

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E HUMANAS
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Wander Novakowski

DESENVOLVIMENTO DE LÍNGUA ELETRÔNICA PARA DISCRIMINAÇÃO DE
PROCESSOS DE FALSIFICAÇÃO DE WHISKIES

Santo André – SP

2016

Wander Novakowski

DESENVOLVIMENTO DE LÍNGUA ELETRÔNICA PARA DISCRIMINAÇÃO
DE PROCESSOS DE FALSIFICAÇÃO DE WHISKIES

Monografia apresentada como parte dos requisitos
para avaliação da disciplina Trabalho de
Conclusão de Curso, do curso de Bacharelado em
Química da Universidade Federal do ABC.

Orientador: Prof. Dr. Thiago Regis Longo Cesar da Paixão

Coorientador: Prof. Dr. Hugo Barbosa Suffredini

Santo André – SP

2016

RESUMO

O desenvolvimento e aprimoramento das técnicas eletroanalíticas forneceram importantes métodos empíricos para a quantificação e a qualificação de substâncias químicas. Uma importante técnica bastante difundida para realizar essa tarefa é a voltametria. Essa técnica contribui para o desenvolvimento de línguas eletrônicas que têm a capacidade de reconhecer e identificar compostos químicos de natureza líquida; neste caso o whisky. Com o auxílio de dados voltamétricos extraídos de amostras de whisky e algoritmos matemáticos (Análise de Componentes Principais) foi possível discriminar processos de adulteração nas amostras estudadas. Os resultados indicam diferenciações claras entre as amostras de bebidas adulteradas com água, metanol, caramelo, e entre bebidas de marcas diferentes nos voltamogramas. Assim, a viabilidade e a possibilidade do uso efetivo de línguas eletrônicas torna-se cada vez mais plausível e contribui para uma nova área de utilização dessa tecnologia.

Palavras-Chave: Whisky, Língua eletrônica, Voltametria, Análise de Componentes Principais.

ABSTRACT

The development and improvement of electroanalytical techniques provided important empirical methods for the quantification and qualification of chemical substances. An important technical to extract chemical information, i.e voltammetry, contributes to develop electronic tongues to recognize and identify liquid samples, like whiskey, and its adulteration. Using chemical data extract by voltammetric measurements and mathematical algorithms (Principal Component Analysis), it was possible to discriminate adulteration process of this beverage. The results shown a clear differentiation between samples of whisky adulterated with water, methanol, caramel and between different brands of beverages. Hence, the feasibility and possibility of use electronic tongue was proved and shows the contribution of this devices for analytical applications.

Keywords: *Whiskey, Electronic tongue, Voltammetry, Principal Component Analysis.*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Dispositivos Inteligentes	1
1.2	Voltametria	3
1.3	Análise de Componentes Principais	4
1.4	Whisky e adulterações	5
2	OBJETIVOS	8
3	MATERIAIS E MÉTODOS	8
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	10
5	CONCLUSÕES	20
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	21

1 INTRODUÇÃO

1.1 Dispositivos Inteligentes

Uma necessidade contemporânea na área de eletroanalítica é o desenvolvimento de novos sensores capazes de extrair informações quantitativas ou qualitativas da composição de uma determinada amostra. O emprego destes dispositivos inteligentes, capazes de mimetizar sistemas biológicos, aliados as técnicas voltamétricas fornecem informações importantes da cinética de eletrodo, composições e características da amostra (HARRIS, 2005). Entre estes dispositivos inteligentes estão as línguas e narizes eletrônicos.

Línguas eletrônicas (WINQUIST et al, 1997; TWOMEY et al, 2006; APETREI et al, 2007) são sensores gustativos ou de sabor (PARRA et al, 2006). Além das línguas eletrônicas, os narizes eletrônicos (MICONE et al, 1994; KRAMER et al, 2007) podem ser caracterizados por sua atuação como outra classe de sensores. Ambos possuem sobreposição de sinais para diferentes espécies, porém com alta sensibilidade. Estes são aplicados para medidas na fase líquida e gasosa, respectivamente. O nome sensor gustativo foi inicialmente introduzido por Toko e colaboradores (TOKO et al, 1990) pelo fato do dispositivo ser capaz de diferenciar entre os cinco sabores básicos: doce, ácido, amargo, salgado e o unami (que vêm do japonês e está relacionado ao glutamato de sódio). Já o termo língua eletrônica foi introduzido posteriormente, em 1995, por Vlasov e colaboradores (VLASOV, 1995), e com uma definição mais genérica: um dispositivo capaz de diferenciar amostras líquidas. Grande parte destes dispositivos tem como precursores os eletrodos de íons seletivos. Os narizes eletrônicos foram antecessores as línguas eletrônicas para analisar qualitativamente amostras gasosas (GARDNER e BARTLETT, 1994).

Nas últimas duas décadas, ocorreu um grande interesse da comunidade científica no desenvolvimento de arranjo de sensores em meios líquidos complexos (RIUL et al, 2004). Em 1990, Toko e colaboradores (TOKO et al, 1990) introduziram o primeiro sistema contendo

um arranjo de sensores com o intuito de desenvolver um dispositivo inteligente. O arranjo de sensores proposto tinha a função de mimetizar o trabalho dos receptores gustativos dos seres humanos, de onde surgiu o nome de sensores gustativos ou de sabor, devido à possibilidade de percepção do sabor de alimentos de maneira similar à do sistema gustativo dos seres humanos. O funcionamento das línguas eletrônicas utiliza o conceito da língua humana, conhecido como seletividade global (MATTOSO, 2001), ou seja, o sistema biológico não identifica uma substância específica, mas agrupa toda a informação em padrões que o cérebro decodifica.

Este sensor eletrônico permite responder de maneira ampla para uma grande variedade de compostos químicos. Apesar deste requisito não ser fundamental, isso não impossibilita o dispositivo diferenciar entre duas amostras. Nos últimos anos, muitas pesquisas foram realizadas com arranjos destes sensores em meios líquidos complexos.

O dispositivo eletrônico pode ser aplicado em análise de leite pasteurizado (WEI et al, 2013), na origem floral do mel (WEI e WANG, 2014) e para identificação de processos de adulteração de vinhos (APETREI et al, 2007). As línguas eletrônicas podem fornecer as indústrias alimentícias, farmacêuticas e ambiental uma maneira de otimizar seu processo de produção. Um exemplo muito comum seria no controle de qualidade, no qual um certo produto de um lote poderia ser analisado mais rapidamente, indicando qualquer alteração de um padrão pré-estabelecido, uma espécie de “impressão digital” ou “impressão digital química”. Além disso, este dispositivo pode ser miniaturizado, oferecendo a portabilidade para realizações de medidas em campo. Com o emprego das técnicas eletroanalíticas pode-se analisar os sinais extraídos destes dispositivos inteligentes. Entre estas técnicas está a voltametria.

1.2 Voltametria

A extração dos dados das amostras obtidos pelas línguas eletrônicas é feita com a técnica voltamétrica. A voltametria é uma técnica bastante usada em química analítica pois possui alta sensibilidade, versatilidade, simplicidade e robustez. A voltametria oferece variados modos de detecção, como voltametria cíclica, onda quadrada, pulso diferencial e redissolução. Isto fornece um conjunto de variadas possibilidades para um certo eletrodo e amostra. A escolha do potencial aplicado, velocidade de varredura, pulso, tipo de eletrodo de trabalho e técnica eletroquímica permitem obter inúmeras informações sobre o analito. Uma das técnicas voltamétricas mais empregadas é a voltametria cíclica (SKOOG et al, 2007; BARD e FAULKNER; 2000).

