

O uísque sob uma abordagem Forense: principais adulterações e técnicas analíticas de determinação

H.R. dos Santos ^{a,*}, C.A. Hartwig ^a

^a Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Campus Capão do Leão (RS), Brasil.

*Endereço de e-mail para correspondência: henrique2013b@gmail.com.br. Tel.: +55-53-984681524.

Recebido em 02/03/2023; Revisado em 28/09/2023; Aceito em 04/10/2023

Resumo

O uísque é uma das bebidas alcoólicas mais consumidas no mundo. Esse amplo e lucrativo mercado é alvo constante de adulterações dos mais variados métodos, desde troca ou modificações de rótulos e simples adições de água, até a completa falsificação da bebida, usando os mais diversos produtos químicos que em sua maioria são tóxicos e perigosos à saúde humana. Assim, diversas técnicas são utilizadas e métodos são desenvolvidos para a análise de quaisquer amostras de uísque suspeitas, a fim de identificar possíveis adulterações e auxiliar a justiça. A maioria das técnicas se direcionam a análise de congêneres e concentrações de etanol em uísques. O emprego de métodos estatísticos para o tratamento dos dados gerados pelos equipamentos analíticos permite uma maior rapidez na análise, além de se poder catalogar as amostras. Este artigo de revisão sistemática teve o objetivo de identificar as principais adulterações e procurar na literatura científica recente (2010-2022), as técnicas mais utilizadas para a análise de uísques. A pesquisa foi realizada nas bases de dados Google Acadêmico e Periódicos Capes, utilizando os termos “whisky”, “adulteration”, “analytical techniques” e “falsified”. De forma geral, evidenciou-se que as análises de congêneres são realizadas através de métodos espectroscópicos e cromatográficos. Métodos colorimétricos são utilizados para quantificar as concentrações de etanol ou de corante caramelo. Algumas técnicas dispensam a diluição das amostras ou o preparo de amostras, podendo a amostra ser analisada diretamente da garrafa, diminuindo o custo e tempo. Ademais, os métodos desenvolvidos recentemente têm se mostrado muito úteis para as análises, e o avanço tecnológico das técnicas e métodos vêm atingindo um dos principais objetivos do desenvolvimento de novos métodos analíticos: rapidez, confiança e baixo custo. Assim, o desenvolvimento de novas técnicas analíticas, tem aumentando a segurança de produtores, comerciantes e consumidores em relação à falsificações de uísque.

Palavras-Chave: Uísque; Adulteração; Técnicas de determinação; Bebidas Alcoólicas.

Abstract

Whiskey is one of the most widely consumed alcoholic beverages in the world. This large and lucrative market is a constant target for adulteration and the most varied methods, from changing or modifying labels and simple water additions, to completely counterfeiting the beverage, using the most diverse chemicals that are mostly toxic and dangerous to human health. Thus, various techniques are used and methods are developed for the analysis of any suspected whiskey samples in order to identify possible adulteration and aid justice. Most techniques are aimed at analyzing congeners and ethanol concentrations in whiskey. The use of statistical methods for the treatment of the data generated by the analytical equipment allows a faster analysis, besides being able to catalogue the samples. The objective of this systematic review article was to identify the main adulterations and to search in the recent scientific literature (2010-2022) the most used techniques for the analysis of whiskies. The search was carried out in the Google Scholar and Periódicos Capes databases, using the terms “whisky”, “adulteration”, “analytical techniques” and “falsified”. In general, it was evident that congener analysis is done by spectroscopic and chromatographic methods. Colorimetric methods are used to quantify ethanol or caramel colorant concentrations. Some techniques dispense with sample dilution or sample preparation, and the sample can be analyzed directly from the bottle, reducing cost and time. Furthermore, recently developed methods have proven to be very useful for analysis, and the technological advance of techniques and methods has been achieving one of the main objectives in the development of new analytical methods: speed, reliability and low cost. Thus, the development of new analytical techniques has increased the security of producers, traders and consumers in relation to whiskey counterfeits.

Keywords: Whiskey; Adulteration; Determination Techniques; Alcoholic Beverages.

1. INTRODUÇÃO

O uísque é uma bebida alcoólica destilada produzida a partir da fermentação de mosto de diversos grãos, como milho, trigo, centeio e cevada. As classificações desta bebida geralmente levam em conta o país de origem, tipo de grão, tipos de mistura e condições de armazenagem [1]. De acordo com a legislação brasileira, no artigo 55 do decreto nº 6.871 de 04 de junho de 2009:

Uísque, *whisky* ou *whiskey* é a bebida com graduação alcoólica de trinta e oito a cinquenta e quatro por cento em volume, a vinte graus Celsius, obtida do destilado alcoólico simples de cereais envelhecido, parcial ou totalmente maltados, podendo ser adicionado de álcool etílico potável de origem agrícola, ou de destilado alcoólico simples de cereais, bem como de água para redução da graduação alcoólica e caramelo para correção da cor [2].

