



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

Programa de Pós-graduação em Química



OVÍDIO JOSÉ TEIXEIRA JÚNIOR

Desenvolvimento de Método Analítico combinado com ferramentas
quimiométricas para Identificação de Adulterações de Vodcas

ARARAQUARA

2018

OVÍDIO JOSÉ TEIXEIRA JÚNIOR

Desenvolvimento de Método Analítico combinado com ferramentas
quimiométricas para Identificação de Adulterações de Vodcas

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre em
Química

Orientadora: Profa. Dra. Mary Rosa Rodrigues de Marchi

ARARAQUARA

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

T266d Teixeira Júnior, Ovídio José
Desenvolvimento de método analítico combinado com
ferramentas quimiométricas para identificação de
adulterações de vodcas / Ovídio José Teixeira Júnior. –
Araraquara : [s.n.], 2018
61 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Mary Rosa Rodrigues de Marchi

1. Vodca. 2. Adulterações. 3. Cromatografia a gás.
4. Quimiometria. 5. Química analítica. I. Título.

Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

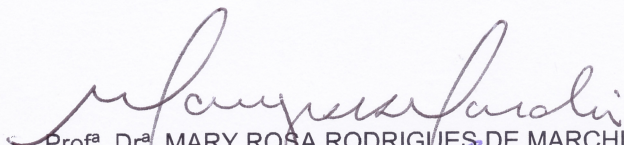
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Desenvolvimento de Método Analítico combinado com ferramentas quimiométricas para Identificação de Adulteração de Vodcas"

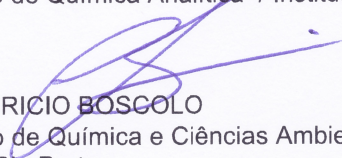
AUTOR: OVÍDIO JOSÉ TEIXEIRA JÚNIOR

ORIENTADORA: MARY ROSA RODRIGUES DE MARCHI

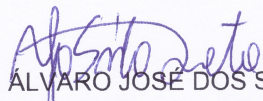
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof^a. Dr^a. MARY ROSA RODRIGUES DE MARCHI
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. MAURICIO BOSCOLO

Departamento de Química e Ciências Ambientais / Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - UNESP - São José do Rio Preto


Prof. Dr. ALVARO JOSÉ DOS SANTOS NETO

Departamento de Química e Física Molecular / Instituto de Química - USP - São Carlos

Araraquara, 19 de março de 2018

DEDICATÓRIA

A Deus, à minha família e aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

À professora Dra. Mary Rosa pela orientação, amizade, incentivo, confiança e apoio durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Grupo de Estudos em Saúde Ambiental e Contaminantes Orgânicos (GRESO) pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e seu grupo de pesquisa (GAIA) por todos ensinamentos e por permitir a realização das análises envolvidas neste estudo.

Ao professor Dr. Marcos Nogueira Eberlin da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e todos colegas do laboratório Thomson pela recepção, ensinamentos e colaboração direta com este trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos e à Fundação de Apoio à Ciência Tecnologia e Educação (FACTE) pelo financiamento dos materiais necessários para a realização deste estudo.

À Dani por todo incentivo, carinho, apoio e paciência.

Aos meus alunos por todo apoio e compreensão nos momentos em que estive ausente.

Aos meus amigos de república, principalmente ao Guilherme, parceiro de todas horas e a minha amiga Mariana, por sempre me hospedar em Campinas.

A todos que contribuíram de alguma forma para que o trabalho fosse realizado.

RESUMO

A adulteração de bebidas alcoólicas é um problema criminal, de saúde pública e econômico para um país. Economicamente, essas adulterações tornam o produto mais acessível para a população de menor poder aquisitivo, ampliando o seu consumo, além de representar perdas econômicas para o fabricante e toda a cadeia de comercialização do produto, incluindo o fisco, configurando um crime. Este tipo de crime pode trazer sérios riscos à saúde do consumidor podendo, inclusive, levá-lo a óbito. Conhecer o perfil de composição das bebidas originais e compará-las com amostras de bebidas adulteradas é uma importante ferramenta para identificação dessa prática delituosa. Segundo informações da Polícia Federal, entre as bebidas alcoólicas mais adulteradas no contexto brasileiro estão as vodcas. Sendo assim, esse trabalho tem como proposta desenvolver um método analítico utilizando a cromatografia gasosa associada a espectrometria de massa (GC-MS) e espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), ambas as técnicas associadas a tratamentos quimiométricos, que possibilite a identificação de adulterações em vodcas apreendidas pelas polícias Civil e Federal do Brasil. O desenho experimental incluiu a análise de três lotes das quinze principais marcas de vodcas (n=44; uma das marcas continha apenas dois lotes) vendidas no mercado brasileiro. Para avaliação do método proposto por GC-MS foram realizadas análises às cegas de 9 marcas (cinco iguais às utilizadas no desenvolvimento do método e quatro novas marcas), em triplicata (n=39), compradas em bares, restaurantes e empórios de cidades do interior do estado de São Paulo, aplicando o método desenvolvido. As análises cromatográficas por HS-SPME-GC-MS combinadas com análise não supervisionada dos dados (PCA e HCA) permitiram encontrar marcadores em sete diferentes marcas. Dessa forma, o método desenvolvido é mais uma ferramenta na identificação de adulterações em determinadas marcas de vodcas vendidas no mercado brasileiro. A avaliação do método não foi realizada por ICP-MS pois os resultados não permitiram diferenciar a maioria das marcas.

Palavras-chave: Vodcas. Adulteração. Cromatografia gasosa. Quimiometria.

ABSTRACT

Adulteration of alcoholic beverages is a criminal public health and economic problem for a country. Economically these adulterations make the product more accessible to the population with lower purchasing power by increasing its consumption, by representing economic losses for the manufacturer, and by the whole chain of product commercialization to include avoidance of taxes that constitutes a felony. This type of crime can pose serious health risks to consumers and may even lead to death. Knowing the composition profile of the original drinks and comparing them with samples of adulterated beverages is an important tool to identify this practice. According to information from the Brazilian Federal Police, vodka is among the most falsified alcoholic beverages in Brazil. The aim of this work is to develop an analytical method using gas chromatography associated with mass spectrometry (GC-MS) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), both techniques associated with chemometric identification of adulterations in vodka seized by the Civil and Federal police of Brazil. The experimental design included the analysis of three batches of the fifteen major brands of vodka ($n = 44$, one of the brands contained two batches) sold in the Brazilian market. In order to evaluate the method proposed by GC-MS, we applied the methodology by performing blind analyzes of nine brands (five equal to those used in the development of the method and four new brands), in triplicate ($n = 39$), purchased in bars, restaurants and emporiums in the cities around São Paulo. Chromatographic analyzes by HS-SPME-GC-MS combined with unsupervised analysis of the data (PCA and HCA) allowed to find markers in seven different brands. Thus, the method developed is another tool in the identification of adulterations in certain brands of vodka sold in the Brazilian market. The evaluation of the method was not performed by ICP-MS because the results did not allow differentiating the majority of the brands.

Keywords: Vodkas. Adulteration. Gas Chromatography. Chemometric.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1. Consumo e adulteração de bebidas alcoólicas.....	13
1.2. Vodcas.....	14
1.3. Principais técnicas analíticas para análise de destilados	16
1.4. Estudos com vodcas no Brasil.....	18
2. OBJETIVO.....	20
2.1. Objetivos Específicos	20
3. PARTE EXPERIMENTAL	21
3.1 Escolha das Vodcas.....	21
3.2 Otimização do método cromatográfico por HS-GC-MS.....	22
3.3. Identificação dos componentes voláteis das vodcas estudadas	23
3.4 Avaliação do método baseado em HS-GC-MS	24
3.5 Análise de inorgânicos por ICP-MS	24
3.6. Análise estatística dos dados	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1 Escolha das Vodcas	26
4.2 Otimização do método cromatográfico por HS-GC-MS	26
Tabela 3. Condições cromatográficas otimizadas.....	26
4.3. Identificação dos componentes voláteis das vodcas estudadas	31
4.3. Avaliação do método proposto	40
4.4. Análise de inorgânicos por ICP-MS	46
5 CONCLUSÕES	50
REFERÊNCIAS	52
ANEXOS	58
Anexo I - SOCIEDADE BRASILEIRA DE VAREJO E CONSUMO – Vendas de vodcas no Brasil em 2013.....	58
Anexo II - FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ.Álcool e trânsito: pesquisadora analisa o consumo de bebida entre motoristas.....	59

Anexo III - WORLD HEALTH ORGANISATION. Global status report on alcohol and health 2014.	60
Anexo IV - WORLD HEALTH ORGANISATION. World health statistics 2017	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplos de matérias-primas utilizadas na produção de vodcas.....	15
Figura 2. Perfil cromatográfico da análise por HS-SPME-CG-MS, das amostras de vodca, em função dos diferentes substratos.	28
Figura 3. Segmentos do TIC, das análises por HS-SPME-GC-MS, das amostras de vodca fabricadas a partir de trigo.	30
Figura 4. Segmento do TIC (A) e do EIC(B) da marca M15 para o tempo de retenção em que ocorre a eluição do o-cimeno.	31
Figura 5. Espectros de massas do o-cimeno nos 3 lotes da marca M15.	32
Figura 6. Resultados da análise de componentes principais para HS-GC-MS (scores).	36
Figura 7. Resultados da análise de componentes principais para HS-GC-MS (loadings).	37
Figura 8. Dendograma, dos três lotes, das 15 marcas de vodcas analisadas por HS-GC-MS.....	38
Figura 9. Fragmentos do TIC, das análises por HS-SPME-GC-MS, das amostras M1 e AD4, fabricadas a partir de trigo. (1) 2-metil-1-butanol, (2) 3-metil-1-butanol, (3) 1-etil-2,3-dimetil-benzeno, (4) 1,2,3-trimetil-benzeno, (5) 2-etil-1,4-dimetil-benzeno, (6) 1-etil-2,4-dimetil-benzeno, (7) 2-etil-1,3-dimetil-benzeno, (8) 1,2,4,5-tetrametil-benzeno, (9) 1,2,3,5-tetrametil-benzeno, (10) octanoato de etila e (11) decanoato de etila.	41
Figura 10. Cromatograma de íons totais entre 4,1 – 9,8 minutos para as amostras M1, M5, AD3 e AD4. (1) β -Pineno; (2) γ -Terpineno; (3) o-Cimeno.....	42
Figura 11. Cromatograma de íons totais entre 4,0-30 minutos das amostras M17, M12, M16 e M4.....	43
Figura 12. Resultados da análise de componentes principais para ICP-MS (scores). 47	
Figura 13. Resultados da análise de componentes principais para ICP-MS (loadings).	48
Figura 14. Dendograma, dos três lotes, das 15 marcas de vodcas analisadas por ICP-MS.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Vodcas utilizadas para o desenvolvimento da parte experimental...	21
Tabela 2. Planejamento Doehlert para otimização da SPME no headspace ...	23
Tabela 3. Condições cromatográficas otimizadas.....	26
Tabela 4. Experimentos realizados para SPME no headspace (Volume final = 10 mL)	27
Tabela 5. Condições experimentais otimizadas no procedimento HS-SPME. .	28
Tabela 6. Compostos identificados na fração volátil das vodcas por HS-GC-MS	34
Tabela 7. Amostras utilizadas para a avaliação do método por HS-GC-MS....	45

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

OMS	Organização Mundial de Saúde
WHO	<i>World Health Organisation</i>
SPE	Extração em fase sólida (<i>Solid Phase Extraction</i>)
SPME	Microextração em fase sólida (<i>Solid Phase Microextraction</i>)
DI	Modo direto (<i>Direct mode</i>)
HS	<i>Headspace</i>
GC-MS	Cromatografia gasosa associada a espectrometria de massa (<i>Gas Chromatographic – Mass Spectrometry</i>)
MSD	<i>Mass Selective Detector</i>
GC × GC	Cromatografia gasosa bidimensional
PF	Polícia Federal
ICP-MS	Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (<i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
PCA	Análise de Componentes Principais (<i>Principal Component Analysis</i>)
HCA	Análise Hierárquica de Agrupamentos (<i>Hierarchical cluster analysis</i>)
TIC	Cromatograma de íons totais (<i>Total Ion Chromatogram</i>)
EIC	Cromatograma do íon extraído (<i>Extracted ion chromatogram</i>)
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
AD	Amostra Desconhecida

1. INTRODUÇÃO

1.1. Consumo e adulteração de bebidas alcoólicas

O uso de bebidas alcoólicas está presente em diversas culturas ao redor do mundo. Segundo dados recentes da Organização Mundial de Saúde (OMS), em 2016 foram consumidos, no Brasil, o equivalente a 8,9 litros de álcool puro por pessoa com idade igual ou superior a 15 anos (WORLD HEALTH ORGANISATION, 2017). O consumo de bebidas alcoólicas foi responsável por 5,9% das mortes em todo o mundo em 2012 (WORLD HEALTH ORGANISATION, 2014). O consumo continuado de bebidas alcoólicas pode levar a diversos distúrbios da saúde, como câncer bucal e orofaríngeo, câncer esofágico, câncer hepático, doença cerebrovascular, cirrose hepática, entre outros (PORTUGAL et al., 2014; CAN et al., 2018; GUILLÉN-MANCINA et al., 2018). Além disso, o consumo de bebidas alcoólicas também está relacionado a acidentes com veículos e homicídios (FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ, 2017). Os desdobramentos destes efeitos podem atingir não apenas o consumidor de bebidas alcoólicas, mas também, outras pessoas incluindo os acidentes de trânsito e os transtornos nas relações interpessoais (NAVARRO; DORAN; SHAKESHAFT, 2011).

Sendo um produto largamente consumido em todo o mundo, a adulteração de bebidas alcoólicas é um fator preocupante tanto em termos de saúde pública, quanto econômica e criminal. Estima-se que do total de bebidas comercializadas no mundo, aproximadamente 25% seja ilegal e, portanto, não registrada (WORLD HEALTH ORGANISATION, 2014). No Brasil, cerca de 1,5 L (aproximadamente 17% do consumo total) do consumo *per capita* de bebidas alcoólicas foi produzido ilegalmente em 2014 (WORLD HEALTH ORGANISATION, 2014). Além dos produtos sem registro para comercialização e, portanto, sem controle na sua composição, existem ainda as bebidas adulteradas. Do ponto de vista econômico, a adulteração de bebidas torna o preço dos produtos falsificados mais acessível e, conseqüentemente, favorecem o seu consumo pela população de menor poder aquisitivo (REHM et al., 2014).

Dessa forma, o conhecimento do perfil de composição de bebidas alcoólicas é imprescindível para detectar adulterações, bem como para

identificar o uso das mesmas por indivíduos envolvidos em ocorrências policiais ou de trânsito. Nas bebidas adulteradas já foram encontradas diversas substâncias, como hidrocloreto de polihexametileno guanidina (biocida antimicrobiano). Vodcas contaminadas com esse biocida foram responsáveis pela morte de mais de 1000 pessoas que foram internadas em hospitais russos, alegando ter ingerido vodka de origem ilegal, no período de agosto de 2006 e maio de 2007 (OSTAPENKO et al., 2011). Dentre as diversas opções de bebidas alcoólicas, as destiladas correspondem ao tipo mais consumido no mundo (50%), seguido da cerveja (35%); já as bebidas oriundas da fermentação da uva (vinho) correspondem a 8%. Na Região das Américas a cerveja é o tipo mais consumido (55%), seguido dos destilados (32,6%) e do vinho (11,7%) (WORLD HEALTH ORGANISATION, 2014). Os destilados são produzidos a partir de diferentes matérias-primas, as quais resultam em uma bebida com composição diferenciada de constituintes minoritários voláteis e não voláteis (WIŚNIEWSKA et al., 2016). Um representante expressivo dos destilados no mercado brasileiro são as vodcas. Em 2013, no Brasil, houve faturamento de US\$2,72 bilhões com a venda de 64,8 milhões de litros desta bebida, aumento no ano de 7,6% em volume de vendas e 9,7% em receita, de acordo com dados da Euromonitor (SOCIEDADE BRASILEIRA DE VAREJO E CONSUMO, 2015).