Nesse tipo de técnica somente o analito próximo da superfície do eletrodo irá sofrer um processo de oxidação ou redução, ocorrendo uma reposição do analito por difusão com o empobrecimento da concentração do mesmo na superfície do eletrodo. O controle do potencial, entre os eletrodos de referência e de trabalho é realizado pelo potenciostato. O potencial elétrico aplicado no eletrodo de trabalho apresenta um perfil de onda triangular, na qual se aplica uma rampa de potencial linear entre um intervalo de tempo e posteriormente a rampa é invertida no mesmo intervalo de tempo, retornando ao potencial inicial. Conforme ocorre o aumento do potencial após o controle cinético do processo eletroquímico, a corrente diminui, devido a redução da concentração do analito próximo da superfície do eletrodo. Quando o potencial é invertido, o produto da redução próximo ao eletrodo é oxidado. Até que o produto da redução se esgote na superfície do eletrodo e a corrente anódica retorne ao valor inicial. Além disso, a presença de um eletrólito suporte é necessária já este é responsável por transportar carga na solução. O produto final é um gráfico da variação da corrente em função do potencial aplicado, conhecido como voltamograma (COMPTON e BANKS, 2011;

BOCKRIS, 1998). Os dados dos voltamogramas são tratados pela Análise de Componentes Principais.

1.3 Análise de Componentes Principais

A Análise de Componente Principal (ACP, do inglês PCA – Principal Component Analysis) tem sido utilizada para análise dos dados. A ACP é um algoritmo que visa reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados original, preservando a maior quantidade de informação (variância) possível. Esta é uma ferramenta quimiométrica que facilita o reconhecimento de padrões e a interpretação dos resultados, já que o número de variáveis obtidas pelos dispositivos inteligentes é alto e complexo. A ACP é um método de redução dimensional e reconstrução dos dados que possibilita uma leitura multivariada do conjunto de dados das medidas da amostra. Essa redução é obtida por meio do estabelecimento de novas variáveis ortogonais entre si, denominadas componentes principais (PCs, do inglês Principal Components). As PCs são combinações lineares das variáveis originais, organizadas em ordem decrescente de importância. Os gráficos gerados representam as amostras em um sistema cartesiano onde os eixos são as PCs. Dessa forma, a ACP permite a interpretação multivariada de conjuntos de dados grandes e complexos por meio de gráficos bi ou tridimensionais. Estes gráficos possuem informações que indicam as inter-relações que podem existir entre as variáveis, facilitando a interpretação multivariada do comportamento das amostras (WOLD et al, 1987; CHRISTIE, 1995).

A avaliação das PCs pode contribuir no estabelecimento de uma assinatura química singular para cada grupo de amostras após a ACP. Logo, o principal objetivo dos estudos de reconhecimento de padrões é relacionar a identidade de uma amostra com suas características químicas. Esse método mostra as relações existentes entre as amostras e também evidencia qual é o atributo que mais caracteriza cada amostra. A ACP indica se determinada amostra é semelhante ou não a outra por meio do gráfico de escores e pesos (do inglês, “score and

loading graphics”). A importância de cada eixo em um gráfico ACP é expressa em termos de sua respectiva variância, indicando quanta informação é extraída dos experimentos realizados por cada componente principal. A primeira PC (PC1) é definida pela direção que descreve a máxima variância dos dados originais. A segunda PC (PC2) tem a direção de máxima variância dos dados no subespaço ortogonal à PC1, e as PCs subsequentes são ortogonais às anteriores e orientadas de tal maneira que descrevem sempre a máxima variância restante. Em geral, 70 % da variância estão contidas nas duas primeiras componentes principais. Esta operação matemática está presente em softwares estatísticos tais como o Statistica (Statsoft) e são imprescindíveis para o estudo das línguas eletrônicas.

1.4 *Whisky* e adulterações

O uísque (*whisky* ou *whiskey* dependendo do país) é um líquido destilado que fora envelhecido em barris. Sua graduação alcoólica tem teor de 38 a 54% de álcool etílico em volume a uma temperatura de 20°C segundo a Legislação Brasileira. Resulta da destilação de cereais previamente dissolvidos em água e fermentados por ação de leveduras, que cumpriu um estágio mínimo de 3 anos em barris de carvalho, apresentando as características organolépticas típicas (cor, aroma e sabor) (RUSSEL e STEWART, 2014).

O processo de fabricação de um whisky maltado envolve quatro etapas principais: a maltagem, o “mashing”, a fermentação e a destilação. Sucintamente, a maltagem seria a transformação da cevada em malte. Para que o amido da cevada se converta em açúcar, o grão deve ser umedecido para acelerar a fase seguinte (germinação), e posteriormente, os grãos são colocados em estufas para reduzir seu teor de umidade (RUSSEL e STEWART, 2014).

O “mashing” ou maceração seria a próxima etapa que efetivamente ativa a ação das enzimas catalisadoras que transformam o amido em maltose. Os grãos passam por um moinho, e logo após estes, são deslocadas até um tanque onde é adicionado água a uma certa temperatura para a ativação enzimática. Na fermentação a continuidade dessa transformação

prosseguir. Vale destacar, que nessa etapa as leveduras transformam o açúcar em álcool em um reservatório com temperatura controlada. Na última etapa, a destilação, este líquido resultante fica retido em alambiques de cobre para “concentrar” o álcool presente e adquirir todas as características organolépticas da bebida (RUSSEL e STEWART, 2014).

Todos estes procedimentos tornam o whisky com características orgânicas bastante complexas. Existem também outros tipos de whisky como os de grão e o *blended*. Neste processo são formados diferentes tipos de compostos tais como álcoois, aldeídos, ácidos e ésteres que são importantes na determinação das características finais do produto.

A falsificação deste produto ocorre principalmente pela adição de água e também pode ser efetuada pela adição de mais álcool, aromas e corantes de caramelo. Esta prática pode ser comum, já que o valor agregado desta bebida é muito alto no mercado (NAGATO, 2001).

Um fator de risco também acontece quando se faz a adição de álcool não potável, por exemplo, metanol (BADOLATO e DURAN, 2000). O metanol é uma substância naturalmente presente nas bebidas em baixas concentrações, mas que em altas quantidades é muito tóxico ao organismo humano, com sintomas que variam desde dor de cabeça até náuseas, vômitos, cegueira e morte (BADOLATO e DURAN, 2000). A concentração máxima de metanol permitida pela Legislação Brasileira é de 200 mg em 100 mL de whiskies (Decreto no. 2314, 1997).

Uma vez que o consumo desta bebida no país é muito frequente, faz-se necessário o desenvolvimento de dispositivo capaz de detectar esse tipo de adulteração de maneira rápida e prática visando o controle da falsificação de produtos, que lesam o consumidor final, não somente financeiramente, mas também lesando a saúde do mesmo.