O consumo de uísque pelos brasileiros aumentou nos últimos anos, em 2020 esse setor do mercado teve um crescimento de 33%, devido principalmente ao uísque escocês [3]. Dados da *Scotch Whisky Association* (SWA) mostram que o Brasil é o maior consumidor de uísque escocês da América Latina e o 4º no ranking mundial. Só em 2021 o país importou 82 milhões de garrafas 70cl, um aumento de 81% em relação a 2020 e de 91% em relação a 2019 [4].

Devido ao consumo desse tipo de bebida pela sociedade ser elevado, somado ao alto valor comercial de uísques importados, assim como os uísques de origem brasileira (embora tenham menos valor de mercado comparado aos importados), esses produtos são alvos de falsificações das mais variadas formas [5]. Diversos casos relatados na mídia mostram que a falsificação de uísques é uma prática comum em várias regiões do Brasil [6-8].

O Decreto nº 6.871, de 4 de junho de 2009, que regulamenta a Lei nº 8.918, define fraude como “o engano ao consumidor por meio de adulteração ou falsificação da bebida”; define adulteração como:

A alteração proposital da bebida, por meio de supressão, redução, substituição, modificação total ou parcial da matéria-prima ou do ingrediente, componentes do produto ou, ainda, pelo emprego de processo ou de substância não permitidos [2].

E define falsificação como:

A reprodução enganosa da bebida por meio de imitação da forma, caracteres e rotulagem que constituem processos especiais de privilégio ou exclusividade de outrem, ou, ainda, pelo emprego de denominação em desacordo com a classificação e a padronização da bebida [2].

Segundo Aylott [9], as fraudes em uísque podem ser divididas em duas subcategorias: fraudes genéricas e fraudes de marca. As fraudes genéricas são adulterações como: a troca de um uísque de alto valor por um mais barato; álcool misturado a uma pequena quantidade do uísque original a fim de deixar o álcool com o odor do uísque e um álcool adicionado a aromas e corantes (geralmente o álcool utilizado é o destilado de melaço e cana de açúcar). Já as fraudes de marcas incluem a falsificação de rótulos, lacres (uma medida de segurança e certificação de autenticidade do uísque) e reutilização de garrafas: depois que o uísque acaba, a garrafa é preenchida novamente com uma bebida de menor valor comercial, isso ocorre bastante em bares, pubs, restaurantes e hotéis. Outra adulteração comum é a adição de misturas com álcool industrial e aditivos alimentares (caramelo ou extratos de chá e madeira) aos uísques [10]. Diversos problemas surgem a partir das falsificações, como por exemplo a deposição de substâncias tóxicas provenientes da destilação ilegal que é feita de maneira improvisada pelos falsificadores (isso ocorre porque os alambiques e outras ferramentas utilizadas pelos falsificadores não podem entrar em contato com produtos para consumo) [11]. Entre os problemas de saúde ocasionados pela ingestão de certas substâncias químicas presentes nas adulterações estão a irritação do trato digestivo (por altas concentrações de acetato de etila) [11], danos no cérebro, fígado e rins (por ingestão de clorofórmio) [12] e cegueira, hemorragias no fígado, falência hepática e até mesmo a morte (devido a ingestão de metanol) [13].

Diante das presentes informações apresentadas, o elevado e crescente consumo de uísque pela população mundial e o alto custo de faturamento relacionado a esse tipo de mercado leva a um crescente atuação de fraudadores que visam lucrar utilizando-se das mais variadas formas de adulteração e falsificação. As consequências deste crime vão desde efeitos econômicos como o enriquecimento ilícito dos fraudadores e perda financeira por parte dos fabricantes e consumidores, até problemas de saúde da população que ingere bebidas com substâncias tóxicas, devido às más condições dos locais em que os uísques são fraudados. Devido aos inúmeros efeitos decorrentes das fraudes em uísques, diversos trabalhos, fazendo-se uso das mais variadas técnicas analíticas, são desenvolvidos na área da química para a identificação destas bebidas adulteradas. Este artigo tem por objetivo fazer uma breve revisão sistemática da literatura recente relacionada, demonstrando as técnicas analíticas mais utilizadas para a caracterização e identificação de fraudes em uísques.

2. TIPOS DE UÍSQE

Diversos tipos de uísque são produzidos em vários países, sendo que a principal diferença entre eles consiste

nas diferentes proporções dos cereais utilizados como matéria-prima na produção destas bebidas, além do tipo de alambique usado no processo de destilação [14]. Atualmente, os principais produtores de uísque no mundo são Escócia, Irlanda, Canadá, Estados Unidos (todos utilizando os grãos que são cultivados no próprio território) e Japão; entretanto, diversos países estão ganhando destaque no cenário da produção de uísque, como Nova Zelândia, Índia, e Austrália. Uma das diferenças de composição mais importantes, e que são responsáveis pela identidade dos uísques está na concentração e tipos de congêneres. Congêneres são componentes secundários que provém de todos os processos relacionados a produção da bebida, desde a fermentação até a maturação nos barris, e incluem álcoois, ésteres, ácidos, fenóis, entre outros [15].