1.2. Vodcas

Segundo o Regulamento Europeu nº 110/2008, vodka é uma bebida destilada produzida com álcool etílico de origem agrícola, obtido através da fermentação —na presença de leveduras — de batatas, cereais ou outras matérias-primas agrícolas, a qual passa por um processo de destilação e / ou retificação de modo que as características organolépticas das matérias-primas utilizadas e os subprodutos formados durante a fermentação sejam seletivamente reduzidos. Este processo pode ser seguido por redestilação e / ou tratamento com auxiliares tecnológicos adequados, incluindo o tratamento com carvão vegetal ativado, para conferir ao produto características organolépticas especiais. O teor alcóolico mínimo por volume de vodka deve ser 37,5% (EUROPEAN UNION, 2008).

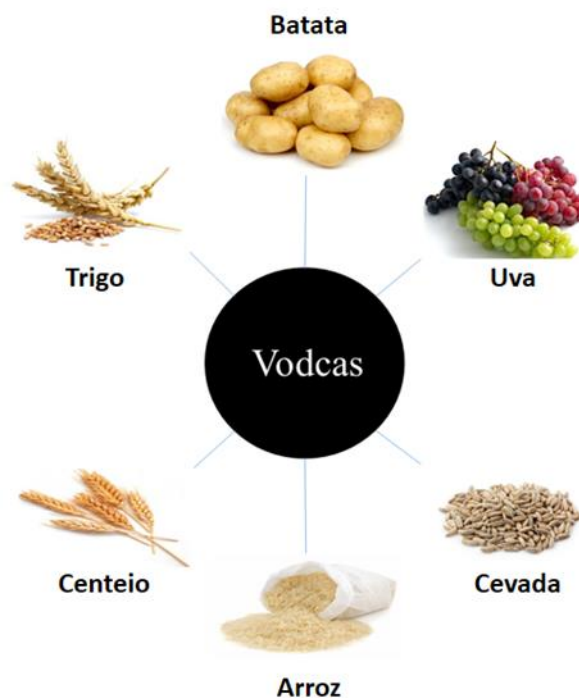


Figura 1. Exemplos de matérias-primas utilizadas na produção de vodcas.

No Brasil, o decreto nº 6.871, de 4 de junho de 2009, regulamenta que vodca, vodka ou wodka é a bebida com graduação alcoólica de trinta e seis a cinquenta e quatro por cento em volume, a vinte graus Celsius, obtida de álcool etílico potável de origem agrícola ou de destilado alcoólico simples de origem agrícola retificado, seguidos ou não de filtração por meio de carvão ativo, como forma de atenuar os caracteres organolépticos da matéria-prima original. A vodca poderá ser adicionada de açúcares até 2g/L e aromatizada com substância natural de origem vegetal (DECRETO Nº 6.871, DE 4 DE JUNHO DE 2009).

Devido à diversidade das matérias-primas utilizadas na fabricação (Figura 1), os produtos finais são também altamente diversificados. Existem diversas marcas de vodca no mercado, incluindo vodcas puras e aromatizadas, produzidas a partir de uma ou mais matérias-primas. Os processos de produção de vodca também diferem, o que influencia na composição final do produto. Desta maneira, a determinação quali e quantitativa dos constituintes minoritários nas vodcas representa um grande desafio para os analistas químicos (WIŚNIEWSKA et al., 2015).

Dentre os constituintes minoritários provenientes do processo de fermentação, estão incluídos: aldeídos, metanol, álcoois superiores, ésteres e ácidos orgânicos. A determinação do teor de compostos carbonílicos é um importante recurso na identificação de bebidas destiladas, como as vodcas. Seu conhecimento permite fazer uma avaliação preliminar do processo tecnológico de produção e da qualidade da matéria-prima empregada (SOWIŃSKI; WARDENCKI; PARTYKA, 2005).

O processo de produção de vodca inclui diversas destilações e a retificação com água do produto destilado, para atender ao teor de álcool permitido. Desta maneira, os compostos carbonílicos mencionados anteriormente encontram-se em baixas concentrações, requerendo a utilização de técnicas de pré-concentração para que seja possível a análise dos mesmos na fração volátil das vodcas (LACHENMEIER et al., 2003; NG, LAY-KEOW et al., 1996; SIRÍŠTOVÁ et al., 2012).

1.3. Principais técnicas analíticas para análise de destilados

Dentre as técnicas mais utilizadas na análise de destilados estão incluídas a extração em fase sólida (SPE- *solid phase extraction*) e a microextração em fase sólida (SPME – *solid phase microextraction*), nos modos direto (DI) ou *headspace* (HS) (LACHENMEIER; SCHMIDT; BRETSCHNEIDER, 2008; LACHENMEIER et al., 2003; NG, RESHETNIKOVA; FILATOVA; KUZNETSOV, 2007; SIRÍŠTOVÁ et al., 2012). Uma solução adequada para a determinação dos compostos voláteis com alta sensibilidade é a união da técnica de microextração em fase sólida com cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (SPME / GC-MS). Esta técnica permite a detecção de quantidades diminutas de analitos e, também, a sua identificação com base no espectro de massas obtido (SIRÍŠTOVÁ et al., 2012).

Recentemente, Wiśniewska et. al. (2017) compararam a fração volátil de 80 amostras de vodcas, compradas em Gdansk (Polônia), sendo as bebidas originárias do próprio país, Suécia, Ucrânia, Áustria e Finlândia, obtidas a partir de trigo, centeio, cevada e batata. No estudo, foram empregadas as técnicas de cromatografia a gás bidimensional (GC × GC) e um nariz eletrônico com base na tecnologia de cromatografia a gás ultrarrápida, ambas associadas a tratamentos

quimiométricos. As duas técnicas permitiram a distinção entre as vodcas produzidas a partir de diferentes matérias-primas. No caso da GC × GC, as diferenças entre vodcas foram mais visíveis do que na análise por nariz eletrônico. No entanto, o nariz eletrônico permitiu uma análise mais rápida.

Outro fator importante na determinação da autenticidade de vodcas está relacionado à quantidade de íons presentes na bebida. A composição iônica depende do tipo de água e dos vários aditivos utilizados na sua produção, podendo variar devido às diferenças nos processos de fabricação (ARBUZOV; SAVCHUK, 2002; LACHENMEIER et al., 2003). Através da cromatografia iônica é possível determinar quantidades vestigiais de íons como cloreto, nitrato e sulfato sem pré-tratamento e com pequenas quantidades da amostra (ARBUZOV; SAVCHUK, 2002; LACHENMEIER et al., 2003). Além disso, o uso da cromatografia iônica pode ser uma excelente ferramenta para identificação de adulterações em vodcas. Lachenmeier et al. (2003) utilizaram dessa técnica analítica, para diferenciar vodcas russas e alemãs por meio das concentrações de íons cloreto, nitrato e sulfato, os quais fornecem informações valiosas sobre a identidade dos destilados em questão. Outros íons, tais como: sódio, magnésio, cálcio e potássio também podem ser úteis na identificação da composição dessas bebidas uma vez que sua concentração em destilados de um mesmo fabricante não possui variação significativa (ARBUZOV; SAVCHUK, 2002).

A espectrometria de massas por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS – *Inductively coupled plasma mass spectrometry*) é outra técnica com alta sensibilidade e precisão que pode ser empregada para realizar determinações simultâneas de múltiplos elementos, além de determinações seletivas de isótopos específicos do mesmo elemento em matrizes complexas. Possui baixo limite de detecção (na ordem de pg L^{-1}) devido à ionização de plasma altamente eficiente permitindo a determinação de traços e macro elementos em uma única medida (WIŚNIEWSKA et al. 2015).

Um estudo feito por Savchuk and Kolesov (2005) em destilados franceses e russos utilizando cromatografia gasosa associada à espectrometria de

massas revelou que 2-butanol, acetona e crotonaldeído podem ser utilizados como marcadores químicos especiais na identificação de vodcas adulteradas.

Um outro estudo feito com vodcas americanas e canadenses, utilizando a mesma técnica cromatográfica (GC-MS), porém, associada com microextração em fase sólida (SPME), mostrou que era possível a diferenciação entre essas bebidas com base no perfil de éster etílico e / ou a presença dos marcadores 5-hidroxi-metil-2-furaldeído (5-HMF) e 1,2,3-trietil-2-hidroxipropano-1,2,3-tricarboxilato (TCE) (NG, LAY-KEOW et al., 1996).

1.4. Estudos com vodcas no Brasil

Em uma busca abrangente, foi possível notar que no Brasil existem poucos trabalhos publicados com relação à análise de vodcas adulteradas. O Instituto Adolf Lutz fez a análise de 608 bebidas alcóolicas, comercializadas no Estado de São Paulo, no período de 1993 a 1999, empregando a técnica de cromatografia em fase gasosa com detector de ionização em chama para determinação de metanol e componentes secundários. Destas, 391 eram falsas. Com relação às vodcas, 65% das amostras foram classificadas como falsificadas (NAGATO et al., 2001).

Outro trabalho, realizado por Pereira et al. (2013), investigou a presença de carbamato de etila, juntamente com vários outros contaminantes (metanol, cobre e chumbo) e congêneres (acetaldeído, acetato de etila, álcoois superiores, e acidez volátil), em vodcas produzidas no Brasil. Todas as amostras coletadas cumpriam as normas brasileiras para o total de congêneres e contaminantes. Com relação ao carbamato de etila, todas as amostras continham quantidades inferiores a $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ (limite de detecção analítico) e, portanto, respeitavam o limite superior internacional ($0,15 \text{ mg L}^{-1}$) estabelecido ou tolerado por vários países para bebidas destiladas.

Dados dos órgãos periciais da Polícia Federal (PF) do Brasil indicam que nos anos de 2014 e 2015 foram realizados 14 laudos envolvendo a análise de vodcas adulteradas ou falsificadas das marcas (nominais) Absolut, Smirnoff e Orloff. Segundo o perito criminal federal Marcio Talhavini, as três marcas correspondem à quase totalidade das vodcas apreendidas e encaminhadas para análise nos laboratórios de química forense da PF. O mesmo perfil de

apreensões ocorre, também, nas polícias civis estaduais, particularmente nas regiões Sul e Sudeste do país (comunicação pessoal¹).

¹E-mail recebido de Marcio Talhavini, perito criminal federal, em abril de 2016.

2. OBJETIVO

Considerando que no Brasil estudos sobre adulterações de vodcas são praticamente inexistentes e que, por outro lado, dados recentes da Polícia Federal indicam um número importante de apreensões desse tipo de destilado, este trabalho tem como proposta o desenvolvimento de um método, baseado na análise por HS-GC-MS e ICP-MS, associado a técnicas quimiométricas, que permita estabelecer os perfis de composição de vodcas, possibilitando a identificação rápida e confiável de adulterações.

2.1. Objetivos Específicos

- 1.** Eleger as vodcas mais importantes no contexto brasileiro em relação a comercialização.
- 2.** Obter diferentes compostos voláteis das amostras empregando a técnica de microextração em fase sólida com cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (SPME / GC-MS).
- 3.** Obter a concentração de diferentes elementos inorgânicos das amostras empregando a técnica espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).
- 4.** Identificar possíveis marcadores utilizando as duas técnicas analíticas e ferramentas de análise multivariada.
- 5.** Avaliar o método proposto pela aplicação do mesmo a amostras obtidas em cidades da região de Araraquara (Estado de São Paulo).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Escolha das Vodcas

No desenvolvimento da parte experimental foram escolhidas vodcas produzidas com diferentes substratos (trigo, centeio, cevada e uva), de marcas nacionais e importadas, dentre as mais consumidas no Brasil. No total foram selecionadas 10 marcas importadas e 5 nacionais (Tabela 1). O desenho experimental incluiu a análise de 3 lotes diferentes dessas marcas. Todos os lotes foram adquiridos no comércio varejista de Araraquara - SP. As garrafas foram mantidas fechadas à temperatura ambiente até próximo à análise.

Tabela 1. Vodcas utilizadas para o desenvolvimento da parte experimental.

Marcas (M)	País de Origem	Substrato ¹	% Álcool	Preço médio ² de 1 L (R\$)
M1	Suécia	Trigo	40,0	80
M2	Suécia	Trigo	42,3	230
M3	Brasil	Não especificado	37,5	11
M4	Polônia	Centeio	40,0	250
M5	França	Uva	40,0	220
M6	Finlândia	Cevada	40,0	80
M7	França	Trigo	40,0	220
M8	Rússia	Trigo	40,0	400
M9	Brasil	Não especificado	38,0	16
M10	Brasil	Não especificado	40,0	30
M11	Brasil	Não especificado	37,5	45
M12	Brasil	Não especificado	40,0	38
M13	Reino Unido	Não especificado	40,0	90
M14	Letônia	Não especificado	40,0	200
M15	Polônia	Não especificado	40,0	180

¹Informações explicitadas no rótulo do produto.

²Preço médio no mercado brasileiro em fevereiro de 2017.

Para certificação do tempo de conservação das amostras, para o primeiro lote, após a abertura das garrafas, foram coletadas 5 alíquotas de 20 mL e transferidas para vials de 22 mL (vial para *headspace*), que foram fechados hermeticamente (septo de silicone faceado em Teflon e tampa de alumínio

recravada). As garrafas abertas e os vials foram armazenados em freezer (-18 °C).

3.2 Otimização do método cromatográfico por HS-GC-MS

Todas as análises cromatográficas foram efetuadas no Laboratório Thompson, do IQ-UNICAMP, com a colaboração do Prof. Dr. Marcos Eberlin e seu grupo de pesquisa. O sistema GC-MS utilizado foi da marca Agilent, modelo 7890A GC System, 5975C Inert MSD (*Mass Selective Detector*) e um amostrador automático (GERSTEL MPS, EUA) que permite o uso de seringas para SPME. A coluna cromatográfica utilizada foi uma ZBWAXPlus (30m x 0,25mm x 0,25µm) de alto desempenho para álcoois.

Uma otimização da análise cromatográfica foi realizada antes dos estudos por SPME no *headspace*. A otimização das condições cromatográficas foi realizada baseada em trabalhos anteriores que utilizaram colunas cromatográficas com revestimentos semelhantes para análise de compostos voláteis em destilados (JELEÑ et al., 2010; BIERNACKA e WARDENCKI, 2012). Nessa etapa, foi utilizada a vodca da marca M5 para as análises. Como as amostras de vodcas possuem origens diferentes podendo, portanto, apresentar um perfil de compostos voláteis diferentes, o objetivo da otimização foi apenas encontrar a condição em que alguns compostos são melhor extraídos e com maior resolução cromatográfica.