Comercialmente um protótipo de um aparelho para a classificação de bebidas falsificadas vem sendo desenvolvido. O Rotgutonix[®], nome comercial do dispositivo que foi inventado pelo espanhol Emílio Alarcón. De acordo com o inventor, basta inserir a ponta do

dispositivo no líquido que o aparelho identifica até seis marcas de whisky diferentes (Johnny Walker, JB, DYC, Pampero, Brugal e Havana Club). Além de dizer qual é a bebida em questão, o Rotgutonix[®] mostra se o produto é falsificado (classificado como "rotgut", ver Figura 1). Essa falsificação pode ser pela adição de água à bebida. Além disso, segundo o inventor, este aparelho pode ser utilizado como medida de segurança, para identificar possíveis doses de veneno na bebida e auxiliar em posteriores consequências do excesso de consumo da bebida alcoólica falsificada, a famosa ressaca. O inventor acredita que o Rotgutonix será capaz de no futuro identificar mais de 20 conhecidas marcas de whiskies, gim, vodka e rum (<http://www.curiosite.com/html/regalos-originales/engarrafonix.html>, recuperado em 07, março, 2016).



Figura 1: Imagem do dispositivo comercial Rotgutonix[®].

O dispositivo reportado na Figura 1 (<http://www.curiosite.com/html/regalos-originales/engarrafonix.html>, recuperado em 07, março, 2016) aparenta ter custo relativamente alto e uma maior complexidade do arranjo de sensores propostos para caracterizar a adulteração do que o método proposto neste projeto. Dessa forma, o presente projeto visa desenvolver um método qualitativo de análise de bebidas alcoólicas através de um único sensor eletroquímico capaz de reconhecer e fornecer um bom desempenho para discriminar marcas de whiskies e processos de adulteração dessa bebida. Além disso, não há

trabalhos na literatura que empregam as línguas eletrônicas em amostras de whisky o que gera novas oportunidades de emprego deste dispositivo.

2 OBJETIVOS

Desenvolver e estudar o funcionamento de novas línguas eletrônicas voltamétricas e aplicá-las em amostras de whisky com o intuito de verificar processos de falsificação com água, metanol, corante e também para discriminar marcas e misturas de whiskies.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes e Soluções

As soluções foram preparadas por solubilização dos reagentes, inicialmente em estado sólido ou por diluição de soluções concentradas dos reagentes. Em ambos os casos utilizou-se água desionizada obtida a partir de desionizador da marca Milli-Q. Os reagentes utilizados foram etanol (98%), metanol (98%) e hidróxido de sódio (NaOH) todos obtidos da MERCK (Darmstadt, Alemanha).

Eletrodos e instrumentação

Utilizou-se um potenciostato/galvanostato (microAutolabIII) e uma célula contendo três eletrodos. Como eletrodos de trabalho foram utilizados um eletrodo de cobre (Cu). Como contra eletrodo e eletrodo de referência utilizaram-se, respectivamente, um fio de platina e um eletrodo Ag/AgCl (KCl saturado). Vale ressaltar, que o eletrodo de referência foi construído no laboratório conforme procedimento descrito na literatura (PEDROTTI et al, 1996)

Amostras

Inicialmente amostras sintéticas simplificadas de whisky, contendo diferentes misturas de água/etanol, foram preparadas no laboratório. Em uma segunda etapa, amostras de whisky

comercial foram adquiridas no supermercado local. As amostras adquiridas foram das seguintes marcas: Wall Street, Chanceler, Ballantine's Finest, Balantine's 12 years old, Old Eight e Ambassador 12 years old.

O processo de adulteração das marcas de whiskys envolvidas foi feito adicionando-se água ao produto comercial. Em seguida, adicionou-se a cada uma das amostras quantidade adequada de NaOH sólido, resultando em uma solução com concentração final de NaOH de 1 mol L⁻¹. Vale ressaltar, que o mesmo procedimento de adição de NaOH foi realizado na amostra de whisky sem a adição de água. A mistura de duas marcas de whisky é feita em uma proporção de 1:1 (v/v). A adição de glicose foi realizada para simular a adição de corantes.

Análise dos dados

A Análise de Componentes Principais (Principal Component Analysis, PCA) foi realizada no programa Statística 8 (StatSoft.Inc, EUA) através dos diferentes valores de corrente registrados no voltamograma de cada solução ou amostra. Assim, obtiveram-se gráficos bidimensionais (gráficos de escores) nos quais foi possível classificar cada solução ou amostra. Todos os testes realizados com o eletrodo de cobre foram repetidos 3 vezes com a superfície do eletrodo previamente polida em alumina obtida da Almatís (A1000, EUA). A Figura 2 mostra como é realizada a análise quimiométrica dos dados.

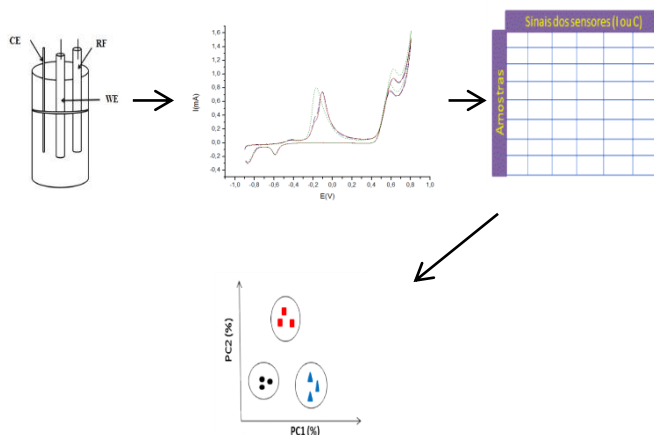


Figura 2: Representação esquemática do tratamento quimiométrico dos dados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Eletrodo de trabalho de Cu

Na literatura (PAIXÃO, 2004), é sabido que a oxidação do etanol sobre superfície de cobre é facilitada em solução alcalina. Uma vez que, o sinal voltamétrico é susceptível a alteração da concentração de etanol, esse eletrodo seria um excelente candidato para extrair a informação da língua eletrônica em desenvolvimento. Dessa forma, iniciaram-se estudos utilizando o eletrodo de cobre como eletrodo de trabalho.

Nesta fase, foram realizados testes para avaliar o comportamento do analito constituído apenas por água, etanol e eletrólito suporte, com o intuito de simular o comportamento eletroquímico da bebida. Inicialmente, com esse eletrodo de trabalho de cobre, registrou-se um voltamograma cíclico em solução contendo NaOH 1 mol L⁻¹ na faixa de trabalho de -0,9 a 0,8 V. O voltamograma resultante está reportado na Figura 3.

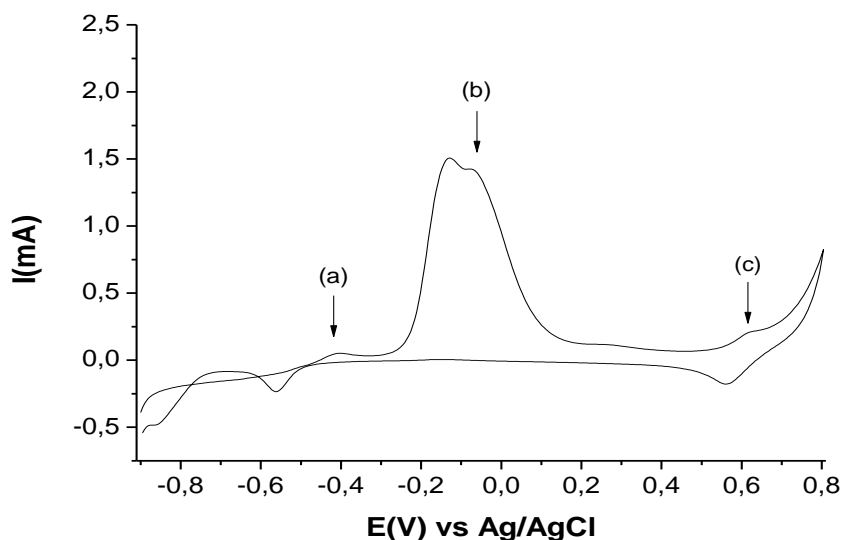
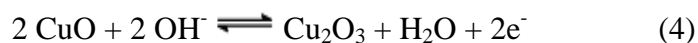
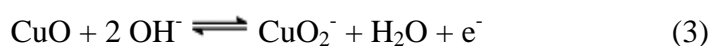
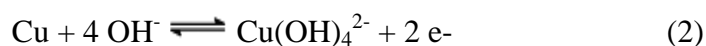
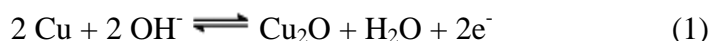


Figura 3: Voltamograma cíclico registrado com o eletrodo de cobre em uma solução de NaOH 1 mol L⁻¹. Velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹.