No Brasil, o uísque é classificado como:

I) uísque malte puro ou *pure malt whisky*, quando este for produzido exclusivamente a partir do destilado alcoólico simples de malte envelhecido ou *Malt Whisky* tendo um coeficiente de congêneres superior a 350 mg/100 mL em álcool anidro;

II) uísque cortado ou *blended whisky* quando este for uma mistura de destilado alcoólico simples de malte envelhecido ou *Malt Whisky* com destilados alcoólicos simples de cereais, álcool etílico potável de origem agrícola ou ambos, envelhecidos ou não, com o coeficiente de congêneres superior a 100 mg/100 mL em álcool anidro;

III) uísque de cereais ou *grain whisky*, quando este for produzido a partir de cereais reconhecidos internacionalmente na produção de uísque, sacarificados, total ou parcialmente, por diástases da cevada maltada, adicionada ou não de outras enzimas naturais e destilada em alambique ou coluna, envelhecido por no mínimo dois anos, tendo o coeficiente de congêneres superior a 100 mg/100 mL em álcool anidro;

IV) *bourbon whisky*, *bourbon whiskey*, *tennessee whisky* ou *tennessee whiskey*, quando este for produzido nos Estados Unidos da América de acordo com a legislação local [2].

Durante a etapa de maturação, os uísques são transferidos para barris (feitos de madeira de carvalho), onde a maturação acontecerá e dará o aroma e sabor característico ao uísque, além disso, os tempos de maturação dependem da legislação dos países que produzem o uísque. Cada tipo de barril terá um conjunto de compostos químicos em sua composição, pois espécies diferentes de carvalho são utilizados, criando assim, uma vasta diversidade de uísques. Outro fator importante é que barris utilizados previamente para a produção de vinhos (como o vinho do porto, xerez e bourbon) são reaproveitados por produtores de uísque [15].

3. QUIMIOMETRIA, PCA E MÉTODO SIMCA

A Quimiometria é a área da química que se dedica a análise de dados de natureza multivariada (conjunto de métodos estatísticos). Um método muito usado é a Análise por Componentes Principais (PCA - *Principal Component Analysis*): quando o método é aplicado em um conjunto de variáveis, um novo conjunto de variáveis é criado, denominado Componentes Principais (PC - *Principal Component*); as PCs vão concentrar quase toda a informação (variância) em um número menor de variáveis, facilitando o entendimento dos dados sem perder de maneira significativa a informação original. Existem também métodos para reconhecimento de padrões, e um dos mais utilizados é o método SIMCA (*Soft Independent Modelling of Class Analogies*): esse método é baseado na construção de modelos a partir das PCs, no qual cada conjunto de treinamento (uma amostra) tem sua respectiva classe (hipercaixas com dimensões para a análise das amostras), assim, quando uma amostra diferente das “treinadas” é inserida em uma modelagem SIMCA, a classificação da nova amostra é baseada na sua posição nestas classes, podendo estar dentro ou não destas [16].

4. MÉTODO

Foi realizada uma revisão bibliográfica da literatura publicada entre os anos de 2010 e 2022, utilizando as plataformas Google Acadêmico e Periódicos Capes. Essa revisão foi realizada com a intenção de buscar as principais formas de adulterações e fraudes em uísques, e as respectivas técnicas analíticas utilizadas para sua determinação, tendo “*whisky*”, “*adulteration*”, “*analytical techniques*” e “*falsified*” (separados pelo termo “*and*”, quando aplicável) como termos de pesquisa. Excluiu-se artigos repetidos ou que não tinham relação com o tema.

5. RESULTADOS

Foram selecionados para discussão 11 estudos, utilizando os parâmetros de seleção apontados.

Um método utilizando um analisador *flow-batch* para uma análise de triagem em um espectrofotômetro Ultravioleta-visível (UV-Vis – *Ultraviolet-visible*) foi proposto para a detecção de adulterações em algumas bebidas alcoólicas incluindo uísque. Foram utilizadas 12 amostras de uísques de mesma marca, porém de lotes diferentes, comprados em supermercados de João Pessoa (PB, Brasil). O analisador foi utilizado para a verificação de diluição das amostras verdadeiras e de adulteração simulada de amostras adicionando 5% e 10% (v/v) de água, etanol e metanol. Um modelo de classificação SIMCA foi utilizado para diferenciar os espectros UV-Vis das amostras adulteradas das amostras não adulteradas. Todas

as amostras foram detectadas corretamente. Utilizando uma técnica com menor custo operacional (espectrofotômetro UV-Vis) e um processo de automação para a manipulação das amostras (levando a análise de 120 amostras por hora), junto a um modelo SIMCA, o estudo se mostrou válido. Outra vantagem é que não é necessário para o analista saber antecipadamente o tipo de bebida (uísque, cachaça, entre outros estudados no artigo) pois essa informação é determinada de forma automática pelos modelos de classificação [17].