O tratamento da amostra por microextração em fase sólida (SPME) foi baseada em trabalhos anteriores que estudaram os compostos voláteis presentes em vodcas, cachaças, rum, uísques, gins e licores (JELEN et al., 2010; Cardeal e Marriott, 2009). Considerando-se estes trabalhos, empregou-se fibra com recobrimento combinado (SUPELCO, DVB/CAR/PDMS, 50/30µm; stableflex, 23-gauge needle size) no modo *headspace*. A escolha desta fase mista foi feita devido à afinidade da mesma por analitos voláteis de diferentes polaridades. As fibras de SPME foram condicionadas previamente, por inserção no injetor do GC durante 30 minutos a 260 °C, imediatamente antes do uso. Devido aos diferentes fatores que influenciam esse tipo de extração, um planejamento Doehlert (SENA et al., 2012) foi realizado com quatro variáveis (adição de água, adição de NaCl, tempo de extração e temperatura) considerando como resposta o número de picos cromatográficos. Cada fibra foi

utilizada em 150 análises. A avaliação do desempenho das fibras foi realizada com uma amostra da marca M5, a cada 50 análises, verificando se o perfil cromatográfico era mantido. A tabela 2 mostra os níveis em que cada parâmetro foi avaliado, em triplicata no ponto central, obtendo como resposta o número de picos cromatográficos.

Tabela 2. Planejamento Doehlert para otimização da SPME no *headspace*

(Volume final = 10 mL).

Variáveis e níveis			
NaCl (g)	Adição água ultrapura (mL)	Tempo de extração (min)	Temperatura do forno do amostrador (°C)
0,2 (-1)	0 (-0,866)	5 (-0,817)	40 (-0,791)
0,4 (-0,5)	5 (-0,577)	9 (-0,613)	60 (0)
0,6 (0)	10 (-0,289)	16 (-0,204)	80 (0,791)
0,8 (0,5)	15 (0)	20 (0)	
1,0 (1)	20 (0,289)	24 (0,204)	
	25 (0,577)	31 (0,613)	
	30 (0,866)	35 (0,817)	

Temperatura do injetor: 240 °C; Tempo de extração: 5 minutos.

3.3. Identificação dos componentes voláteis das vodcas estudadas

A identificação de compostos diferenciadores nas marcas avaliadas foi feita, inicialmente, pela comparação dos cromatogramas de íons totais (TIC – Total Ion Chromatogram) de todas as marcas, uma a uma. Posteriormente, a obtenção da área desses compostos foi realizada pelo cromatograma do íon extraído (EIC- Extracted Ion Chromatogram) para garantir que a resposta estava relacionada a uma única substância, o qual incluía o íon com m/z com maior intensidade no pico do TIC.

A identificação dos constituintes foi efetuada com base em três parâmetros: 1) similaridade (mínimo de 80%) dos espectros do composto, obtido pelo EIC, com o espectro encontrado na biblioteca NIST (*National Institute of*

Standards and Technology); 2) área do pico maior do que 100 vezes o sinal-ruído e 3) o composto deveria estar presente nos três lotes de vodca analisados.

Uma matriz de dados, contendo os compostos identificados (colunas) para os três lotes das 15 marcas (linhas), foi utilizada para análise quimiométrica. Finalmente, uma tabela com os compostos identificados, para as diferentes marcas, foi criada, indicando a presença ou ausência dos mesmos.

3.4 Avaliação do método baseado em HS-GC-MS

A avaliação da capacidade do método em identificar determinadas marcas de vodcas foi realizada por meio da análise de 13 amostras desconhecidas (AD) obtidas em bares, restaurantes e empórios das cidades de Araraquara – SP e Ribeirão Preto – SP. As amostras foram recebidas, acondicionadas em frascos de 40 mL (vials para headspace) apenas com uma identificação numérica de 1 a 39, uma vez que foram obtidas em triplicata. As análises por HS-GC-MS foram realizadas no mesmo laboratório e nas mesmas condições cromatográficas otimizadas anteriormente.

3.5 Análise de inorgânicos por ICP-MS

Os três lotes das 15 marcas de vodca (Tabela 1) foram analisados, também, por Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) para determinação de diferentes elementos químicos. O sistema ICP-MS utilizado foi da marca Agilent 7800 quadrupolo (Agilent Technologies, Tóquio, JHS, Japão). Argônio puro (99,996%) e He (99,9%) foram utilizados como plasma e gás de colisão, respectivamente (White Martins-Praxair, Sertãozinho, SP). Os elementos monitorados nas amostras foram de ^7Li a ^{238}U . Alíquotas contendo 0,5 mL de cada amostra foram diluídas com HNO_3 1% até um volume final de 10 mL para acidificação das amostras e diminuição do efeito de matriz. Os sinais obtidos dos diferentes elementos químicos (colunas) para os três lotes das 15 marcas (linhas) foram considerados para gerar a matriz de dados utilizada na análise quimiométrica. Antes da análise dos dados, os sinais foram subtraídos do branco. Todas as análises foram realizadas no Laboratório do Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho, da UFSCar, com a colaboração do seu grupo de pesquisa (GAIA).

3.6. Análise estatística dos dados

A análise estatística dos dados foi realizada com o software Pirouette, versão 4.5 (Infometrix, Bothell, WA, EUA) equipado com pacote de análise estatística multivariada. Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês Principal Component Analysis) e Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA, do inglês Hierarchical Cluster Analysis) foram utilizadas para discriminação e classificação dos dados. Para a PCA os dados foram autoescalados e seis classes foram criadas: lote, marca, tipo de substrato utilizado na obtenção do álcool etílico, preço, país de origem e teor alcoólico. A classe que possibilitou melhor diferenciação entre as marcas foi a “tipos de substrato” e, portanto, considerada em todo estudo. A distância métrica usada na HCA foi a euclidiana. Nessa etapa do trabalho também houve a colaboração do Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho (Departamento de Química da UFSCar).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Escolha das Vodcas

A escolha das vodcas foi feita considerando as marcas nacionais e importadas mais consumidas e vendidas no mercado brasileiro, bem como as que apresentam o maior número de adulterações e / ou falsificações. Essa informação foi obtida da Polícia Federal e Polícia Técnica Científica do Estado de São Paulo, responsáveis pela apreensão e fiscalização desse tipo de prática criminal, conforme explicitado na parte introdutória desse trabalho.

4.2 Otimização do método cromatográfico por HS-GC-MS

Os resultados otimizados para a análise cromatográfica (GC-MS) são mostrados na tabela 3.

Tabela 3. Condições cromatográficas otimizadas.

Temperatura do injetor	240 °C
Gás de arraste	He (1,3 mL/min)
Programação de temperatura da coluna	35 °C (1 min) $\xrightarrow{5\text{ °C/min}}$ 190 °C $\xrightarrow{40\text{ °C/min}}$ 240 °C (5 min)
Modo de ionização	Impacto de Elétrons (70eV)
Temperatura da fonte de íons	260 °C
Detecção (MSD)	Full scan (m/z 29u – 289u)

A otimização das condições da SPME foi realizada para a marca M5 por meio de um planejamento Doehlert para avaliar o efeito da adição de sal (salting out), da diluição da amostra, do tempo de exposição da fibra e da temperatura de extração, de acordo com a Tabela 2. A força iônica tem grande influência na eficácia da extração SPME quando essa é feita no modo *headspace*. Este parâmetro pode ser controlado com a adição de um sal, por exemplo, o NaCl, fazendo assim aumentar a força iônica da solução. Nessas condições, a eficiência da extração de muitos analitos é aumentada, em particular de compostos menos polares e voláteis. O aumento da força iônica faz diminuir a solubilidade dos compostos hidrofóbicos na matriz, resultando no aumento dos

coeficientes de distribuição, aumentando a transferência para a fase gasosa e, conseqüentemente, a afinidade com o revestimento da fibra. Já a adição de água pode diminuir a interação do etanol, em maior concentração, e permitir a maior absorção/adsorção dos outros analitos. O tempo de extração também deve ser estudado uma vez que um período prolongado de exposição da fibra poderá acarretar na dessorção de alguns analitos. Por fim, temperaturas muito elevadas reduzem o coeficiente de partição fibra/amostra, diminuindo a quantidade extraída no equilíbrio (VALENTE E AUGUSTO, 2000).

A resposta considerada foi o número de picos cromatográficos obtidos pelo cromatograma de íons totais (TIC) de cada um dos experimentos. A tabela 4 mostra os resultados obtidos.

Tabela 4. Experimentos realizados para SPME no *headspace* (Volume final = 10 mL).

Experimentos	NaCl (g)	Adição H ₂ O (mL)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Número de picos Cromatográficos
1	0,6	15	20	60	56
1	0,6	15	20	60	56
1	0,6	15	20	60	56
2	1,0	15	20	60	77
3	0,8	30	20	60	73
4	0,8	20	35	60	58
5	0,8	20	24	80	78
6	0,2	15	20	60	71
7	0,4	0	20	60	72
8	0,4	10	5	60	71
*9	0,4	10	16	40	87
10	0,8	0	20	60	59
11	0,8	10	5	60	52
12	0,8	10	16	40	82
13	0,4	30	20	60	69
14	0,6	25	5	60	54
15	0,6	25	16	40	49
16	0,4	20	35	60	69
17	0,6	5	35	60	84
18	0,6	15	31	40	69
19	0,4	20	24	80	66
20	0,6	5	24	80	70
21	0,6	15	9	80	66

*Condição com o maior número de picos cromatográficos (melhor resposta).

Com os resultados obtidos não foi possível criar um modelo de segunda e nem de primeira ordem que possibilitasse obter uma resposta maximizada. Todos os modelos calculados apresentaram falta de ajuste, impossibilitando a

sua utilização. Sendo assim, a condição experimental que apresentou o maior número de picos cromatográficos (experimento 9 na Tabela 4) foi a considerada para este estudo. O intuito dessa análise foi verificar uma condição físico-química em que determinados analitos são extraídos da matriz numa condição otimizada. A melhor condição de extração, utilizada em todo estudo, incluiu: adição de 0,4g de NaCl, adição de 10mL de água ultrapura, tempo de extração de 16 minutos e temperatura de 40°C. Ao final da etapa de diluição, uma alíquota de 10mL foi adicionada a um frasco de 22mL com tampa magnética de rosca no qual foram realizadas as análises (tabela 5).

Tabela 5. Condições experimentais otimizadas no procedimento HS-SPME.

Condições Experimentais	
Adição de NaCl (g)	0,4
Adição de água ultrapura (mL)	10
Tempo de extração (min.)	16
Temperatura (°C)	40

Já com as condições cromatográficas e de extração otimizadas, foram feitas as análises dos três lotes adquiridos, das 15 marcas de vodca. A Figura 2 mostra exemplos dos TIC obtidos para os diferentes substratos utilizados na produção das vodcas analisadas.

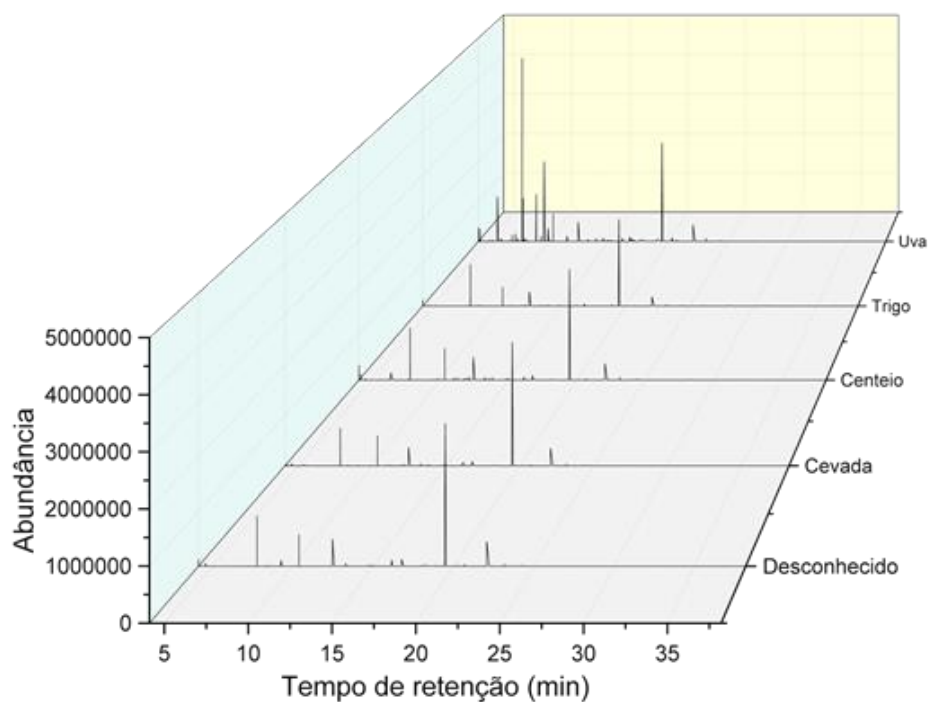


Figura 2. Perfil cromatográfico da análise por HS-SPME-CG-MS, das amostras de vodca, em função dos diferentes substratos.

De 0 a 4 minutos a fonte de íons teve o filamento desligado para evitar a saturação do mesmo com etanol.

Os cromatogramas de íons totais mostram diferença significativa entre as amostras de vodca obtidas a partir de uva e as produzidas a partir de cereais. As amostras que não possuíam especificados no seu rótulo o substrato utilizado; pela similaridade do cromatograma com as amostras de trigo, centeio e cevada, provavelmente utilizam um desses cereais, ou a mistura deles, para a produção de vodca.

Uma análise detalhada de cada um dos cromatogramas obtidos permitiu a identificação de marcadores para algumas marcas, mesmo essas sendo fabricadas com o mesmo tipo de cereal. Cabe ressaltar nesse momento a importância de uma avaliação detalhada dos cromatogramas.

A figura 3 apresenta um exemplo de fragmentos de cromatogramas de íons totais (TIC) para amostras que utilizaram o trigo como substrato para a produção da vodca. É possível notar em algumas regiões, analitos que estão presentes em determinadas marcas, porém, em outras não. Sendo assim, para encontrarmos esses diferenciadores, cada cromatograma obtido para uma determinada marca foi comparado com os das demais, independente do substrato utilizado.

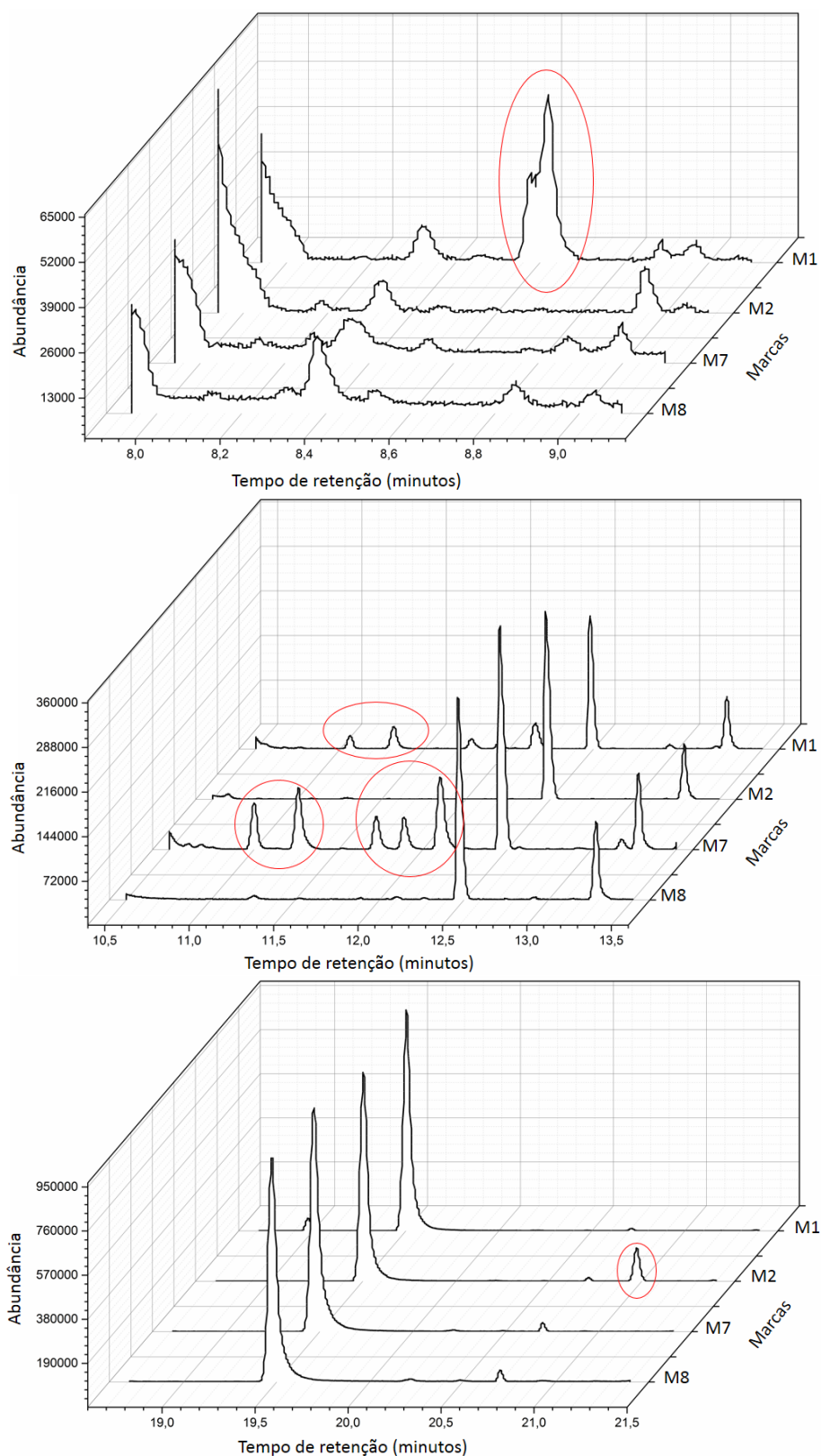


Figura 3. Segmentos do TIC, das análises por HS-SPME-GC-MS, das amostras de vodca fabricadas a partir de trigo.