Destacam-se no voltamograma três regiões distintas: o pico de corrente em (a) por volta de -0,4 V, região onde ocorre o processo de oxidação das espécies de Cu para Cu(I) (equação 1). O pico representado em (b), por volta de 0 V há a formação de Cu (II), equação 2 e, por volta de 0,6 V (c), há a oxidação de Cu (II) à Cu (III), por dois diferentes mecanismos, descritos pelas equações 3 e 4, na superfície do eletrodo. Ocorre ainda a formação de espécies de Cu(II) na forma de CuO, no potencial de 0 V (PAIXÃO, 2004).



Com adições sucessivas de etanol à célula eletroquímica, Figura 4, um processo irreversível pode ser observado na região que corresponde à formação da espécie de Cu (III) ($E = 0,6 \text{ V}$), demonstrando assim que a oxidação do etanol na superfície do eletrodo de cobre é mediada pelas espécies de Cu (III).

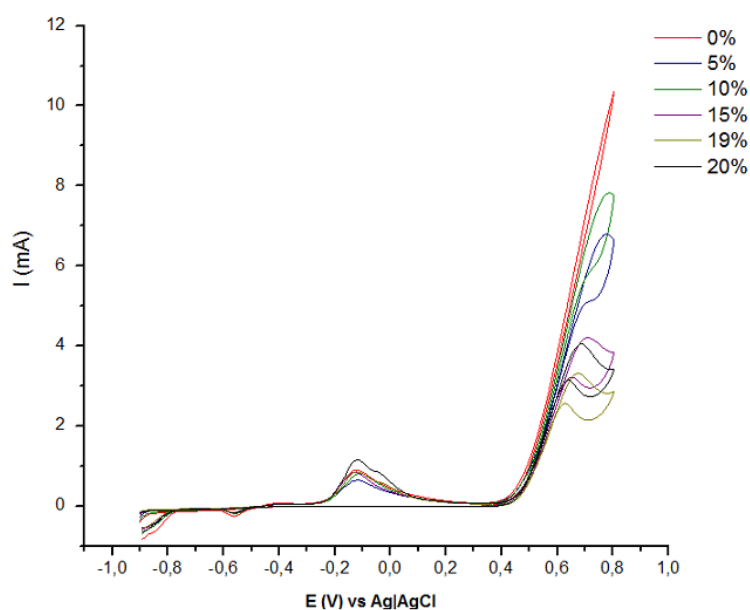


Figura 4: Voltamogramas cíclicos registrados com eletrodo de trabalho de cobre com a adição de etanol. Eletrólito suporte: NaOH 1 mol L⁻¹. Velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹.

Na Figura 4, nota-se visualmente uma diferenciação dos valores de corrente registrados por volta de 0,6V com o aumento da concentração de etanol na solução. Essa observação sugere uma maior possibilidade de discriminação de soluções analíticas contendo diferentes concentrações de etanol. Aplicados os dados fornecidos pelos voltamogramas (valores de corrente) no programa Statistica, obteve-se o seguinte gráfico de escores da Figura 5.

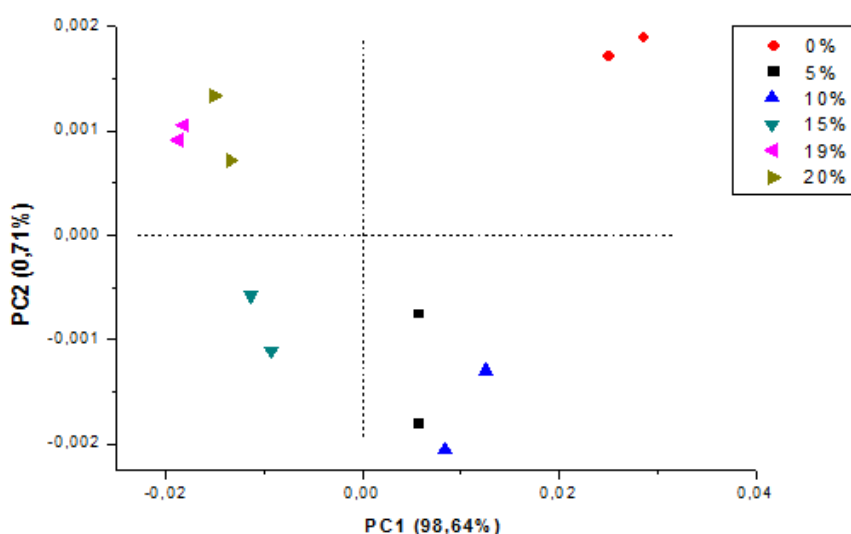


Figura 5: Gráfico de escores correspondente aos voltamogramas, em duplicata, registrados nas soluções de água/etanol da Figura 4.

No gráfico de escores reportado na Figura 5 nota-se a possibilidade de uma diferenciação qualitativa das amostras. As soluções mais semelhantes encontram-se no mesmo quadrante nesse caso. A amostra sem etanol encontra-se sozinha no primeiro quadrante, o que indica visivelmente que essa mistura não contém etanol. Já para as medidas de 5% a 10% pertence a uma área completamente diferente da anterior, mas que possui um gradiente de concentração de amostra que pode se apresentar em um mesmo quadrante. Estas duas substâncias não foram satisfatoriamente identificadas a uma determinada localização no gráfico. As de 15% se encontram isoladas e com uma certa proximidade relevante, pode-se

afirmar que tanto esta concentração quanto a de 0% teve as regiões mais identificáveis do gráfico. Vale ressaltar que sempre devido a características químicas, e mesmo em um ambiente controlado, uma amostra nunca será perfeitamente igual a outra, isto só aconteceria se compostos orgânicos variados estiverem em uma mesma proporção em toda a bebida. As porcentagens de 19% e 20% possuem uma concentração muito próximas uma da outra, isto indica que estas podem coincidir no mesmo quadrante, mas que estão localizadas em uma área cartesiana diferente. As únicas medidas que não foram evidentemente reconhecidas foram as de 5% e de 10%, pois, apesar de estarem no mesmo quadrante, os pontos estão muito difusos para uma razoável diferença de concentração.

Análise das bebidas alcoólicas comerciais

Uma vez verificada a possibilidade de utilização do eletrodo de cobre para a diferenciação de soluções contendo diferentes teores alcoólicos em soluções aquosas, iniciaram-se estudos com amostras comerciais de whiskies. O procedimento de adulteração das amostras está descrito na parte experimental. Inicialmente iniciou-se os estudos com a amostra de whisky da marca Wall Street. A Figura 6 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos em soluções do whisky comercial e adulteradas com a adição de água.