Um estudo utilizando a espectroscopia UV-Vis para a caracterização de uísque escocês puro malte foi realizado. As 25 amostras utilizadas foram adquiridas através de um vendedor online, colecionadores privados e diretamente das destilarias, variando idade do uísque, região de produção, teor alcoólico e tipo de barril. O controle utilizado foi água ultrapura e etanol. Todos os testes foram feitos em triplicata a 25°C, sendo as amostras diluídas por um fator 10 usando água ultrapura e comparadas com amostras de referência ultrapura. Um intervalo de banda de 200 nm a 900 nm foi utilizado no equipamento, onde as maiores absorbâncias ocorreram entre 200 nm e 300 nm, correspondente aos congêneres que são produzidos durante os processos de fermentação e maturação, sendo a vanilina um desses congêneres. Os resultados dos espectros do UV-Vis mostraram uma diferença perceptível nos uísques de mesma idade (12 anos) e mesmo teor alcoólico, porém maturados em barris diferentes. O uísque armazenado no barril de xerez teve a maior absorbância, enquanto o uísque do barril de bourbon teve a menor absorbância, já o uísque que ficou 10 anos armazenado no barril de bourbon e 2 anos em barril de xerez teve uma absorbância localizada entre as duas anteriores. Isso pode significar que os congêneres absorvidos durante a maturação em barril xerez são mais lábeis. Um uísque envelhecido de maneira alternativa (geralmente usando técnicas de ultrassom de alta potência ou radiação eletromagnética, que servem para reduzir o tempo necessário para a maturação), porém não foi especificado qual o método utilizado nessa amostra também foi analisado. O perfil dos congêneres deste uísque se mostrou parecido com os de uísques escoceses maturados em barris de porto e de xerez, visto que todos os três tipos passaram pelo processo de maturação em barris utilizados para vinhos. Porém, a curva espectral do uísque alternativo se mostra diferente dos outros tipos de uísque maturados em barris de vinho, tendo absorbâncias entre 300 nm e 400 nm. Os autores argumentam que essa maior absorbância do uísque alternativo pode estar relacionada a: o fato de se utilizar métodos para forçar o envelhecimento poderia acarretar na criação de outras moléculas devido a adição de energia extra; barris de *Riesling* (um tipo uva) foram utilizados, e este barril pode ter compostos diferentes dos outros barris utilizados (porto e xerez); devido a diferença de tempo de maturação, o uísque

acelerado pode ter diferentes proporções de compostos, produzidos por reações favorecidas nesse meio tempo [18].

Martins e colaboradores utilizaram a espectroscopia UV-Vis, junto com PCA e Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA - *Discriminant Analysis by Partial Least Squares*) para a diferenciação entre marcas e a identificação de adulterações do tipo em que uma garrafa de uísque de maior valor é preenchida com um uísque de menor valor. As amostras consistiram em 164 bebidas autênticas de 18 marcas diferentes que foram adquiridas por meio de doações de instituições e da compra em distribuidores certificados; também foram utilizadas 73 amostras falsas que foram apreendidas em operações da Polícia Federal brasileira; a análise ocorreu sem diluição ou preparo de amostras. O método teve grande eficiência na identificação das amostras falsas (98,6%) e na diferenciação das marcas das amostras verdadeiras (93,1%), usando como parâmetro os espectros UV-Vis gerados [19].

A espectroscopia no infravermelho (IR - *Infrared*) em conjunto com a quimiometria foi utilizada para a classificação e detecção de adulterações em uísques irlandeses. Power e colaboradores adquiriram em mercados de bebidas em Dublin (Irlanda) 24 amostras de uísques irlandeses (com teor alcoólico de 43% e 46% v/v). O primeiro estudo foi a geração de um perfil representativo de espectroscopia IR para cada amostra de uísque, sendo realizado em triplicata. No segundo estudo, foi analisado o comportamento do espectro das amostras quando adicionados potenciais adulterantes e adulterantes comuns: água, metanol, *Industrial Methylated Spirits* (IMS, uma mistura de 95% etanol e 5% metanol), isopropanol e acetato de etila, adicionados na proporção 0,1%, 0,5%, 1%, 1,5% e 2,0% v/v. As amostras adulteradas foram agitadas durante 10 segundos em um vórtex para a homogeneização completa antes da leitura. As principais bandas foram as mesmas encontradas em outros tipos de bebidas alcoólicas, relativas a água e etanol. De modo geral, os espectros das diferentes amostras mostraram bandas parecidas perto de 6900 cm^{-1} , entre 6000 cm^{-1} e 5400 cm^{-1} e entre 4840 cm^{-1} e 4200 cm^{-1} , relacionados as mudanças de concentração do álcool e açúcares. Nos uísques com teor de álcool igual a 43% não foi vista uma separação entre as amostras, porém nas amostras com teor alcoólico de 46% houve uma clara separação entre as amostras, dependendo do processo de elaboração utilizado. Em ambos os casos, uma diferenciação entre uísques puro malte e *blends* foi explicada pela direção das amostras na PC 1. Para se estudar os adulterantes, o triplo destilado *Jameson* foi escolhido como padrão pois tem as principais características dos uísques irlandeses analisados: ser do tipo *blend*, conter 40% de álcool e ser maturado em barris de bourbon. Foi possível identificar e diferenciar os uísques com nível de adulteração de 1% v/v ou mais. Os autores concluem que a espectroscopia no infravermelho

combinada com a quimiometria é capaz de identificar o nível e o tipo de adulteração em amostras de uísque irlandês e que dado a não especificidade da técnica, ela possa ser útil a análises de outras bebidas alcoólicas, além do baixo custo, pouco uso de reagentes e a relativa rapidez se comparado a outros métodos [20].