4.3. Identificação dos componentes voláteis das vodcas estudadas

Um exemplo de como foi realizada a identificação de um composto diferenciador está representado na figura 4. Inicialmente os TIC foram analisados para verificar a presença nos três lotes do composto o-cimeno e depois foi gerado o EIC considerando a relação m/z 119. Dessa forma, diminuiu-se a possibilidade da área considerada ser referente a mais de um composto.

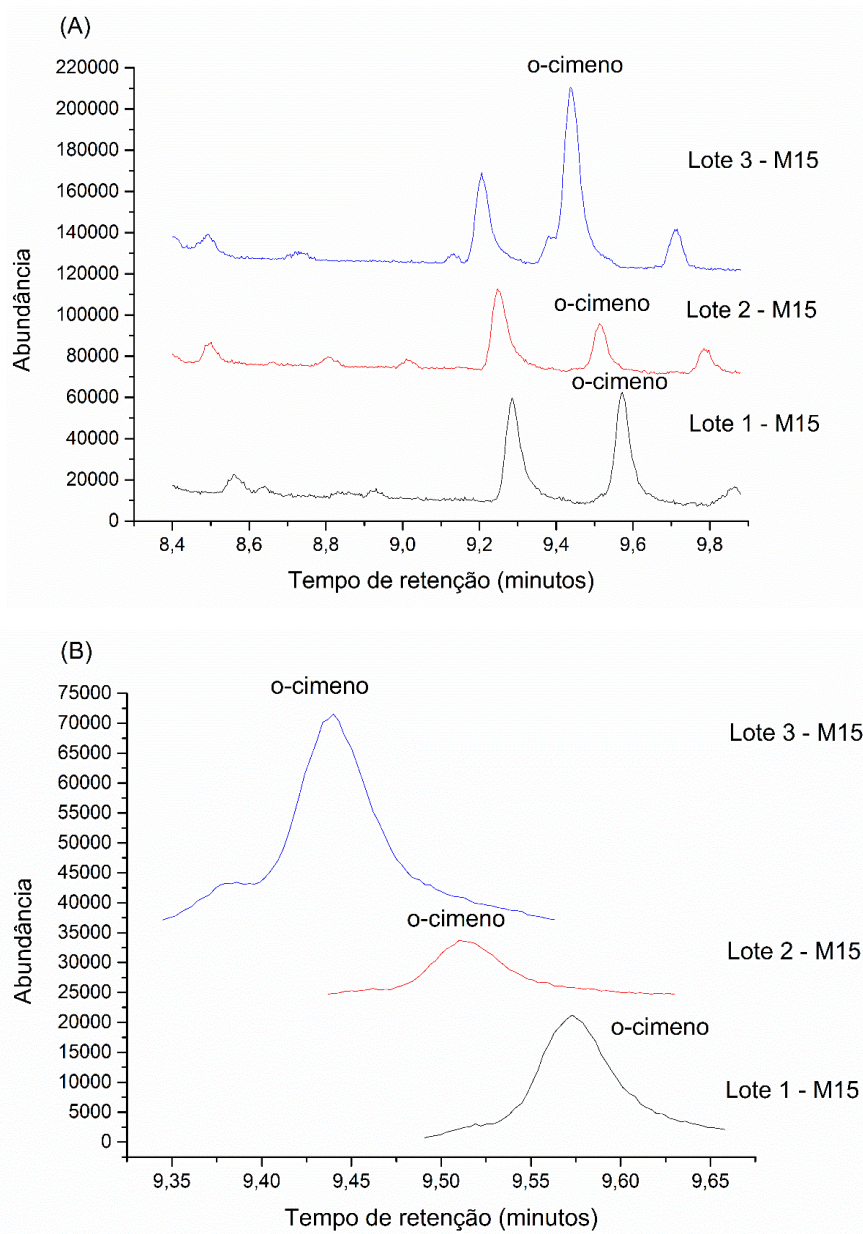


Figura 4. Segmento do TIC (A) e do EIC(B), considerando o m/z 119, da marca M15 para o tempo de retenção em que ocorre a eluição do o-cimeno.

A figura 5 apresenta o espectro de massas para o composto o-cimeno, nos três lotes para a marca M15, todos com similaridade superior a 80% ao espectro de o-cimeno encontrado na biblioteca NIST.

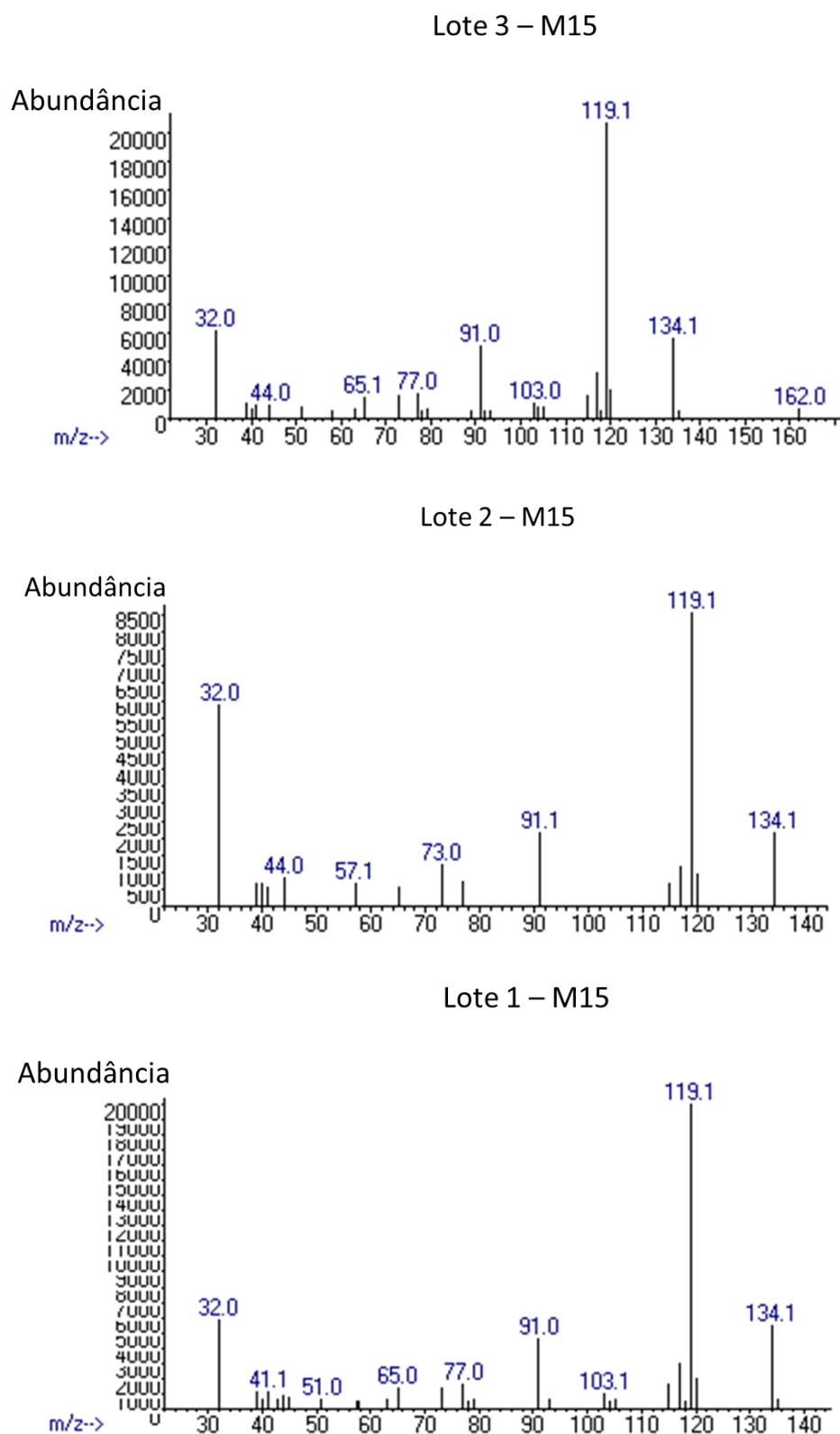


Figura 5. Espectros de massas do o-cimeno nos 3 lotes da marca M15.

Posteriormente, foi criada uma matriz de dados associando os três lotes das 15 amostras de vodcas (linhas) às intensidades das áreas dos picos cromatográficos, obtidos com o EIC, dos 38 analitos diferenciadores (colunas)

para realização da análise de componentes principais. Os resultados da PCA são mostrados na figura 6 (scores) e figura 7 (loadings). As três primeiras PCs foram responsáveis por aproximadamente 79% da variância total encontrada e foram utilizadas para a construção dos gráficos. A primeira componente principal separou a vodka da marca 5 (M5) das demais. Já pela segunda componente principal há uma nítida separação da marca 13 (M13). A análise hierárquica dos dados (figura 8) permite a visualização de três grupos principais formados pelas marcas M5, M13 e as demais.

O gráfico de loadings auxiliou a identificação de amostras que possuíam compostos exclusivos em sua fração volátil (M2, M3, M4, M5 e M13), outras que tinham um conjunto de compostos que as diferenciavam das demais (M1, M6, M7 e M15) e, por fim, amostras que não apresentaram nenhum dos 38 compostos (M8, M9, M10, M11, M12 e M14). A tabela 6 mostra a presença ou ausência desses analitos nas diferentes marcas, com seus respectivos tempos de retenção, e os fragmentos do pico de maior intensidade que foram utilizados na identificação dos compostos por meio do EIC.

Tabela 6. Compostos identificados na fração volátil das vodcas por HS-GC-MS.

#	Tempo de retenção (minutos)	Nome	m/z utilizado na obtenção da área	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15
1	5,72	β-Pineno	93	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	5,97	β-Felandreno	93	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	6,46	3-Careno	93	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	6,91	β -Mirceno	93	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	7,20	(+)-4-Careno	121	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	7,45	7-1-metil-4-(1-metiletil)-Oxabiciclo[2.2.1]heptano	43	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	8,14	Eucaliptol	43	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	8,37	1-etil-2-metil-benzeno	105	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	8,44	1-etil-3-metil-benzeno	105	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	8,58	2-metil-1-butanol	57	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-
11	8,62	3-metil-1-butanol	55	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-
12	8,82	Hexanoato de etila	88	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-
13	8,97	γ-Terpineno	93	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	9,09	Hexadecano	71	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-
15	9,63	o-Cimeno	119	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
16	9,87	1-etil-4-metil-benzeno	105	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
17	9,93	1-metil-4-(1-metiletilideno)-ciclohexeno	93	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	11,06	1-etil-2,3-dimetil-benzeno	119	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
19	11,32	1,2,3-trimetil-benzeno	105	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
20	11,56	6-metil-5-Hepten-2-ona	43	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21	11,74	2-etil-1,4-dimetil-benzeno	119	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
22	11,91	1-etil-2,4-dimetil-benzeno	119	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 6.Continuação.[illegible]

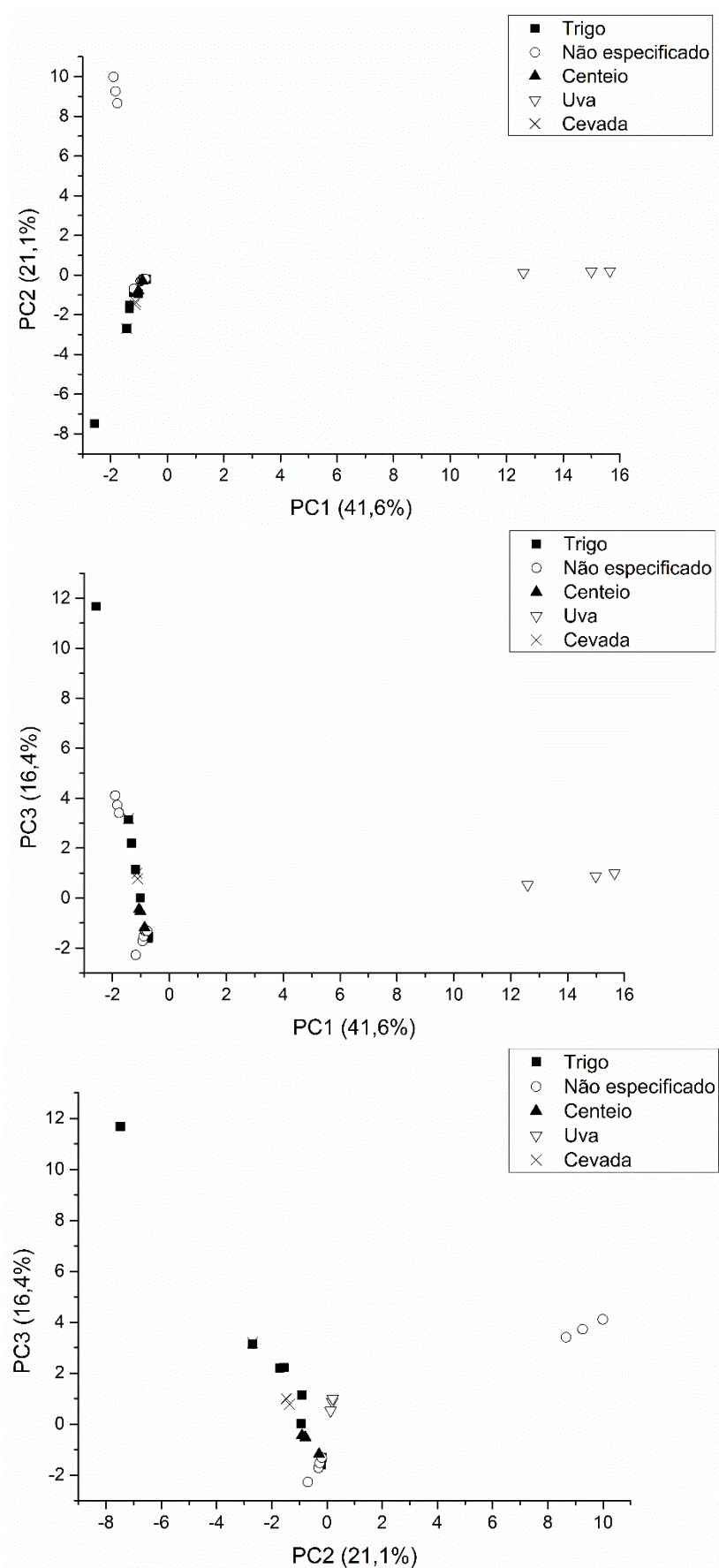


Figura 6. Resultados da análise de componentes principais para HS-GC-MS (scores).