Todas as legendas dos gráficos abaixo, Figura 6, revelam a porcentagem de whisky contida na amostra, ou seja, 100% para bebida com apenas whisky, 80% de whisky e 20% de água e assim por diante conforme observado nos respectivos valores reportados na legenda da Figura 6.

Tabela 1: Misturas preparadas com as três marcas de whisky: Wall Street, Ballantine's e Chanceler.

Amostra	Água	Whisky
1	0%	100%
2	20%	80%
3	50%	50%
4	70%	30%
5	80%	20%
6	90%	10%

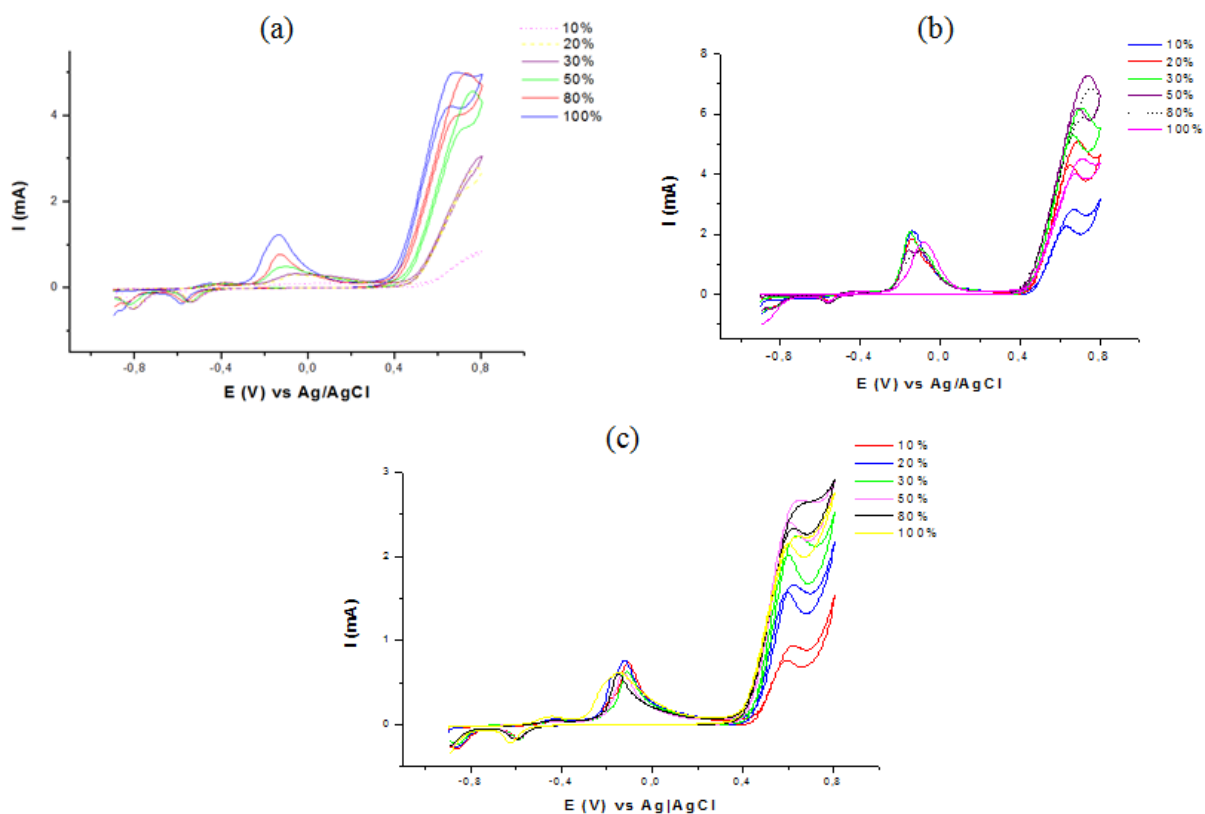


Figura 6: Voltamogramas cíclicos registrados com eletrodo de cobre na amostra de whisky (a) Wall Street, (b) Ballantine's e (c) Chanceler e suas misturas com água em NaOH 1 mol L^{-1} . Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .

Nota-se na Figura 6 que à medida que se adiciona água no whisky comercial observa-se uma diminuição do pico referente ao processo de oxidação do etanol. Dessa forma, nota-se que qualitativamente é bem evidente a possibilidade de reconhecimento de um padrão de adulteração que altere o conteúdo de etanol da amostra. Neste whisky também evidenciou-se uma alteração do pico de oxidação em 0 V, referente ao processo de formação das espécies de Cu(II). Vale destacar, que esse fato pode ser interessante visando à diferenciação entre as marcas dos whiskies analisados. Para o whisky da marca Ballantine's observa-se que o pico entre -0,2 e 0,0 V, que refere-se somente ao processo de oxidação das espécies de Cu(I) (equação 1) apresenta um valor de corrente da ordem de 2 mA, quase o dobro do whisky da marca anterior. Já o whisky Chanceler possui seu valor nominal de etanol da ordem de 30% a 50%, e pico entre -0,2 e 0,0 V apresenta o menor valor dentre os whiskies analisados. Dessa forma, cada uma dessas amostras possui suas particularidades, isto é, uma impressão digital.

Para facilitar a visualização dos padrões para cada amostra, um gráfico de escores para cada um dos procedimentos de adulteração de cada marca estão representados na Figura 7.

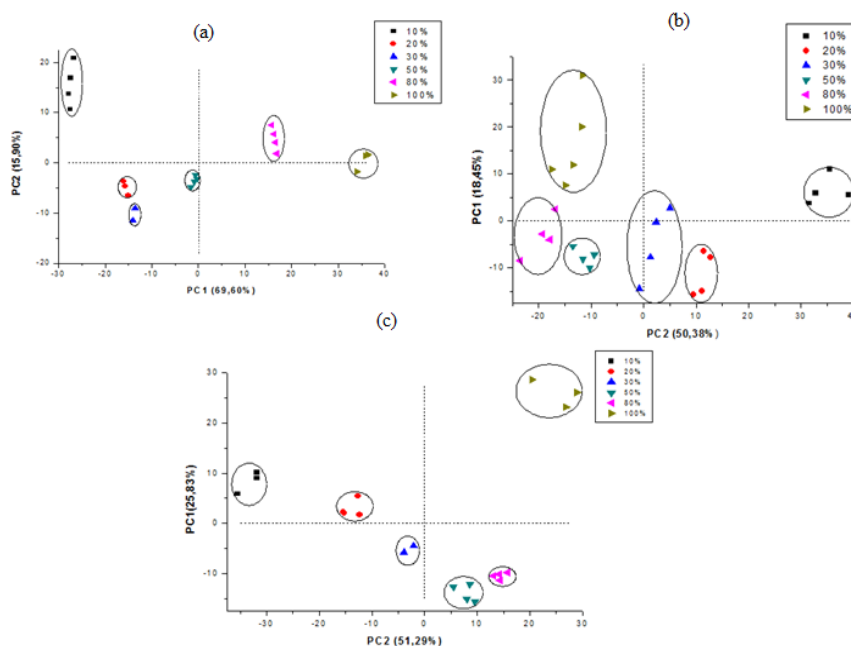


Figura 7: Gráfico de escores correspondente aos voltamogramas, registrados nas amostras de whisky (a) Wall Street, (b) Ballantine's e (c) Chanceler da figura 6.