Em um estudo feito por Rukosueva e colaboradores, a espectroscopia de fluorescência foi utilizada para a distinção de 16 amostras, sendo diferentes tipos de uísque e diversas marcas, que foram comprados em supermercados locais. Entre os testes realizados com diferentes fluoróforos (compostos químicos fluorescentes), o cloreto de tris (bipiridina) rutênio II teve os melhores resultados. O composto foi adicionado às amostras e essa solução foi analisada em espectrofluorímetro nos comprimentos de onda de 254 nm e 366 nm e, após a leitura, fotografias digitais foram produzidas a partir das placas em que as amostras foram colocadas, para se comparar com os resultados obtidos pelos espectros de emissão gerados pelo equipamento. As fotografias foram mais precisas em diferenciar as amostras do que o espectrofluorímetro e os uísques foram diferenciados corretamente, tanto por tipos e marcas, quanto por idade da bebida. Os autores concluem que o método é eficaz, porém um maior número de amostras deve ser estudado para se ter resultados mais confiáveis para o método [21].

A técnica de Ionização Química a Pressão Atmosférica por Dessorção com espectrometria de massa (DAPCI-MS - *Desorption Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry*) foi utilizada para uma rápida análise e autenticação de uísques escoceses. Um total de 25 amostras (sendo 15 verdadeiras e 10 comprovadamente falsas) cedidas pelo *Scotch Whisky Research Institute* (SWRI, Reino Unido) foram analisadas sem a necessidade de solventes ou preparo de amostras, sendo diretamente analisadas a partir da garrafa de origem. Os espectros de massas mostraram uma diferença significativa entre o número de picos das amostras (cerca de 7,6% maior nas amostras originais), devido a maior quantidade de compostos derivados do tempo de maturação dos uísques verdadeiros. Os resultados foram tratados usando os métodos estatísticos PCA e PLS-DA para a classificação das amostras, tendo 92% de sucesso na classificação. As vantagens do método usado no estudo, de acordo com os autores são, a rapidez na análise e a ausência da necessidade de se utilizar solventes ou preparo de amostras, o que melhora a clareza dos espectros [22].

A Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas de Alta Resolução (GC-MS - *Gas Chromatography-Mass Spectrometry*) foi utilizada para a qualidade e autenticidade do uísque escocês. No estudo, 20 amostras identificadas como falsas pelo laboratório do *Scotch Whisky Research Institute* (SWRI) foram enviadas aos autores. Dois métodos de preparação de amostras foram utilizados: o primeiro método consistiu em uma

microextração em fase sólida (SPME - *Solid Phase Micro Extraction*) e o segundo método uma extração com acetato de etila, sendo este último o que se mostrou mais satisfatório. Os resultados das análises mostraram que foi possível diferenciar amostras falsas das originais além de identificar compostos importantes que estão presentes em uísques escoceses originais. As substâncias que mais contribuíram para explicar a diferença entre o uísque original e o falsificado foram: siringaldeído, dodecanoato de etila e 1-(3-acetilfenil)etanona. O siringaldeído é encontrado na madeira de carvalho utilizada nos barris, logo sua concentração foi maior em uísques que passam mais tempo armazenados. Tanto o siringaldeído quanto a 1-(3-acetilfenil)etanona estavam presentes em baixas concentrações ou até mesmo não foram detectados nos uísques falsos. O dodecanoato de etila é descrito como um importante componente do aroma do uísque, e sua concentração foi parecida em 14 amostras falsas quando comparada aos originais, no resto das amostras, sua concentração foi inferior. Os autores também encontraram 8 compostos que estavam em altas concentrações nas amostras falsificadas, estes compostos foram usados como agentes aromatizantes na tentativa de imitar as propriedades do uísque. Estes resultados indicam que a técnica de GC-MS se mostrou eficaz na detecção de compostos químicos presentes (ou por vezes ausentes) em amostras falsificadas de uísque [23].