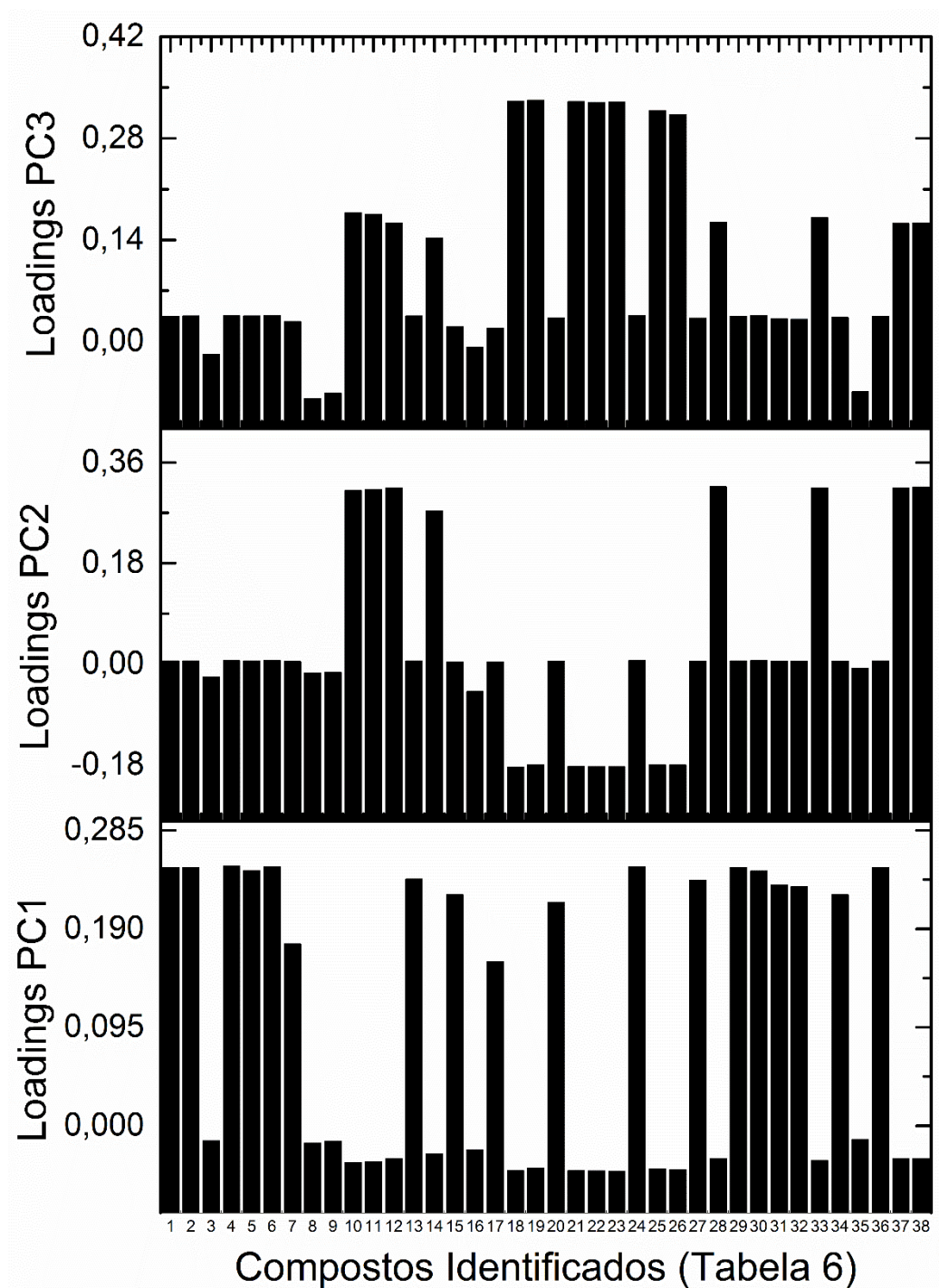


Figura 7. Resultados da análise de componentes principais para HS-GC-MS (loadings).

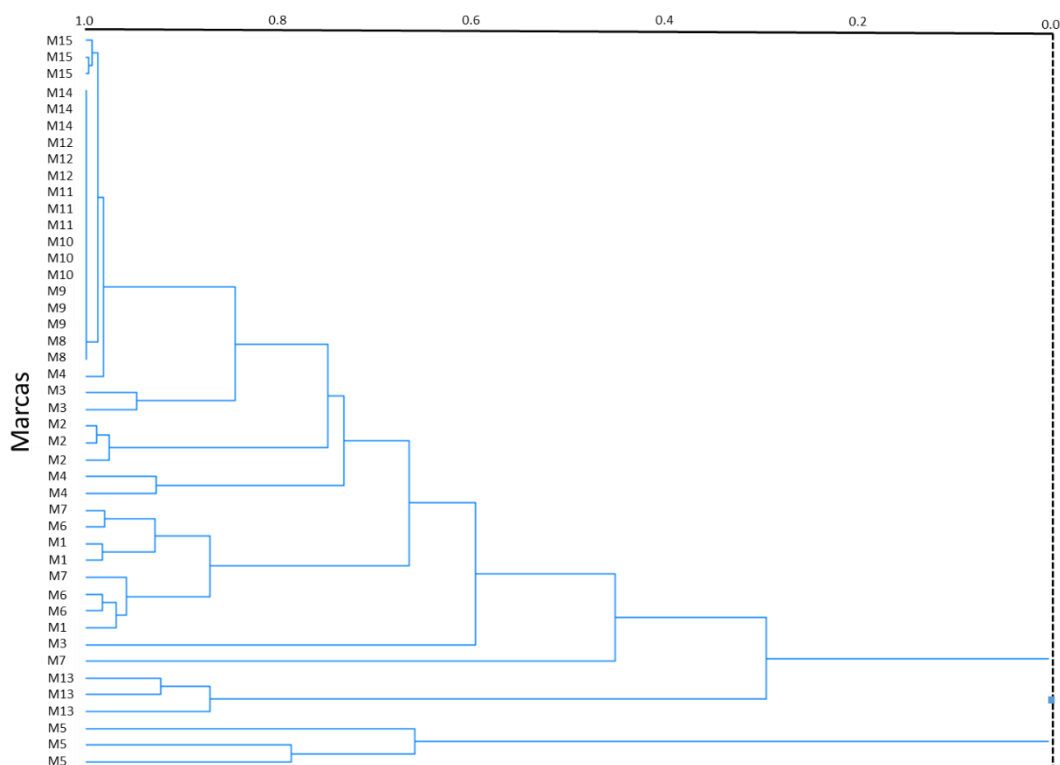


Figura 8. Dendrograma, dos três lotes, das 15 marcas de vodcas analisadas por HS-GC-MS.

A análise não supervisionada dos dados não permitiu a separação da maioria das vodcas. Porém, com auxílio do gráfico de loadings foi possível identificar alguns compostos exclusivos de determinada marca de vodca, ou então, uma combinação de compostos que as tornavam diferente das demais. D-carvona (variável 35 na figura 5) foi encontrado apenas na marca 2, produzida a partir de trigo. 1-etil-2-metil-benzeno e 1-etil-3-metil-benzeno estavam presentes apenas na marca 3, muito vendida no Brasil devido ao seu baixo preço. A marca 5, produzida a partir de uva, apresentou um perfil completamente diferente das demais, motivo pelo qual apresentou uma diferença significativa nos tratamentos quimiométricos citados anteriormente. Substâncias como β -pineno, β -felandreno, β -mirceno, (+)-4-careno, 7-1-metil-4-(1-metiletil)oxabicyclo[2.2.1]heptano, eucaliptol, γ -terpineno, (E)-2-nonen-1-ol, 1-metil-4-(1-metiletenil)-benzeno, L-mentona, (2R-cis)-5-metil-2-(1-metiletil)-ciclohexanona, [1S-(1.alfa.,3.beta.,6.alfa.)]-3,7,7-trimethyl-biciclo[4.1.0]heptano, cariofileno, levomentol e terpineol foram encontrados somente nessa marca. Finalmente, a amostra M13 apresentou como marcadores as substâncias hexadecano, dodecanoato de etila e 3-metil-1-butil-pentadecanoato de etila.

Wiśniewska et al. (2017) afirmaram que as análises de vodcas por GC-MS só permitiriam a identificação de bebidas produzidas a partir de matérias-primas diferentes, no entanto, no presente trabalho foi possível a identificação de marcadores em vodcas produzidas a partir do mesmo grão. As amostras M1, M2, M7 e M8 apresentaram um perfil cromatográfico diferente entre elas, mesmo sendo todas produzidas a partir de trigo. Siříšř'ová et al.(2012) mostraram que, dependendo do tipo de filtração que é utilizado no processo de fabricação das vodcas, alguns compostos voláteis oriundos do processo de fermentação são eliminados ou reduzidos, provocando diferenças no produto final. Nesta dissertação, os resultados sugerem que os compostos encontrados em determinada marca de vodca podem estar associados ao processo de sua fabricação.

A análise das amostras armazenadas em freezer, citadas na parte experimental, foi realizada após 3 meses e o perfil cromatográfico permaneceu o mesmo. Portanto, esse tipo de análise pode ser complementar às já existentes, para identificação de falsificações em determinadas vodcas, quando o destilado utilizado não passa pelo mesmo processo de produção da marca original. A vantagem dessa técnica está na presença de equipamentos semelhantes ao utilizado nesse estudo, ou seja GC-MS, em todos os estados do Brasil, nos laboratórios das polícias científicas. Apesar de não ser possível a distinção entre a maioria das marcas, algumas que apresentaram um perfil diferente são objeto de falsificação constante no país, segundo informações obtidas da Polícia Federal. É importante salientar que esse tipo de análise limita-se a identificação de falsificações de algumas marcas quando feitas pela fabricação do destilado por processos de produção diferentes dos originais ou pela troca completa de uma outra vodca para a embalagem da bebida original. Nos últimos anos, tais práticas são recorrentes e foram noticiadas nos principais veículos de comunicação do Brasil.

4.3. Avaliação do método proposto

A avaliação da capacidade do método em identificar determinada marca de vodca foi feita pela análise de 39 amostras desconhecidas (AD) compradas em bares, restaurantes e empórios das cidades de Araraquara e Ribeirão Preto, ambas no estado de São Paulo. As amostras foram armazenadas em vials de 40mL e numeradas de forma aleatória para posterior identificação. As análises foram realizadas em paralelo à um dos lotes de cada uma das 15 marcas avaliadas no início do estudo, utilizando o método otimizado nesse trabalho.

A análise de cada uma das amostras recebidas iniciou-se com a identificação de alguns dos 38 compostos escolhidos utilizando os cromatogramas de íons totais. Um exemplo, representado na figura 9, mostra os diferentes compostos obtidos quando a amostra desconhecida 4 (AD4) foi analisada e suas semelhanças com a marca M1. Posteriormente, o cromatograma de íon extraído dos compostos identificados era gerado para garantir a identificação correta do analito. Essa amostra, identificada apenas pelo número 4, teve os seguintes compostos encontrados: 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol, 1-etil-2,3-dimetil-benzeno, 1,2,3-trimetil-benzeno, 2-etil-1,4-dimetil-benzeno, 1-etil-2,4-dimetil-benzeno, 2-etil-1,3-dimetil-benzeno, 1,2,4,5-tetrametil-benzeno, 1,2,3,5-tetrametil-benzeno, octanoato de etila e decanoato de etila. Esse perfil cromatográfico é característico para a marca 1 de vodca. Sendo assim, foi possível a classificação correta dessa amostra como sendo M1.

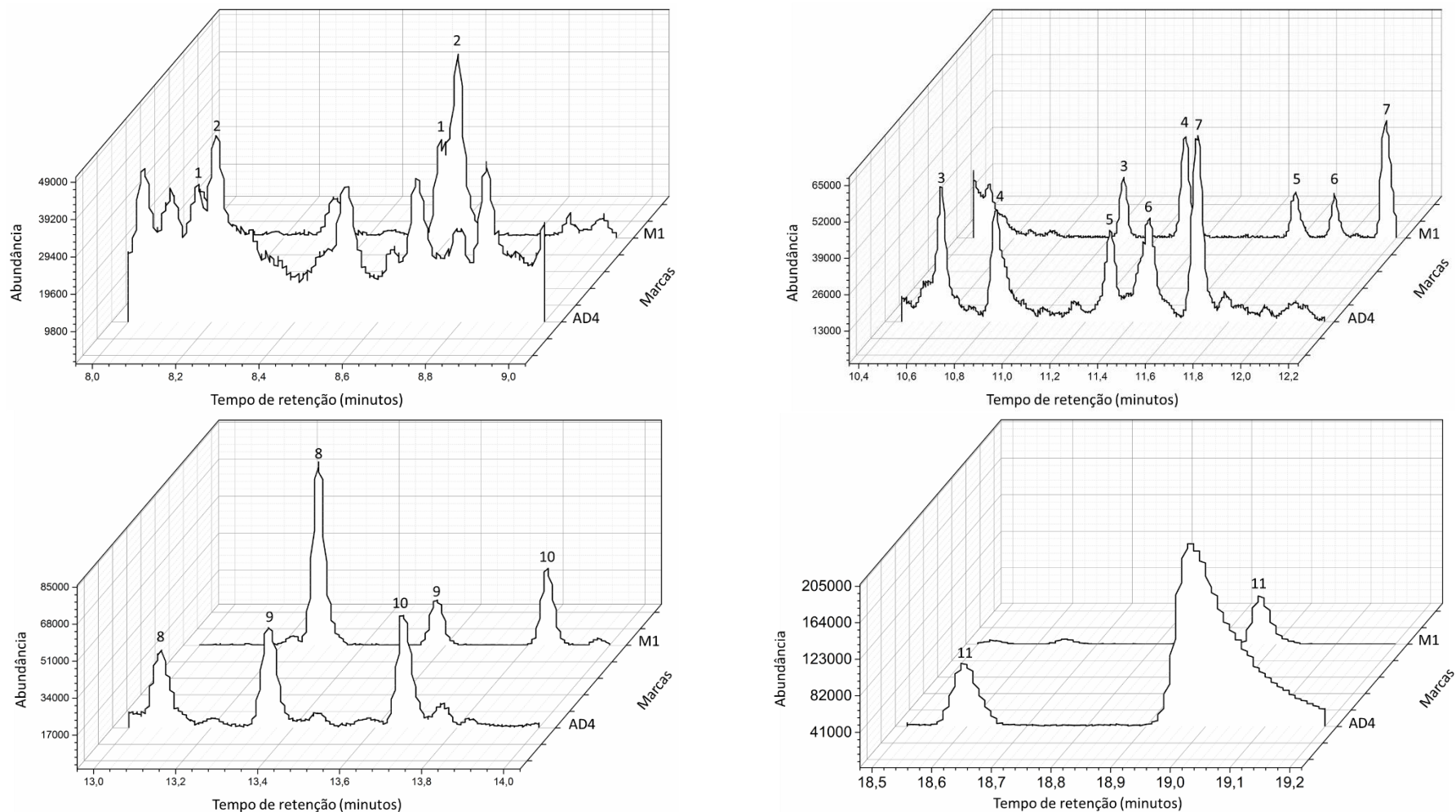


Figura 9. Fragmentos do TIC, das análises por HS-SPME-GC-MS, das amostras M1 e AD4, fabricadas a partir de trigo. (1) 2-metil-1-butanol, (2) 3-metil-1-butanol, (3) 1-etil-2,3-dimetil-benzeno, (4) 1,2,3-trimetil-benzeno, (5) 2-etil-1,4-dimetil-benzeno, (6) 1-etil-2,4-dimetil-benzeno, (7) 2-etil-1,3-dimetil-benzeno, (8) 1,2,4,5-tetrametil-benzeno, (9) 1,2,3,5-tetrametil-benzeno, (10) octanoato de etila e (11) decanoato de etila.