Nota-se claramente a formação de grupos bem definidos, o que resultaria em uma clara diferenciação de uma amostra adulterada e não adulterada com água. O conjunto de dados originais são em média 698 variáveis que conseguem interconectar as amostras parecidas de maneira que haja um melhor rearranjo espacial e que contenha um maior número de informações desses dados. Isto é perceptível acima no gráfico, já que no plano cartesiano a segregação de dados parecidos fora muito bem definida no caso do Whisky Chancellor.

Na tentativa de tentar diferenciar entre as marcas de whiskies, utilizou-se os valores de corrente dos registros voltamétricos para construir um novo gráfico de escores levando em consideração as marcas, Figura 8. Inicialmente, os dados foram obtidos para um pequeno conjunto de três marcas de whisky. Posteriormente, verificou-se o emprego da técnica para processos de adulteração com whiskies de marcas mais econômicas.

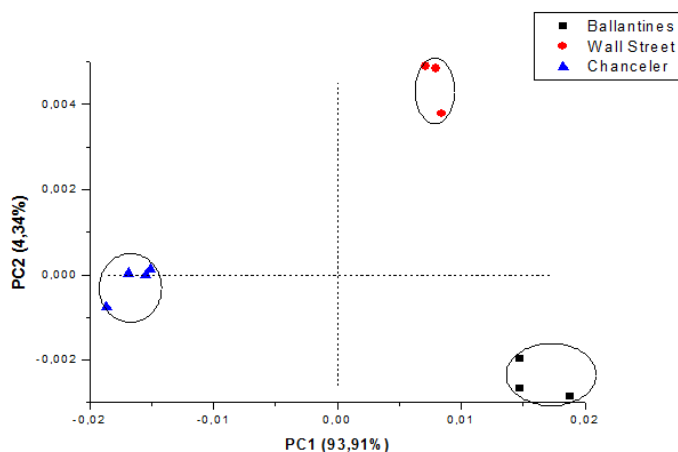


Figura 8: Gráfico de escores correspondente a amostras das três marcas de whisky puro e sem adulteração (100%).

Como já era previsto, a análise de componentes principais discriminou cada whisky em um quadrante, algumas amostras naturalmente acabam se deslocando um pouco mais da área, mas no geral boa parte dos pontos estão próximos, e isso caracteriza e identifica os três whiskies em questão. Este gráfico será à base de comparação para novas amostras das bebidas deste gênero no mercado para observar se esta está de acordo com a legislação Brasileira. Nota-se que similarmente ao que se propõe o dispositivo comercial Rotguntonix, um conjunto

de 3 eletrodos contendo um eletrodo de Cu, Ag/AgCl(sat) e Pt também é capaz de diferenciar entre marcas de whisky com facilidade.

Posteriormente, o whisky foi adulterado com metanol. Foram preparadas amostras de 0% a 20% de metanol adicionado ao whisky Wall Street. A Figura 9 apresenta o voltamograma e o gráfico de escores do whisky Wall Street adulterado com metanol. A legenda está relacionada a porcentagem de whisky contida em cada amostra.

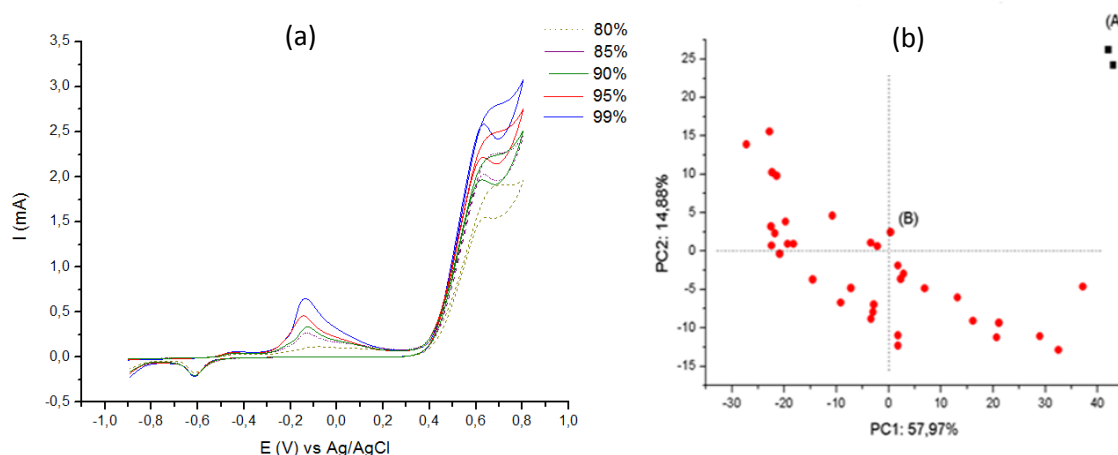


Figura 9: (a) voltamograma cíclico registrado com eletrodo de trabalho de cobre em amostras de whisky Wall Street adulterado com metanol em concentrações de 1 a 20% e (b) gráfico de escores obtido a partir dos dados do voltamograma (a).

No gráfico de escores da Figura 9, a amostra (A) é o whisky puro. Já todas as amostras (B) são variações obtidas do mesmo whisky com variadas porcentagens de metanol entre 1% a 20%. A diferença entre as amostras é bastante evidente, já que o whisky não adulterado está limitado em um quadrante apenas. Entretanto, as amostras adulteradas resultaram em um padrão variado e disperso no gráfico de escores, no qual não foi possível correlacionar as concentrações de metanol em regiões localizadas. O voltamograma também apresenta diferenças entre as amostras de whisky, segundo os padrões de corrente obtidos.

Além disso, é possível ampliar a análise do processo de discriminação de adulterações de whisky alterando-se as marcas dessas bebidas. Ao variar a concentração de água em duas

marcas diferentes de whisky, Figura 10, ainda sim pode-se observar diferentes regiões no gráfico de escores conforme ambos os parâmetros.

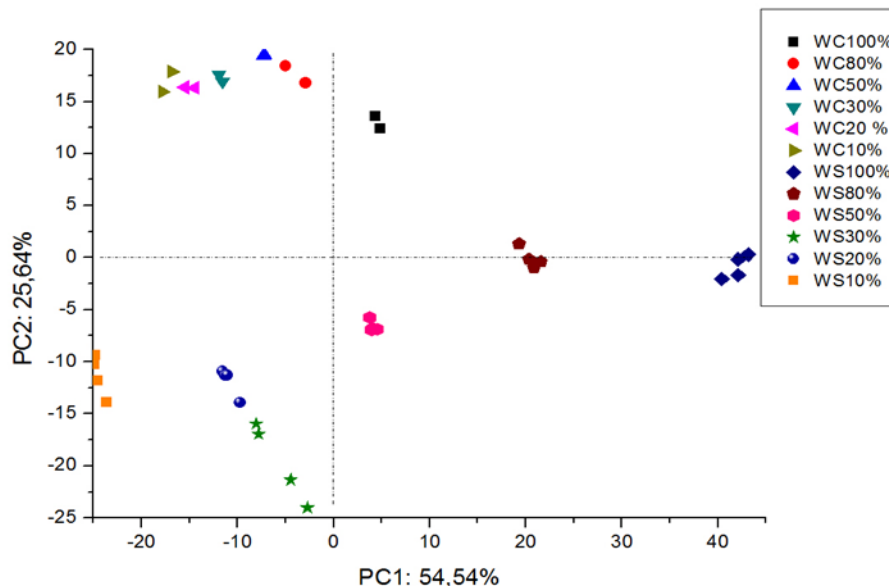


Figura 10: Gráfico de escores correspondentes as amostras de Whisky Chancellor (WC) e Whisky Wall Street (WS) variando-se sua concentração (v/v) com água.