Aylott e MacKenzie analisaram a autenticidade de 18 uísques escoceses usando cromatografia a gás (GC - *Gas Chromatography*) para a detecção dos principais congêneres (acetaldéído, metanol, acetato de etila, n-propanol, isobutanol, 2-metil-1-butanol e 3-metil-1-butanol). Os três primeiros uísques estavam nos padrões quando comparados aos perfis analíticos previamente descritos para uísques escoceses originais, logo, foram classificados como autênticos, enquanto as outras 15 amostras foram classificadas como adulteradas ou falsificadas. A amostra 4 tinha uma concentração de metanol maior do que o normal, além disso, não houve presença de alguns álcoois superiores característicos de uísques escoceses; esses resultados indicam que essa bebida provavelmente foi fermentada a partir de substratos que produzem naturalmente uma grande quantidade de metanol (por exemplo, uvas) e destilada em uma coluna de destilação projetada para eliminar álcoois superiores naturais dos destilados. A amostra 5 também continha níveis elevados de metanol e baixas concentrações de álcoois superiores (neste caso, n-propanol e isobutanol), a proporção de 2-metil-1-butanol e 3-metil-1-butanol/isobutanol era característica de uísque malte escocês; isso indica uma possível mistura de aproximadamente 75% álcool retificado (provavelmente proveniente de uvas, devido à alta concentração de metanol) e 25% de uísque malte escocês para imitar as propriedades sensoriais de uísques originais. Na amostra 6

os congêneres voláteis (incluindo metanol, n-propanol e isobutanol) estavam em concentrações bem abaixo das encontradas em bebidas autênticas, a proporção 2-metil-1-butanol e 3-metil-1-butanol/isobutanol indica uma mistura de 85-90% de álcool retificado e 10-15% de uísque original. A amostra 7 tinha altos níveis de metanol, baixos níveis de álcoois superiores e alta concentração de n-butanol (111 g/100 litros de álcool absoluto, enquanto o normalmente encontrado é inferior a 1 g/100 litros). Na amostra 8 foram detectadas baixas concentrações de álcoois (propanol e isobutanol) e altas concentrações de congêneres (muito acima do normalmente encontrado), isso significa que foi usado álcool de outra fonte sem ser de cereais e houve o uso de flavorizantes com altos níveis de congêneres. A amostra 9 continha altas concentrações de açúcares (glicose, frutose e sacarose), acima das quantidades normais. A amostra 10 alegava ser um uísque de 15 anos, porém as concentrações de congêneres estavam abaixo das esperadas para um uísque com essa idade. A amostra 11 tinha baixas concentrações de propanol e isobutanol, além de uma elevada concentração de vanilina. A amostra 12 tinha um teor alcoólico de 29,45%, enquanto pela lei europeia é necessário um teor alcoólico mínimo de 40%, além disso, foi detectada uma alta concentração de vanilina, porém nenhum outro congêneres foi encontrado. A amostra 13 possuía baixas concentrações de congêneres e metanol. A amostra 14 possuía baixas concentrações de congêneres e alta concentração de açúcares. A amostra 15 continha baixos níveis de n-propanol e isobutanol e de congêneres; a amostra alegava ser uísque de 18 anos, mas os níveis de congêneres encontrados não foram compatíveis com uísques verdadeiros desta idade. A amostra 16 continha baixos níveis de todos os congêneres, metanol e álcoois superiores. A amostra 17 possuía altas concentrações de açúcares e outros aditivos. Por fim, a amostra 18 continha baixa concentração de congêneres e substâncias não encontradas naturalmente em uísques escoceses, como anetol e anisaldeído [24].

Um teste colorimétrico de baixo custo utilizando um dispositivo analítico baseado em papel (PAD – *Paper Analytical Devices*) para a identificação de uísques adulterados com corante de caramelo, sacarose e glicose foi desenvolvido por Cardoso e colaboradores. O método avaliou 47 amostras apreendidas pela Polícia Federal Brasileira além de 4 amostras de uísques originais. A reação para a detecção colorimétrica do caramelo, sacarose e glicose inicia com a hidrólise ácida do caramelo (sacarose) gerando glicose e frutose. Em seguida, a adição de glicose oxidase, hidróxido de sódio e tampão fosfato-salino (para deixar o pH em 6,0 para a reação enzimática ocorrer), converte a glicose em ácido glucônico e peróxido de hidrogênio. Por último, a 2-4-aminoantipirina e DHBS (sodium 3,5-dichloro-2-hydroxybenzenesulfonate) reagem com o peróxido de hidrogênio, na presença de peroxidase, formando um produto de cor magenta. O teste foi realizado