Da mesma forma, as amostras desconhecidas identificadas pelos números 1, 5, 6, 8, 13, 15, 18 e 35 apresentaram um perfil cromatográfico idêntico ao da amostra M1 e puderam ser classificadas corretamente. Portanto, dos 39 vials recebidos, 9 continham amostras da marca M1, o que foi comprovado posteriormente, com o responsável pela compra das bebidas, como sendo 3 amostras (em triplicata) de diferentes estabelecimentos.

As amostras desconhecidas identificadas com os números 3, 22, 23, 30, 32, 33 foram facilmente classificadas como M5 uma vez que a presença de diferentes compostos terpênicos como, por exemplo: β -Pineno, γ -Terpineno e o-Cimeno em elevada abundância, presentes no início do cromatograma, são característicos para amostras produzidas a partir de uva. A figura 10 mostra essas diferenças entre as amostras produzidas com cereais (no caso são apresentadas apenas duas amostras de trigo para exemplificar) e as de uva. Além do que, a quantidade de substâncias extraídas nessas amostras, facilmente perceptíveis ao longo de todo cromatograma, é muito superior às demais. Acertadamente, foi possível a identificação de 2 amostras (em triplicata) da marca M5.

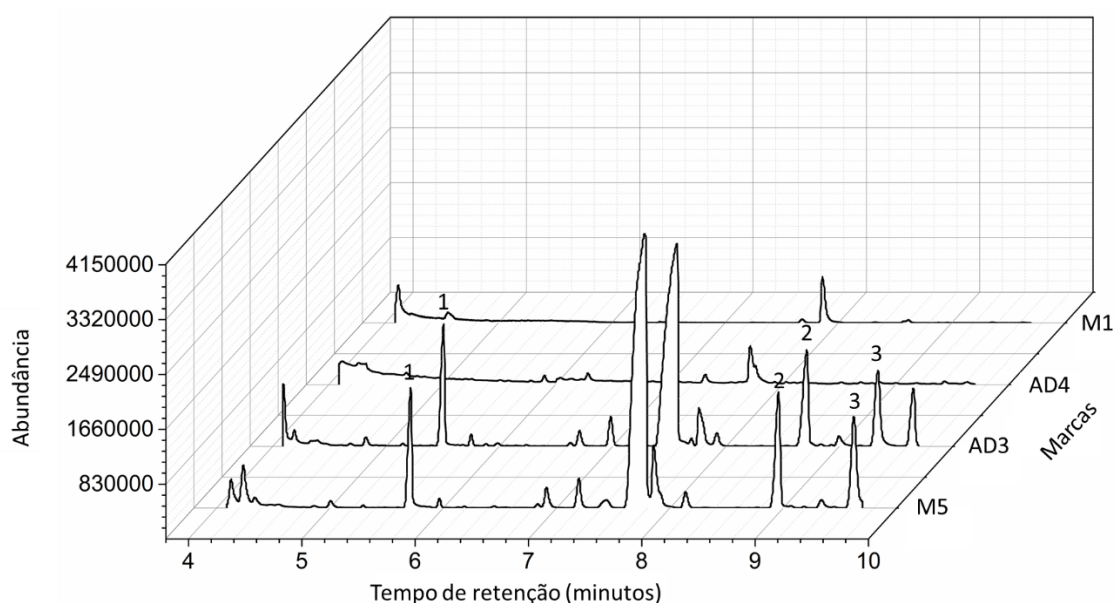


Figura 10. Cromatograma de íons totais entre 4,1 – 9,8 minutos para as amostras M1, M5, AD3 e AD4. (1) β -Pineno; (2) γ -Terpineno; (3) o-Cimeno.

Por outro lado, as amostras desconhecidas de número 2, 7, 10, 11, 12, 14, 17, 19, 25, 27, 28, 29, 34, 36 e 37 não possuíam nenhum dos 38 compostos

identificados pela metodologia utilizada nesse trabalho e, portanto, não permitiram nenhuma classificação. Dentre estas amostras, seis (2, 12, 17, 19, 25, 28) eram da marca M12 (duas amostras em triplicata), três (7, 10, 29) de uma nova marca denominada M16, três (11, 34, 37) também de uma nova marca denominada M17 e três (14, 27, 36) da marca M4. Essa última marca, no desenvolvimento da metodologia, apresentou compostos que poderiam diferenciá-la das demais, entretanto as amostras cegas da mesma marca não repetiram o perfil cromatográfico. Somente o composto 3-Careno foi encontrado nessa bebida. A análise de um número maior de lotes é necessária para verificar o motivo de tal comportamento. A figura 11 mostra a similaridade do cromatograma de íons totais das quatro marcas. A utilização de amostras diferentes na avaliação do método foi importante para verificarmos a possibilidade de uma classificação errada, além de ampliar as informações sobre as amostras de vodcas que são comercializadas no mercado brasileiro.

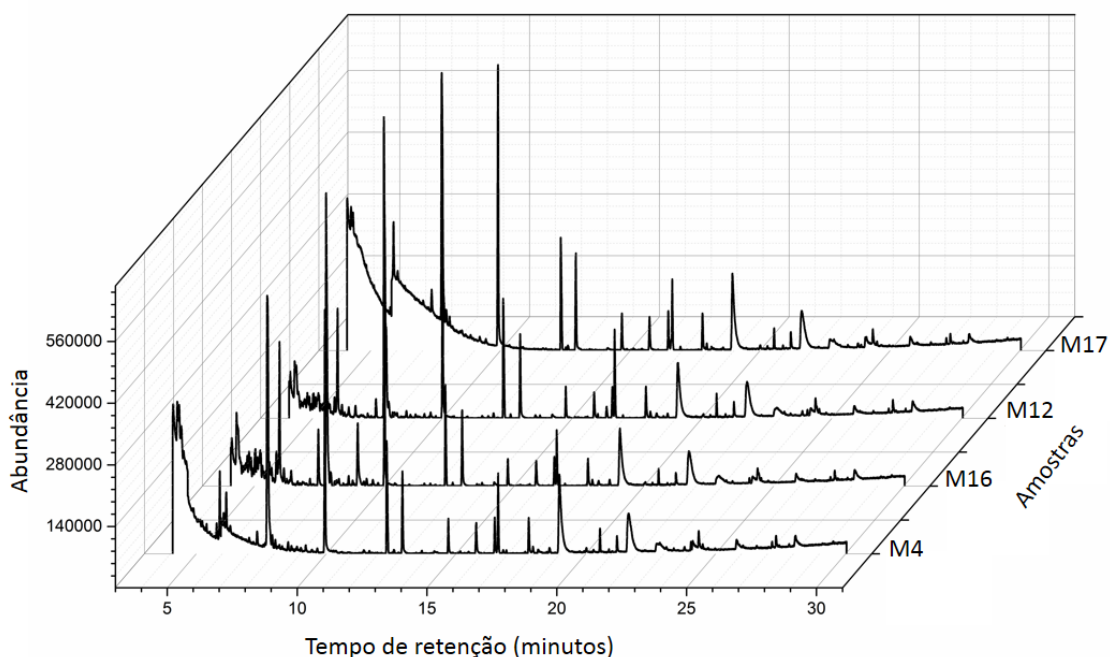


Figura 11. Cromatograma de íons totais entre 4,0-30 minutos das amostras M17, M12, M16 e M4.

Para as amostras desconhecidas 16, 31 e 26 a classificação foi feita corretamente como sendo M13 devido a presença dos compostos 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol, hexanoato de etila, octanoato de etila, decanoato de

etila, dodecanoato de etila e 3-metil-1-butil-pentadecanoato de etila. Esses dois últimos compostos só estão presentes na marca M13, como descrito na tabela 6.

Já as amostras desconhecidas 9, 20 e 39 apresentaram em seu cromatograma dois compostos que não haviam sido identificados até o momento em nenhuma outra marca. A presença de acetato de 2-heptanol e humuleno nessas bebidas permitiu diferenciá-las das estudadas anteriormente e classificá-las corretamente como sendo de uma nova marca, denominada M18. Além desses compostos, estavam presentes também o hexanoato de etila, cariofileno e o-cimeno. Esses 3 últimos também estavam presentes em outras marcas.

Por fim, as amostras desconhecidas de números 21, 24 e 38 continham 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol, octanoato de etila e decanoato de etila. Apesar desses compostos também estarem presentes na marca M1, a ausência dos analitos 1-etil-2,3-dimetil-benzeno, 1,2,3-trimetil-benzeno, 2-etil-1,4-dimetil-benzeno, 1-etil-2,4-dimetil-benzeno, 2-etil-1,3-dimetil-benzeno, 1,2,4,5-tetrametil-benzeno e 1,2,3,5-tetrametil-benzeno permitiu classificar corretamente essas amostras como sendo diferente de M1. Essa nova marca de vodka foi rotulada como M19.

A avaliação do método proposto por meio da análise das 39 amostras desconhecidas, de 9 diferentes marcas, comprovou que algumas bebidas realmente possuem compostos característicos capazes de diferenciá-las. Os perfis cromatográficos de amostras produzidas a partir de uva apresentaram um número muito superior de compostos em relação aos oriundos de cereais e não conhecidos (trigo, centeio e cevada). As bebidas fabricadas com trigo utilizadas nessa etapa do trabalho (M1- também analisada no desenvolvimento da metodologia e M17, M18 – duas novas marcas) possuíam cromatogramas muito distintos entre si. A combinação de compostos nesses destilados podem ser utilizados como definidores da marca. Já revelado anteriormente com as análises quimiométricas, o país de origem, o substrato e a porcentagem alcóolica não contribuem para a distinção dessas bebidas. O que sugerem os resultados obtidos utilizando HS-GC-MS como método de análise é que a presença de determinados compostos voláteis nas diferentes marcas está mais associada ao

processo de fabricação dessas bebidas do que à matéria-prima utilizada na produção da vodca.

A tabela 7 contém um resumo das amostras que foram utilizadas na avaliação do método.

Tabela 7. Amostras utilizadas para a avaliação do método por HS-GC-MS.

Identificação da amostra desconhecida	Classificação	Marca	País de Origem	Substrato ¹	% Álcool
AD1	M1	M1	Suécia	Trigo	40,0
AD4	M1	M1	Suécia	Trigo	40,0
AD5	M1	M1	Suécia	Trigo	40,0
AD6	M1	M1	Suécia	Trigo	40,0
AD8	M1	M1	Suécia	Trigo	40,0
AD13	M1	M1	Suécia	Trigo	40,0
AD15	M1	M1	Suécia	Trigo	40,0
AD18	M1	M1	Suécia	Trigo	40,0
AD35	M1	M1	Suécia	Trigo	40,0
AD3	M5	M5	França	Uva	40,0
AD22	M5	M5	França	Uva	40,0
AD23	M5	M5	França	Uva	40,0
AD30	M5	M5	França	Uva	40,0
AD32	M5	M5	França	Uva	40,0
AD33	M5	M5	França	Uva	40,0
AD17	-	M12	Brasil	Não especificado	40,0
AD12	-	M12	Brasil	Não especificado	40,0
AD19	-	M12	Brasil	Não especificado	40,0
AD2	-	M12	Brasil	Não especificado	40,0
AD25	-	M12	Brasil	Não especificado	40,0
AD28	-	M12	Brasil	Não especificado	40,0
AD29	-	M16	Brasil	Não especificado	37,5
AD7	-	M16	Brasil	Não especificado	37,5
AD10	-	M16	Brasil	Não especificado	37,5
AD14	-	M4	Polônia	Centeio	40,0
AD27	-	M4	Polônia	Centeio	40,0
AD36	-	M4	Polônia	Centeio	40,0
AD11	-	M17	Holanda	Trigo	40,0
AD34	-	M17	Holanda	Trigo	40,0
AD37	-	M17	Holanda	Trigo	40,0
AD9	Nova Marca	M18	Dinamarca	Trigo	40,0
AD20	Nova Marca	M18	Dinamarca	Trigo	40,0
AD39	Nova Marca	M18	Dinamarca	Trigo	40,0
AD21	Nova Marca	M19	Brasil	Não especificado	37,0
AD24	Nova Marca	M19	Brasil	Não especificado	37,0
AD38	Nova Marca	M19	Brasil	Não especificado	37,0
AD16	M13	M13	Reino Unido	Não especificado	40,0
AD31	M13	M13	Reino Unido	Não especificado	40,0
AD26	M13	M13	Reino Unido	Não especificado	40,0

- Não foi possível classificá-las.

¹ De acordo com especificações no rótulo do produto.

Outro resultado importante obtido foi a confirmação da presença de 2-metil-1-butanol (2M1B) e 3-metil-1-butanol (3M1B) na marca M1, além da presença desses compostos nas marcas M13 e M19. M1 e M13 são marcas importadas, amplamente consumidas pelos brasileiros e com alto valor agregado. Rusiecka et al. (2016), utilizando rim embrionário humano, verificaram que a toxicidade do 3M1B é muito superior à do etanol. Ye et al. (2014) relataram que álcoois superiores são formados durante a fermentação a partir de cetoácidos produzidos catabolicamente e sua formação é influenciada por muitos fatores, como a temperatura, o pH e a condição de oxigênio do meio, as cepas usadas e os constituintes do meio (incluindo componentes de nitrogênio, aminoácidos e SO_2). De acordo com Soares et al. (2011), a formação de álcoois superiores é uma característica das leveduras em geral, e as quantidades produzidas variam com as condições de fermentação do gênero, espécie e com a cepa utilizada. Portanto, diferenças nas matérias-primas utilizadas para produção dessas bebidas podem, também, ser a explicação para as diferenças encontradas nos perfis cromatográficos.

4.4. Análise de inorgânicos por ICP-MS

A determinação de elementos químicos presentes nas amostras por espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) foi realizada para verificar se seria possível identificar diferenças na composição inorgânica, uma vez que a origem da água utilizada na fabricação dessas bebidas são diferentes. A Figura 12 e a figura 13 mostram os gráficos de scores e loadings, respectivamente.