No gráfico da Figura 10 pode-se observar que a Análise de Componentes Principais pode reconhecer e agrupar determinadas adulterações conforme um padrão estabelecido. Apesar de alguns dados apresentarem alta variância, pode-se observar que os dados do Whisky Chancellor se concentraram na parte superior dos quadrantes, embora seja difícil delimitar regiões em baixas concentrações deste whisky. Já os dados do Whisky Wall Street se concentraram na parte inferior do gráfico e apresentam melhor precisão nos dados adquiridos. A exceção é na concentração diluída de 30% de whisky.

Um outro tipo de adulteração que pode ser configurada é empregar corantes para a bebida, tais como caramelo e açúcar. A composição básica dessas substâncias são os carboidratos. A Figura 11 mostra o resultado da adição de uma quantidade conhecida de glicose, um carboidrato, a amostra de whisky. Este gráfico de escores evidencia a capacidade

do eletrodo em distinguir a concentração de glicose adicionada. Os potenciais aplicados são $E_i = -0,9 \text{ V}$, $E_{v1} = 0,8 \text{ V}$ e $E_f = E_i$.

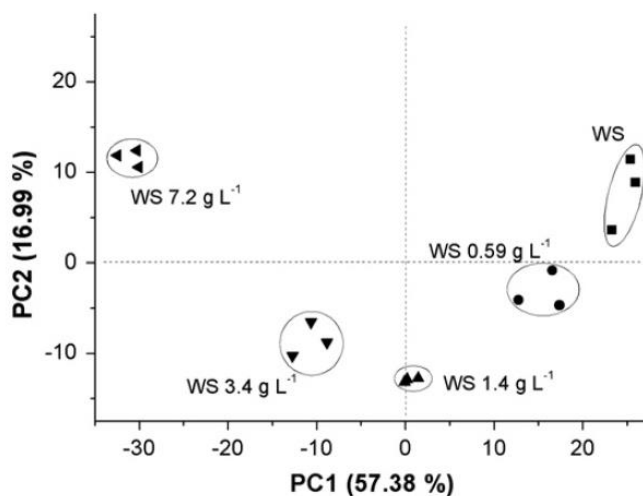


Figura 11: Gráfico de escores obtidos através da PCA com eletrodo de trabalho de cobre para o whisky Wall Street com adições de glicose nas seguintes concentrações: 0,59 g.L⁻¹, 1,4 g.L⁻¹, 3,4 g.L⁻¹ e 7,2 g.L⁻¹.

O método empregado também pode ser usado para testes em amostras compostas por diferentes tipos de whisky e suas misturas. A Figura 12 mostra o resultado obtido na realização do método empregado para as marcas de whisky, todos efetuados em triplicata. Cada marca foi bem agrupada em uma determinada região com um valor de 77,48% da variância total. Para verificar a eficácia do método misturou-se duas marcas de whisky para configurar uma adulteração através do uso de um whiskey mais barato, no caso o Wall Street. Misturas de Wall Street (WS) com Ambassador 12 years old (Amb+Ws), Old Eight (O8+WS), Ballantine's Finest (Bf+Ws), Chancellor (Ch+Ws) e Balatine's 12 years old (Bl12+WS) foram analisados. A figura 12 mostra que os agrupamentos das misturas divergiram de maneira significativa do whiskies puros. Logo, este método se revela eficaz para avaliação de processos de adulteração deste tipo de bebida (NOVAKOWSKI, BERTOTTI, PAIXÃO, 2011).

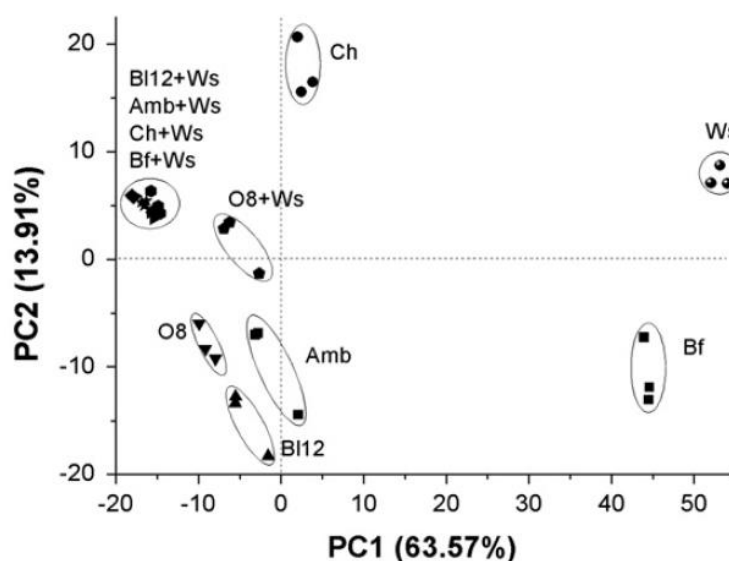


Figura 12: Gráfico de escores obtidos através da PCA com eletrodo de trabalho de cobre para diferentes marcas de whisky e suas respectivas misturas.

5 CONCLUSÕES

Após a realização de vários experimentos e testes analíticos, foi possível desenvolver um método analítico para o reconhecimento de amostras de Whisky adulteradas com água, metanol e corante e entre as marcas comerciais. Com o uso da voltametria cíclica e técnicas quimiométricas (Análise de Componentes Principais), o gráfico de escores resultante, apresenta regiões distintas com as amostras de características diferentes tanto as adulteradas com água, metanol e glicose. Todas as falsificações foram caracterizadas através das diferentes localizações das análises nos gráficos de escores. As diferentes amostras de whisky foram bem caracterizadas através das diferentes localizações dos padrões no gráfico de escores. A familiarização dos dados e a observação dos voltamogramas das amostras feitas em laboratório auxiliaram na definição dos parâmetros analíticos, como potencial, tempo de equilíbrio, e eletrodos usados para o desenvolvimento da língua eletrônica.

Cada amostra de whisky possui uma diferente impressão digital química diferente, faz com que o eletrodo de Cu seja um elemento bastante interessante para extrair a informação

química necessária. Com isso, essa grande quantidade de dados extraídos das amostras de whiskies foram tratadas estatisticamente reduzindo a dimensão dos dados em um gráfico de escores, sendo este procedimento realmente efetivo para discriminar rapidamente as amostras.

A otimização deste experimento realizado em bebidas alcoólicas poderá ser expandido para outras áreas que necessitem do emprego de análises rápidas, de baixo custo e de boa confiabilidade.

Como perspectiva, este trabalho mostra a possibilidade de desenvolvimento de sensores de baixo custo que podem ser usados de forma simples, eficaz e robusta no próprio ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APETREI, C., APETREI, I.M., NEVARES, I., DEL ALAMO, M., PARRA, V., RODRIGUEZ-MENDEZ, M.L., DE SAJA, J. A., Using an e-tongue based on voltammetric electrodes to discriminate among red wines aged in oak barrels or aged using alternative methods: Correlation between electrochemical signals and analytical parameters, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 2588.

BADOLATO, Elza Schwars Gastaldo; DURAN, Maria Cristina. Risco de intoxicação por metanol pela ingestão de bebidas alcoólicas. *Arch. clin. psychiatry* (São Paulo, Impr.), v. 27, n. 2, p. 90-2, 2000.

BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2.ed. New Jersey: John Wiley, 2000. 833 p.