para os uísques adulterados de maneira sofisticada, de maneira amadora e para os originais de 4 marcas diferentes. Houve uma grande diferença nas marcas deixadas no papel entre os dois tipos de adulterações de uísques e uma grande semelhança entre o uísque adulterado de forma sofisticada e o original, onde somente a análise visual não foi suficiente para se distinguir essas duas últimas amostras; os autores argumentam que seria necessária a aplicação de outra técnica para a confirmação dos resultados, o que não foi realizado no estudo visto que este não era o objetivo, e sim a diferenciação usando o método colorimétrico. Um segundo teste foi realizado, usando um software gráfico de análise de imagem (*Corel Photo-Paint™*) que analisa fotografias das marcas e usa diferentes canais de cores para a análise. Foram utilizadas 6 marcas de uísque que foram propositalmente adulteradas com um uísque feito a partir de corante comercial de caramelo diluído em 40% (v/v) de etanol para se criar uma curva de calibração no software. As misturas entre os dois uísques foram realizadas adicionando-se concentrações crescentes do uísque adulterado em laboratório nos uísques originais. As intensidades das cores para os uísques adulterados foram medidas usando os canais de cores *red-green-blue* (RGB), *cyan-magenta-yellow-key* (CMYK) e magenta, e as intensidades de pixel variaram entre os canais de cores, levando a sensibilidades diferentes, sendo o canal de cor magenta o que teve melhores resultados, tendo uma maior sensibilidade e um menor limite de detecção. A análise por PCA foi utilizada para a análise de 47 amostras apreendidas que diziam ser das 6 marcas usadas como padrão nesse estudo, onde a PCA identificou 35 amostras como adulteradas. Uma segunda análise comparando-se com os resultados da calibração dos padrões identificou 39 amostras como falsas. Uma cor marrom foi observada em algumas das amostras, e estas foram comparadas com a intensidade dos pixels no canal de cor *yellow*, assim, mais três amostras foram identificadas como falsas. No total, 42 amostras (representando um total de 90%) foram identificadas como adulteradas e 5 amostras (10%) como originais [25].

Nogueira e colaboradores utilizaram a titulação redox em dispositivos analíticos em papel para a determinar visualmente o teor alcoólico em 44 amostras de uísque apreendidas pela Polícia Federal Brasileira. Os PADs foram desenhados para terem três microzonas, com 6 mm de diâmetro e três camadas: detecção (*i*), reação (*ii*) e adição de titulante (*iii*). As camadas foram dobradas de forma que a camada de detecção fosse a mais inferior, e a dobra foi feita para que o transporte da amostra fosse vertical. A titulação foi realizada sem qualquer tipo de tratamento ou diluição das amostras, o final da titulação foi definido por confirmação visual a olho nu e a determinação do teor alcoólico foi feita através o volume gasto para o ponto final da titulação. Para se comparar o método proposto com o método de referência (densitômetro

digital), 8 soluções padrão de etanol em diferentes concentrações foram analisadas. O método de referência teve maior precisão, porém os resultados entre o PAD e o densitômetro não foram estatisticamente diferentes de acordo com o teste T. Para a análise quantitativa do teor alcoólico, os autores definiram um valor limite em relação ao teor alcoólico (que foi estipulado em um valor três vezes o desvio padrão abaixo da concentração média do teor alcoólico das amostras originais), e abaixo desse valor, as amostras eram consideradas como possivelmente adulteradas. Assim, das 44 amostras, 32 foram consideradas como adulteradas. Os autores concluem que os PADs podem ser de grande utilidade para a análise forense pois são mais baratos, mais velozes e tem resultados bem próximos do método já utilizado, além disso é portátil, o que permite análises em locais fora do laboratório [26].

A eletroforese capilar foi utilizada em um estudo realizado por Heller e colaboradores para desenvolver um método de triagem rápida para o controle de autenticidade de uísques. Uma amostra foi comprada em um mercado local e 31 (sendo 10 de referência e 21 apreendidas suspeitas de adulteração) foram cedidas pela Polícia

Científica de São Paulo, totalizando 32 amostras de uísque escocês do tipo *blend*. As amostras foram colocadas em *vials* para a injeção no equipamento. As amostras de referência e a comprada tiveram respostas acima do limite de quantificação, já as amostras apreendidas, somente 5 das 21 tiveram respostas acima do limite de detecção, todas para o composto vanilina. Embora foi possível detectar a vanilina nessas 5 amostras, as concentrações estavam abaixo das encontradas nas amostras de referência, além disso, os outros compostos aromáticos (sinapaldeído, siringaldeído e coniferaldeído) não foram detectados. Esses resultados indicam que as amostras estavam adulteradas pois alegavam ser uísque de 12 anos e as concentrações dos compostos deveriam ser muito mais elevadas, considerando esta idade informada. Os autores concluem que o método foi eficaz em identificar amostras de uísques adulteradas, fazendo a comparação com aldeídos fenólicos dos uísques originais [27].

A Tabela 1, sumariza as principais informações referentes aos artigos selecionados para a discussão neste trabalho.

Tabela 1. Tabela contendo as informações principais sobre a literatura recente consultada.