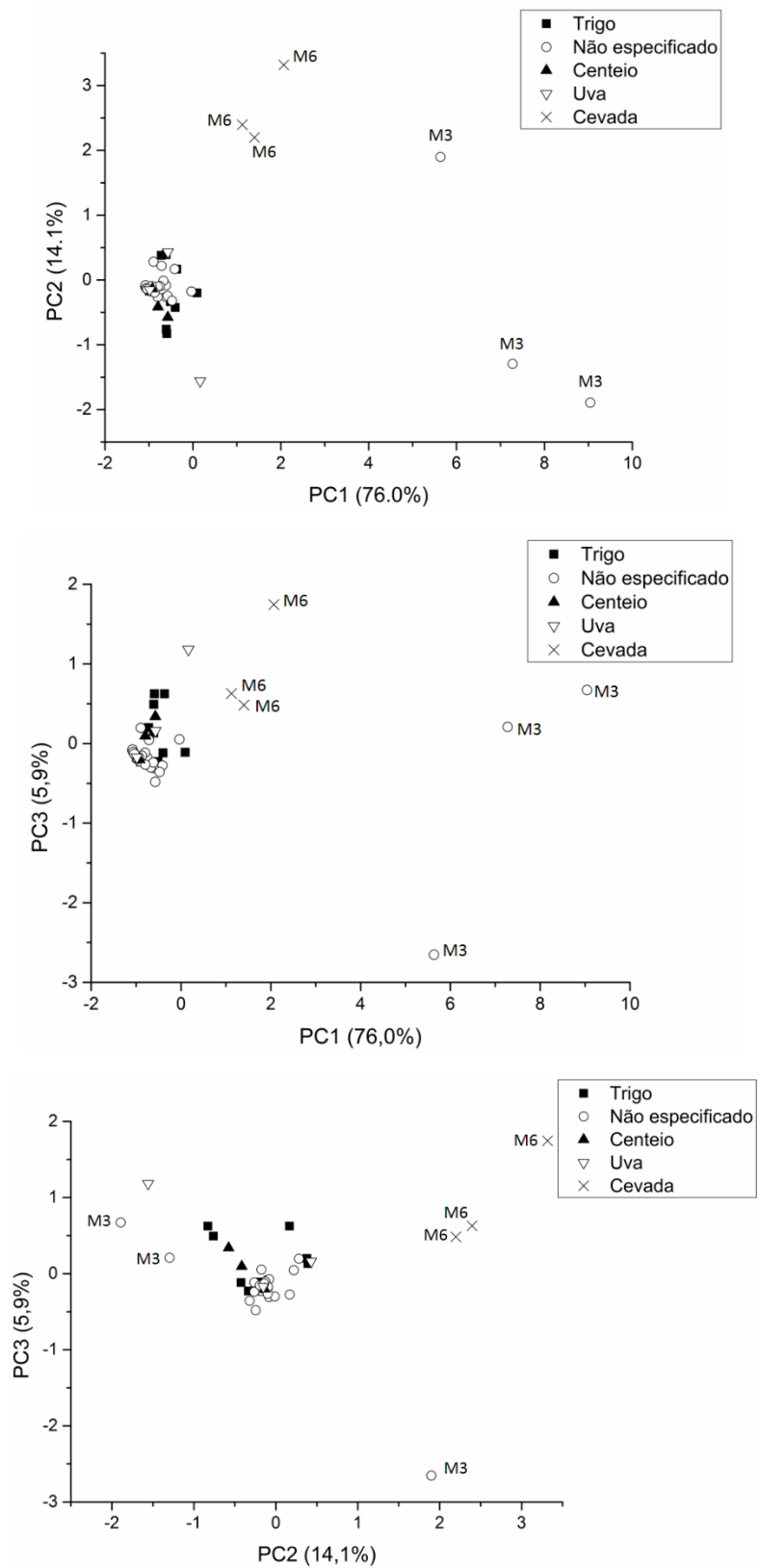


Figura 12. Resultados da análise de componentes principais para ICP-MS (scores).

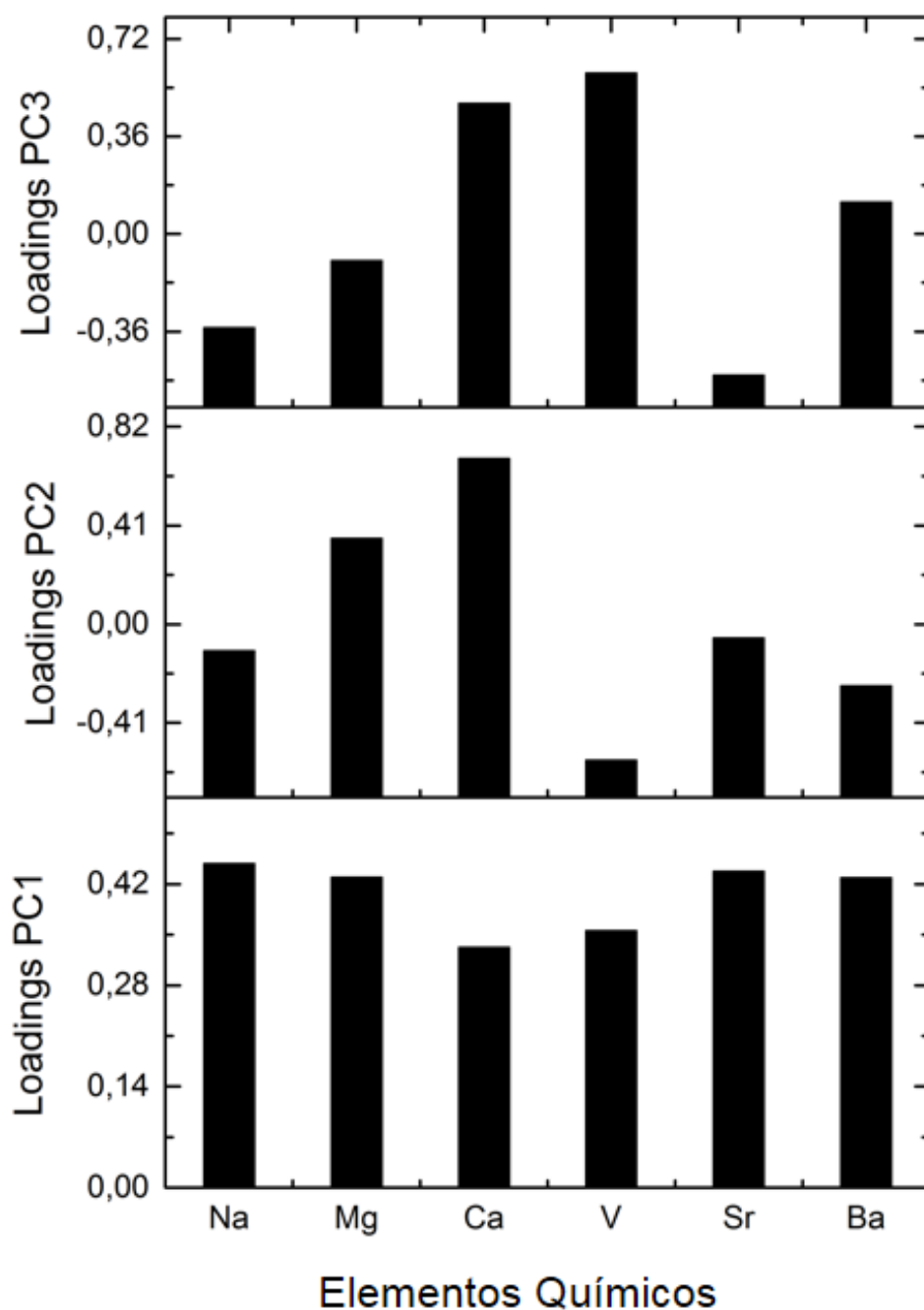


Figura 13. Resultados da análise de componentes principais para ICP-MS (loadings).

As três primeiras componentes principais explicam 96% da variância total e foram as consideradas. A primeira componente principal separou a marca 3 e marca 6 das demais. Os elementos químicos que permitiram essa diferenciação foram Na, Mg, Ca, V, Sr e Ba. As outras marcas formaram um agrupamento e

não foi possível diferenciá-las. O dendograma mostrado na figura 14 permite a identificação dos agrupamentos formados pelas amostras M3 e M6.

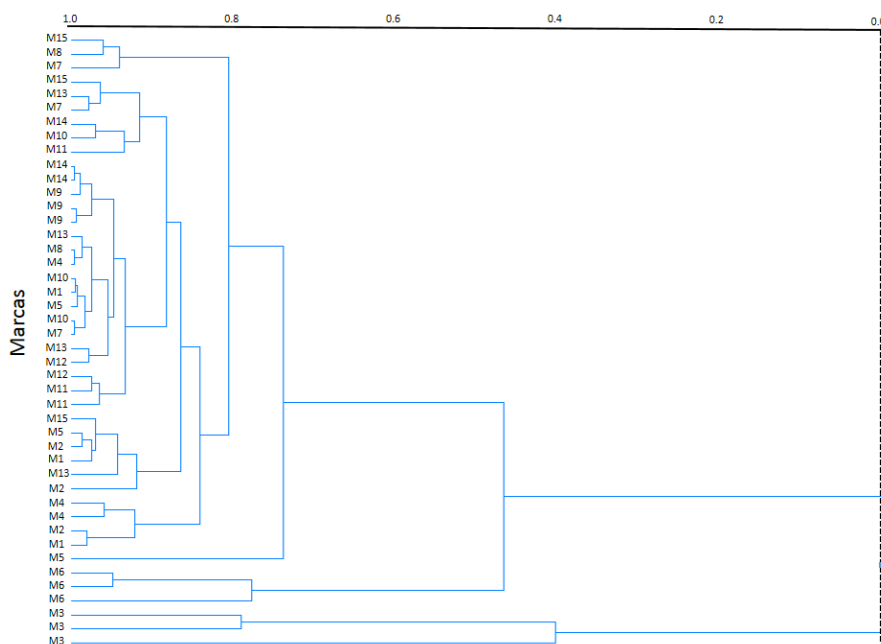


Figura 14. Dendograma, dos três lotes, das 15 marcas de vodcas analisadas por ICP-MS.

A água é a segunda matéria-prima mais importante para a produção de vodcas. Como essas bebidas são produzidas em diferentes países ou diferentes regiões de um mesmo país, a determinação de elementos inorgânicos presentes na água poderia promover alguma diferenciação entre as marcas. No entanto, antes do uso, a água normalmente passa por várias etapas de purificação utilizando filtros de areia, filtração por membranas, entre outros, para lhe garantir características próprias, resultando em composições muito semelhantes independente de suas origens (Siříšřová et al., 2012; Lachenmeier et al., 2003, 2008). O que esse trabalho revela é que, após todo esse processo que as águas utilizadas na produção de vodcas são submetidas, a análise por ICP-MS não permite uma distinção significativa entre as marcas. Devido às poucas publicações encontradas na literatura sobre esse tipo de análise em vodcas, esse trabalho também contribui com novas informações.

5 CONCLUSÕES

O mercado brasileiro de vodcas dispõe demarcas nacionais e importadas de diferentes regiões do mundo. Devido a atração por esse tipo de bebida em festas, bares, restaurantes, entre outros estabelecimentos, novas marcas tentam se estabelecer no mercado todos os anos. Porém, em diferentes cidades do Estado de São Paulo nota-se que o consumo de determinadas marcas são recorrentes. Essas são condizentes com as informações obtidas no início desse estudo sobre as vodcas mais apreendidas pelas órgãos nacionais responsáveis. Sendo assim, esse estudo atingiu o objetivo de analisar as principais marcas de vodcas comercializadas no país e fruto de diversos casos de falsificação.

A utilização da técnica de microextração em fase sólida com cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (SPME/GC-MS) permitiu a identificação de 38 compostos que podem ser úteis na diferenciação das 19 marcas de vodcas utilizadas nesse estudo. As marcas que utilizam uva como substrato na produção de vodca apresentaram um perfil cromatográfico completamente diferente das amostras produzidas a partir de cereais, sendo facilmente identificadas. Por outro lado, esse trabalho também possibilitou que algumas marcas de vodca fossem diferenciadas mesmo sendo produzidas a partir da mesma matéria-prima. O que os resultados obtidos sugerem - exceto para amostras de uva - é que a diferenciação está associada ao processo de produção das bebidas e, não, ao tipo de substrato utilizado para obtenção da vodca. Dessa forma, esse tipo de metodologia pode ser associado às já existentes, no combate a falsificações de vodcas quando, para a prática do delito, são utilizadas bebidas oriundas de outro processo de fabricação.

As análises utilizando espectrometria de massas por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) como ferramenta analítica não possibilitaram a diferenciação para a maioria das marcas de vodcas. Apenas duas delas (M3 e M6) apresentaram uma composição inorgânica diferente das demais. O processo de purificação a que são submetidas essas bebidas pode ser a explicação para não se encontrarem variações significativas.

O estudo apresentado contribui com informações que podem auxiliar as polícias Federal e Civil do Brasil na identificação de algumas vodcas falsificadas,

além de ampliar os escassos dados existentes na literatura sobre este tipo de bebida. A presença de equipamentos de cromatografia semelhantes ao utilizado nesse estudo, em todos os Estados brasileiros, inclusive nos laboratórios da Polícia Federal, permite a aplicabilidade da técnica desenvolvida.

REFERÊNCIAS

ARBUZOV, V. N.; SAVCHUK, S. A. Identification of vodkas by ion chromatography and gas chromatography. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 57, n. 5, p. 428-433, 2002.

BIERNACKA, P.; WARDENCKI, W. Volatile composition of raw spirits of different botanical origin. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 118, p. 393-400, 2012.

BRASIL. DECRETO Nº 6.871, DE 4 DE JUNHO DE 2009. **Das Bebidas Alcoólicas Retificadas**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2009/decreto/d6871.htm>. Acesso em: 06 fev. 2018.

CAN, A.; CASTRO, V. M.; OZDEMIR, Y. H.; DAGEN, S.; DLIGACH, D.; FINAN, S.; YU, S.; GAINER, V.; SHADICK, N. A.; SAVOVA, G.; MURPHY, S.; CAI, T.; WEISS, S. T.; DU, R. Alcohol Consumption and Aneurysmal Subarachnoid Hemorrhage. **Translational Stroke Research**, v. 9, p. 13-19, 2018.

CARDEAL, Z. L.; MARRIOTT, P. J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry analysis and comparison of volatile organic compounds in Brazilian cachaça and select spirits. **Food Chemistry**, v. 112, p. 747-755, 2009.

FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ. Álcool e trânsito: pesquisadora analisa o consumo de bebida entre motoristas. Disponível em: <<https://portal.fiocruz.br/pt-br/content/pesquisadora-analisa-o-consumo-de-alcool-entre-motoristas>>. Acesso em: 25 jan. 2018.

GUILLÉN-MANCINA, E.; CALDERÓN-MONTAÑO, J. M.; LÓPEZ-LÁZARO, M. Avoiding the ingestion of cytotoxic concentrations of ethanol may reduce the risk of cancer associated with alcohol consumption. **Drug and Alcohol Dependence**, v.183, p. 201-204, 2018.

JELEŃ, H. H.; ZIÓLKOWSKA, A.; KACZMAREK, A. Identification of the botanical origin of raw spirits produced from rye , potato , and corn based on volatile compounds analysis using a SPME-MS method. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 58, p. 12585-12591, 2010.

LACHENMEIER, D. W.; ATTIG, R.; FRANK, W.; ATHANASAKIS, C. The use of ion chromatography to detect adulteration of vodka and rum. **European Food Research and Technology**, v. 218, n. 1, p. 105-110, 2003.

LACHENMEIER, D. W.; SCHMIDT, B.; BRETSCHNEIDER, T. Rapid and mobile brand authentication of vodka using conductivity measurement. **Microchimica Acta**, v. 160, n. 1-2, p. 283-289, 2008.

NAGATO, L. A. F.; DURAN, M. C.; CARUSO, M. S. F.; BARSOTTI, R. C. F.; BADOLATO, E. S. G. Monitoramento da autenticidade de amostras de bebidas alcoólicas enviadas ao Instituto Adolfo Lutz em São Paulo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n. 1, p. 39-42, 2001.

NG, L.; HUPÉ, M.; HARNOISB, J.; MOCCIAB, D. Characterisation of commercial vodkas by solid-phase microextraction and gas chromatography / mass spectrometry analysis. **Journal of Science Food and Agriculture**, v. 70, n. 3, p. 380-388, 1996.

