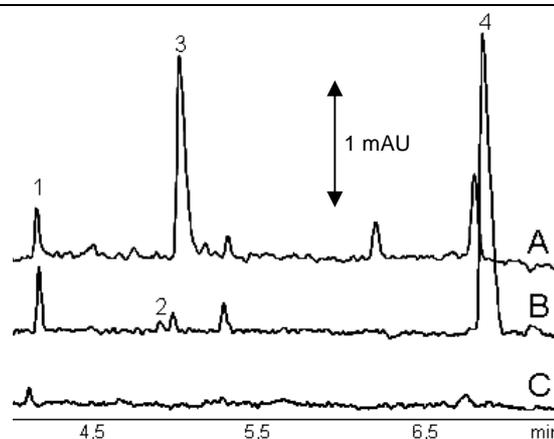


Figura 1. Eletroferogramas de uma amostra de whisky original (B) e de suas respectivas amostras: 1=ác. fórmico, 2=ác. glicólico, 3=ác. láctico, 4=ác. acético. Eletrólito de corrida: 10,5 mmol L⁻¹ TRIS, 8,5 mmol L⁻¹ ác. 3,5 DNB, 0,2 mmol L⁻¹ CTAB.

Conclusão

A utilização da eletroforese capilar associado à PCA mostrou-se uma ferramenta poderosa na autenticação de amostras de whiskies. A análise estatística permitiu agrupar as amostras em verdadeiras e falsas diferenciando ainda as amostras autênticas em 1, 8 e 12 anos de maturação.

Agradecimentos

CAPES; UFSC – Departamento de Química; Polícia Técnico-Científica do Estado de São Paulo.