BOCKRIS, J. O'M et al. **Modern electrochemistry 2A, vol. 2A: Fundamentals of electrodicts**. 2nd ed. New York, USA: Plenum Press, c1998-c2000. 3 v.

Brasil, Leis, Decretos, etc. Decreto no. 2314 de 4 de set de 1997. Diário Oficial da União, Brasília, n. 171, 5 de set de 1997, Seção I (1997).

CALVO, D., GROSSI, M., CORTINA, M., DEL VALLE, M., Automated SIA System Using an Array of Potentiometric Sensors for Determining Alkaline-Earth Ions in Water. *Electroanalysis*, 19 (2007) 644.

CHRISTIE, O. H. J., Introduction to multivariate methodology, an alternative way?, *Chemometrics Intell. Lab. Syst.*, 29 (1995) 177.

COMPTON, Richard G; BANKS, Craig E; **Understanding voltammetry**. London, GBR: Imperial College Press, c2011. xiii, 429.

CORTINA-PUIG, M., MUNOZ-BERBEL, X., ALONSO LOMILLO, M. A., MUNOZ-PASCUAL, F. J., DEL VALLE, M., EIS multianalyte sensing with an automated SIA system—An electronic tongue employing the impedimetric signal. *Talanta* 72 (2007) 774.

DAS, R., SELKE, S., HARTE, J., Development of electronic nose method for evaluation of HDPE flavour characteristics, correlated with organoleptic testing, *Packag. Technol. Sci.*, 20 (2007) 125.

GARDNER, J. W, BARTLETT, P.N., A brief history of electronic noses, *Sens. Actuator B-Chem.*, 18 (1994) 211.

HARRIS, Daniel C. **Análise química quantitativa**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC Ed, c2005. xvi, 876 p.

HAYASHI, K., YAMANAKA, M., TOKO, K., YAMAFUJI, K., Multichannel taste sensor using lipid membranes, *Sens. Actuator B-Chem.*, 2 (1990) 205.

KRAMER, K. E., ROSE-PEHRSSON, S. L., HAMMOND, M.H., TILLET, D., STRECKERT, H.H., Detection and classification of gaseous sulfur compounds by solid electrolyte cyclic voltammetry of cermet sensor array, *Anal. Chim. Acta*, 584 (2007) 78.

LEONTE, I. I., SEHRA, G., COLE, M., HESKETH, P., GARDNER, J. W., Taste sensors utilizing high-frequency SH-SAW devices. *Sens. Actuator B-Chem.*, 118 (2006) 349.

LU, W., DONG, Y., DONG, E., JIA, H. B., A novel soft sensor for Chinese tea characterization. *Rare Metal Mat. Eng.*, 35 (2006) 417.

LVOVA, L., MARTINELLI, E., MAZZONE, E., PEDE, A., PAOLESSE, R., DI NATELE, C., D'AMICO, A., Electronic tongue based on an array of metallic potentiometric sensors. *Talanta*, 70 (2006) 833.

MARTINA, V., IONESCU, K., PIGANI, L., TERZI, F., ULRICI, A., ZANARDI, C., SEEBER, R., Development of an electronic tongue based on a PEDOT-modified voltammetric sensor. *Anal. Bioanal. Chem.*, 387 (2007) 2101.

MATTOSO, L.H.C., Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA (2001) 33. MICONE, P.G., GUY, C., Odour quantification by a sensor array: An application to landfill gas odours from two different municipal waste treatment works, *Sens. Actuator B-Chem.*, 120 (2007) 628.

NAGATO, Leticia Araujo Farah et al. Monitoramento da autenticidade de amostras de bebidas alcoólicas enviadas ao Instituto Adolfo Lutz em São Paulo. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 21, p. 39-42, 2001.

NOVAKOWSKI, Wander; BERTOTTI, Mauro; PAIXAO, Thiago RLC. Use of copper and gold electrodes as sensitive elements for fabrication of an electronic tongue: Discrimination of wines and whiskies. *Microchemical Journal*, v. 99, n. 1, p. 145-151, 2011.

PAIXÃO, Thiago Regis Longo Cesar da. **Utilização de eletrodos de Cu e Au em eletroanalítica: detecção amperométrica de etanol em ar exalado e outras aplicações.** 2004. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

PARRA, V., ARRIETA, A. A., FERNANDEZ-ESCUADERO, J.A., GARCIA, H., APETREI, C., RODRIGUEZ-MENDEZ, M.L., DE SAJA, J.A., E-tongue based on a hybrid array of voltammetric sensors based on phthalocyanines, perylene derivatives and conducting polymers: Discrimination capability towards red wines elaborated with different varieties of grapes, *Sens. Actuator B-Chem.*, 115 (2006) 54.

PEDROTTI, Jairo J.; ANGNES, Lucio; GUTZ, Ivano GR. Miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions. *Electroanalysis*, v. 8, n. 7, p. 673-675, 1996.

PERES, L.O., GRUBER, J., The use of block copolymers containing PPV in gas sensors for electronic noses, *Mater. Sci. Eng. C-Biomimetic Supramol. Syst.*, 27 (2007) 67.

PIOGGIA, G., DI FRANCESCO, F., MARCHETTI, A., FERRO, M., AHLUWALIA, A., A composite sensor array impedentiometric electronic tongue: Part I. Characterization. *Biosens. Bioelectron.*, 22 (2007) 2618.

RIUL, A., DE SOUSA, H.C., MALMEGRIM, R.R., DOS SANTOS, D.S., CARVALHO, A., FONSECA, F.J., OLIVEIRA, O.N., MATTOSO, L.H.C., Wine classification by taste sensors made from ultra-thin films and using neural networks, *Sens. Actuator B-Chem.*, 98 (2004) 77.

Rotgutonix[®] disponível em: <http://www.curiosite.com/html/regalos-originales/engarrafonix.html>. Acesso em 07.03.2016.

RUSSELL, Inge; STEWART, Graham (Ed.). **Whisky: technology, production and marketing**. Elsevier, 2014.

SKOOG, Douglas A; HOLLER, F James; CROUCH, Stanley R. **Principles of instrumental analysis**. 6 ed. Australia: Thomson, 2007. 1039 p.

TOKO, K., Multichannel chemical sensor with global selectivity, *Rev. Heteroatom Chem.*, 14 (1996) 245.

TWOMEY, K., TRUEMPER A., MURPHY, K., A potable sensing system for electronic tongue operations. *Sensors*, 6 (2006) 1679.

VLASOV, Y.G., LEGIN, A. V., RUDMITSKAYA, A. M., DINATALE, C., DAMICO, A., Multisensor system with an array of chemical sensors and artificial neural networks (electronic tongue) for quantitative analysis of multicomponent aqueous solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 69(6): p. 848-853, 1996.

WEI, Z., WANG, J., Tracing floral and geographical origins of honeys by potentiometric and voltammetric electronic tongue, *Computers and Electronics in Agriculture*, 108 (2014) 112-122.

WEI, Z., WANG, J., ZHANG, X., Monitoring of quality and storage time of unsealed pasteurized milk by voltammetric electronic tongue, *Electrochimica Acta*, 88 (2013) 231–239.

WINQUIST, F., WIDE, P., LUNDSTROM, I., An electronic tongue based on voltammetry. *Analytica Chimica Acta*. 357(1-2): p. 21-31, 1997.

WOLD, S., ESBENSEN, K., GELADI, P., Principal component analysis, *Chemometrics Intell. Lab. Syst.*, 2 (1987) 37.