NAVARRO, H. J.; DORAN, C. M.; SHAKESHAFT, A. P. Measuring costs of alcohol harm to others: A review of the literature. **Drug and Alcohol Dependence**, v. 114, n. 2-3, p. 87-99, 2011.

OSTAPENKO, Y. N.; BRUSIN, K. M.; ZOBIN, Y. V.; SHCHUPAK A. Y.; VISHNEVETSKIY, M. K.; SENTSOV, V. G.; NOVIKOVA, O. V.; ALEKSEENKO, S. A.; LEBED ' KO, O. A.; PUCHKOV, Y. B. Acute cholestatic liver injury caused by polyhexamethyleneguanidine hydrochloride admixed to ethyl alcohol. **Clinical Toxicology**, v. 49, p. 471-477, 2011.

PEREIRA, E. V. S.; OLIVEIRA, S. P. A.; NÓBREGA, I. C. C.; LACHENMEIER, D. W.; ARAÚJO, A. C. P.; TELLES, D. L.; SILVA, M. Brazilian vodkas have undetectable levels of ethyl carbamate. **Química Nova**, v. 36, n. 7, p. 1044-1051, 2013.

PORTUGAL, F. B.; CAMPOS, M. R.; DE CARVALHO, J. R.; FLOR, L. S.; SCHRAMM J. M.; COSTA, M. F. S. Carga de doença no Brasil: um olhar sobre o álcool e a cirrose não viral. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 20, p. 491–501, 2014.

REGULATION (EC) No 110/2008 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL OF 15 JANUARY 2008. **Official Journal of the European Union 2008**, L39, 16.

REHM, J.; KAILASAPILLAI S.; LARSEN, E.; REHM M. X.; SAMOKHVALOV A. V.; SHIELD K. D.; ROERECKE, M.; LACHENMEIER, D. W. A systematic review of the epidemiology of unrecorded alcohol consumption and the chemical composition of unrecorded alcohol. **Society for the Study of Addiction**, v. 109, n. 6, p. 880-893, 2014.

RESHETNIKOVA, V. N.; FILATOVA, E. A.; KUZNETSOV, V. V. Identification of raw materials for the production of vodkas based on the results of gas-liquid chromatographic analysis with the use of fuzzy logic. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 62, n. 11, p. 1013-1016, 2007.

RUSIECKA, I.; GAĞAŁO, A.; ANAND, J. S.; SCHETZ, D.; WALDMAN, W. Drinking “Vodka” or vodka – This is a question. **Toxicology in Vitro**, v. 36, p. 66-70, 2016.

SAVCHUK, S. A.; KOLESOV, G. M. Markers of the nature of ethyl alcohol: Chromatographic techniques for their detection. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 60, n. 12, p. 1239-1250, 2005.

SENA, A. R.; VALASQUES JÚNIOR, G. L.; BARRETTO, I. K. S. P.; ASSIS, S. A. Application of Doehlert experimental design in the optimization of experimental variables for the *Pseudozyma* sp. (CCMB 306) and *Pseudozyma* sp. (CCMB 300) cell lysis. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 32, n. 4, p. 762 – 76, 2012.

SIRÍŠTOVÁ, L.; PŘINOSILOVÁ S.; RIDDELLOVÁ K.; HAJŠLOVÁ J.; ELZUCH, K. Changes in quality parameters of vodka filtered through activated charcoal. **Czech Journal of Food Sciences**, v. 30, n. 5, p. 474–482, 2012.

SOARES, T. L.; SILVA, C. F.; SCHWAN, R. F. Acompanhamento do processo de fermentação para produção de cachaça através de métodos microbiológicos e físico-químicos com diferentes isolados de *Saccharomyces cerevisiae*. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.31, p. 184-187,2011.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE VAREJO E CONSUMO. Pernod Ricard espera elevar em 30% as vendas de vodca. Disponível em: <
<http://www.sbvc.com.br/2014/1874680-pernod-ricard-espera-elevar-em-30-as-vendas-de-vodca/>>. Acesso em: 7 mar. 2016.

SOWIŃSKI, P.; WARDENCKI, W.; PARTYKA, M. Development and evaluation of headspace gas chromatography method for the analysis of carbonyl compounds in spirits and vodkas. **Analytica Chimica Acta**, v. 539, n. 1-2, p. 17–22, 2005.

VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F. Microextração por fase sólida. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 523 – 530, 2000.

YE, M.; YUE, T.; YUAN, Y. Changes in the profile of volatile compounds and amino acids during cider fermentation using dessert variety of apples. **European Food Research and Technology**, v. 239, n. p. 67–77, 2014.

WIŚNIEWSKA, P.; ŚLIWIŃSKA M.; DYMERSKI, T.; WARDENCKI, W.; NAMIEŚNIK, J. The Analysis of Vodka: A Review Paper. **Food Analytical Methods**, p. 2000-2010, 2015.

WIŚNIEWSKA, P.; ŚLIWIŃSKA M.; DYMERSKI, T.; WARDENCKI, W.; NAMIEŚNIK, J. Differentiation Between Spirits According to Their Botanical Origin. **Food Analytical Methods**, v. 9, p. 1029-1035, 2016.

WIŚNIEWSKA, P.; ŚLIWIŃSKA M.; DYMERSKI, T.; WARDENCKI, W.; NAMIEŚNIK, J. Qualitative characteristics and comparison of volatile fraction of vodkas made from different botanical materials by comprehensive two-dimensional gas chromatography and the electronic nose based on the

technology of ultra-fast gas chromatography. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, p. 1316–1325, 2017.

WORLD HEALTH ORGANISATION. **Global status report on alcohol and health 2014**, p. 1–392, 2014. Disponível em:

<<http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/112736/9789240692763_eng.pdf?sequence=1>. Acesso em: 07 mar. 2016.

WORLD HEALTH ORGANISATION. **World health statistics 2017**, p. 1–103 , 2017. Disponível em:

<<http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/255336/1/9789241565486-eng.pdf?ua=1>>

Acesso em: 03 ago. 2017.

ANEXOS

Anexo I - SOCIEDADE BRASILEIRA DE VAREJO E CONSUMO – Vendas de vodcas no Brasil em 2013.



A SBVC É MEMBRO DO FIRAE

A maior associação de comércio de varejo do mundo, representando varejistas dos Estados Unidos e mais de 45 países.



[HOME](#)
[SBVC](#)
[CONTEÚDOS](#)
[EVENTOS](#)
[ASSOCIE-SE](#)
[NOTÍCIAS](#)
[IMPRENSA](#)
[FALE CONOSCO](#)

HOME » NOTÍCIAS » PERNOD RICARD ESPERA ELEVAR EM 30% AS VENDAS DE VODCA

PERNOD RICARD ESPERA ELEVAR EM 30% AS VENDAS DE VODCA

» Notícias 20/01/2015 1101

20/01/2015 – 05:00

Por Cibelle Bouças

A multinacional francesa de bebidas alcoólicas Pernod Ricard desenvolveu neste ano uma campanha reunindo todas as suas marcas de vodca para estimular as vendas no país durante o Carnaval. A meta da companhia é ampliar o volume de vendas de suas marcas em 30% neste ano, como resultado da campanha de estímulo ao consumo, disse André Limaverde, gerente de negócios da Pernod Ricard no Brasil.

A companhia opera no país com as marcas de vodca Absolut, Absolut Elyx, Wyborowa, Wyborowa Exquisite e Orloff. De acordo com dados da consultoria Nielsen, a Pernod Ricard lidera o mercado de vodcas no Brasil. No segmento de produtos padrão (standard), a Orloff lidera com 26,3% de participação. No segmento de bebidas mais sofisticadas (premium), a Absolut é a marca mais consumida, com 73,6% do mercado. A Wyborowa, por sua vez, detém 7,7% do segmento premium.

De acordo com o executivo, essa é a primeira vez que a companhia realiza uma campanha reunindo todas as marcas. No mercado externo, a Pernod Ricard não fará ações de marketing desse tipo. "A companhia chegou à conclusão de que, como líder do mercado, tem o papel de desenvolver a categoria de vodca como um todo", afirmou Limaverde.

A Pernod Ricard realizou no ano passado um levantamento com as redes varejistas brasileiras e percebeu que mais de 50% das compras de vodca são feitas por impulso. "Com esse movimento a empresa dará mais visibilidade às marcas e ganhará participação de mercado", disse.

O mercado brasileiro de vodca movimentou US\$ 2,72 bilhões em 2013 com a venda de 64,8 milhões de litros, de acordo com os dados mais recentes da Euromonitor. No ano, as vendas aumentaram 7,6% em volume de vendas e 9,7% em receita.

A Pernod Ricard não divulga suas vendas por país. Globalmente, no primeiro trimestre fiscal de 2015, encerrado em setembro do ano passado, a companhia registrou alta de 1% nas vendas, para 2,04 bilhões.

Na região Américas – que inclui os resultados do Brasil –, as vendas ficaram estáveis em 530 milhões milhões. No ano fiscal 2014, encerrado em junho do ano passado, a receita global da companhia teve redução de 7%, para 7,95 bilhões. Na região Américas, houve queda de 8%, para 2,14 bilhões.

EVENTOS

< MARÇO, 2015 >

27 36ª. CONFRARIA LÍDERES DO VAREJO BRASILEIRO SP

Anexo II - FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ. Álcool e trânsito: pesquisadora analisa o consumo de bebida entre motoristas.

**FIOCRUZ** Fundação Oswaldo Cruz:
uma instituição a serviço da vida

Buscar na f

A FUNDAÇÃO

PESQUISA E ENSINO

PRODUÇÃO E INOVAÇÃO

SERVIÇOS SAÚDE

Você está aqui » Início » Comunicação e informação » Notícias » Álcool e trânsito: pesquisadora

07/03/2017

Álcool e trânsito: pesquisadora analisa o consumo de bebida entre motoristas

Por: Graça Portela (Icict/Fiocruz)



O Carnaval acabou e, com ele, 140 vidas se foram. Segundo os dados da Polícia Rodoviária Federal para a campanha Operação Carnaval 2017, apesar de o número de acidentes ter caído 5,3% (de 1.791 acidentes em 2016 para 1.696 acidentes em 2017), a quantidade de vítimas fatais aumentou 23,9% em relação a 2016 (113 óbitos). Segundo a PRF, os acidentes com múltiplos óbitos contribuíram com esse acréscimo. Mas, a nota divulgada pelo órgão informa que onze acidentes foram responsáveis por 44 mortes, ou seja, menos de 1% dos acidentes causaram 31,4% de todas as mortes registradas pela PRF em todo o país. A nota também explica que desses onze acidentes, dez foram registrados como colisão frontal, motivados por ultrapassagens indevidas e excesso de velocidade. A Polícia Rodoviária Federal afirma que as principais causas dos acidentes com mortes durante o período de Carnaval deste ano foram a falta de atenção, o excesso de velocidade e a embriaguez ao volante. Só esses dados já mostram que álcool e direção de fato não combinam.

Anexo III - WORLD HEALTH ORGANISATION. Global status report on alcohol and health 2014.

Global status report on alcohol and health 2014

3. HEALTH CONSEQUENCES

Harmful use of alcohol is one of the world's leading risk factors for morbidity, disability and mortality. It is a component cause of more than 200 disease and injury conditions as described in the International Statistical Classification of Diseases and Related Health Problems (ICD) 10th Revision (WHO, 1992). Globally, alcohol consumption results in approximately 3.3 million deaths each year, and this number has already been adjusted to take into account the beneficial impact of low-risk patterns of alcohol consumption on some diseases. Of all deaths worldwide, 5.9% are attributable to alcohol consumption; this is greater than, for example, the proportion of deaths from HIV/AIDS (2.8%), violence (0.9%) or tuberculosis (1.7%). Also, 5.1% of the global burden of disease and injury is attributable to alcohol, as measured in disability-adjusted life years (DALYs).

This chapter describes the impact of alcohol consumption on population health status, including the consequences on the health status of drinkers and some of the health consequences for individuals other than the drinker (notably, fetal alcohol syndrome and some alcohol-attributable injuries). The causal links between alcohol and death, disease and injury, as well as the impact of harmful use of alcohol on economic development and society at large are discussed in chapter 1.

Anexo IV - WORLD HEALTH ORGANISATION. World health statistics 2017

3.3				3.4		3.5	3.6	3.7		Member State
TB incidence ^e (per 100 000 population)	Malaria incidence ^b (per 1000 population at risk)	Infants receiving three doses of hepatitis B vaccine ^c (%)	Reported number of people requiring interventions against NTDs ^f	Probability of dying from any of CVD, cancer, diabetes, CRD between age 30 and exact age 70 ^g (%)	Suicide mortality rate ^h (per 100 000 population)	Total alcohol per capita (≥15 years of age) consumption (litres of pure alcohol), projected estimates ⁱ	Road traffic mortality rate ^m (per 100 000 population)	Proportion of married or in-union women of reproductive age who have their need for family planning satisfied with modern methods ⁿ (%)	Adolescent birth rate ^o (per 1000 women aged 15–19 years)	
2015	2015	2015	2015	2015	2015	2016	2013	2005–2015	2005–2014	
189	23.6	78	13 765 392	31.0	5.5	0.5	15.5	–	51.9	Afghanistan
19	–	98	0	14.7	4.3	5.7	15.1	12.9	19.7	Albania
75	<0.1	95	7 561	15.0	3.1	1.0	23.8	77.2	12.4	Algeria
6.5	–	94	0	–	–	10.5	7.6	–	4.4	Andorra
370	124.0	64	18 534 219	24.8	20.5	10.8	28.9	–	190.9	Angola
7.5	–	99	158	15.6	0.0	5.4	6.7	–	–	Antigua and Barbuda
25	0.0	94	634	17.1	14.2	9.1	13.6	–	68.1	Argentina
41	–	94	39 044	23.2	5.4	5.4	18.3	39.2	22.7	Armenia
6.0	–	93	17 476	8.9	11.8	11.2	5.4	–	14.2	Australia
7.6	–	98	8	11.2	16.4	10.6	5.4	–	7.9	Austria
69	0.0	96	1 699 962	23.8	3.3	4.0	10.0	21.5	47.2	Azerbaijan
18	–	95	4 127	16.8	1.8	5.4	13.8	–	34.6	Bahamas
18	–	98	6	15.5	6.5	0.9	8.0	–	13.8	Bahrain
225	0.8	94	49 839 493	21.5	5.5	0.2	13.6	72.5	113.0	Bangladesh
0.0	–	97	97	16.2	0.4	7.8	6.7	70.0	49.7	Barbados
55	–	99	0	28.6	22.8	16.4	13.7	74.2	21.6	Belarus
9.4	–	98	6	11.6	20.5	13.2	6.7	–	7.2	Belgium
25	0.1	94	7 300	22.5	7.3	8.2	24.4	73.1	64.0	Belize
60	293.7	79	7 029 345	22.2	9.3	2.6	27.7	24.5	94.0	Benin
155	0.1	99	227 111	23.1	11.7	0.5	15.1	84.6	28.4	Bhutan
117	3.9	99	1 883 582	16.0	18.7	5.9	23.2	42.8	115.6	Bolivia (Plurinational State of)
37	–	82	0	17.6	6.0	5.9	17.7	21.9	11.0	Bosnia and Herzegovina
356	0.9	95	257 169	18.6	9.7	8.2	23.6	–	39.0	Botswana
41	7.9	96	11 067 291	16.9	6.3	8.9	23.4	89.3	64.8	Brazil
58	–	99	9 239	12.6	1.3	1.3	8.1	–	16.6	Brunei Darussalam