Técnica de análise	Tipo ou objetivo da análise realizada	Referência
Espectrofotometria na região do Ultravioleta-visível	Perfil de amostras de uísque verdadeiras diluídas, e de adulterações simuladas de amostras adicionando 5% e 10% (v/v) de água, etanol e metanol.	[17]
Espectrofotometria na região do Ultravioleta-visível	Perfil de congêneres de bebidas maturadas, variando idade do uísque, região de produção, teor alcoólico e tipo de barril.	[18]
Espectrofotometria na região do Ultravioleta-visível	Identificação da ocorrência de adulteração por substituição do conteúdo das embalagens de uísques por bebidas de menor valor.	[19]
Espectroscopia na região do infravermelho	Perfil de amostras de uísque verdadeiras, e de adulterações simuladas de amostras adicionando água, metanol, IMS, isopropanol e acetato de etila, nas proporções 0,1%, 0,5%, 1%, 1,5% e 2.0% v/v, respectivamente.	[20]
Espectroscopia de fluorescência	Distinção de uísques pertencentes a diferentes tipos, marcas e idades.	[21]
Ionização Química a Pressão Atmosférica por Dessorção com espectrometria de massa	Análise de autenticidade de uísques com base na quantidade de compostos derivados do tempo de maturação.	[22]
Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas de Alta Resolução	Detecção de compostos químicos presentes ou ausentes em amostras falsificadas de uísque.	[23]
Cromatografia Gasosa	Detecção dos principais congêneres em amostras de uísque verdadeiras e falsificadas.	[24]
Colorimetria utilizando um dispositivo analítico baseado em papel	Identificação de uísques adulterados com corante de caramelo, sacarose e glicose.	[25]
Titulação redox em dispositivos analíticos em papel	Determinação visual do teor alcoólico de amostras de uísque apreendidas pela Polícia Federal Brasileira.	[26]
Eletroforese capilar	Comparação entre aldeídos fenólicos encontrados em uísques originais e falsificados.	[27]

6. CONCLUSÕES

As adulterações em uísque são um problema recorrente e atual, visto que estes produtos têm um alto valor comercial e são consumidos por grande parte da população mundial. Diversas consequências surgem a partir da adulteração ou falsificação de uísques, sendo os efeitos na saúde os mais graves e perigosos. Conforme evidenciado pela pesquisa conduzida em uma revisão sistemática, uma grande variedade de técnicas vêm sendo desenvolvidas e testadas, visando a identificação de compostos que possam atestar ou invalidar a autenticidade de uísques, auxiliadas por métodos estatísticos como Análise por Componentes Principais entre outras, que possibilitam uma agilização e simplificação no processo de identificação de uísques adulterados. Técnicas espectroscópicas e cromatográficas permitem a identificação e quantificação de diversos congêneres; métodos colorimétricos indicam a presença de etanol (juntamente com a titulação redox) ou corante caramelo (em conjunto com softwares de análise de imagens); o preparo de amostras pode ser ignorado em algumas técnicas, o que diminui o custo e o tempo de análise. Em um contexto forense, embora as adulterações têm se sofisticado com o tempo, o mesmo ocorre com as técnicas analíticas que podem ser utilizadas nas análises para sua identificação e caracterização, sendo cada vez mais rápidas, precisas e com baixo custo operacional. Assim, tem-se aumentando não só a segurança de produtores, comerciantes e consumidores, mas também contribuindo em situações periciais. Neste sentido, compreende-se o campo com potencial para novos estudos e desenvolvimento de metodologias diferenciais, colaborando para o aumento da higidez para prova pericial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A.C. Power, C.N. Néill, S. Geoghegan, S. Currihan, M. Deasy, D. Cozzolino. A Brief History of Whiskey Adulteration and the Role of Spectroscopy Combined with Chemometrics in the Detection of Modern Whiskey Fraud. *Beverages* **6(3)**, 49, 2020.
- [2] BRASIL. Decreto nº 6.871 de 04 de junho de 2009. *Dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. Diário Oficial da União*, Brasília (DF), 05/06/2009, p. 20.
- [3] M. Filipe. *Consumo de uísque e gim na pandemia faz Diageo crescer no Brasil*. Exame (2021). Retirado em 23/05/22, de <https://exame.com/negocios/consumo-de-uisque-e-gim-na-pandemia-faz-diageo-crescer-no-brasil/>.
- [4] Scotch Whisky Association. *International Trade*. (2021). Retirado em 23/05/22, de <https://www.scotch-whisky.org.uk/insights/international-trade/>.
- [5] L.A.F Nagato, M.C. Duran, M.S.F. Caruso, R.C.F. Barsotti, E.S.G Badolato. Monitoramento da autenticidade de amostras de bebidas alcoólicas enviadas ao Instituto Adolfo Lutz em São Paulo. *Food Sci. Technol* **21(1)**, 39-42, 2001.
- [6] Perícia Forense do Estado do Ceará. *Pefoce identifica bebidas falsificadas com componentes que podem causar riscos à saúde*. Ceará (2019). Retirado em 23/05/22, de <https://www.pefoce.ce.gov.br/2019/12/11/pefoce-identifica-bebidas-falsificadas-com-componentes-que-podem-causar-riscos-a-saude/>.
- [7] G1. *Operação do Baep apreende várias caixas de uísque falsificado e detém 9 pessoas em São Carlos*. São Paulo (2021). Retirado em 23/05/22, de <https://g1.globo.com/sp/sao-carlos-regiao/noticia/2021/10/15/operacao-do-baep-apreende-varias-caixas-de-uisque-falsificado-e-detem-9-pessoas-em-sao-carlos.ghtml>.
- [8] G1. *Homens são detidos por adulteração de uísque em Rio Preto*. G1 (2021). Retirado em 23/05/22, de <https://g1.globo.com/sp/sao-jose-do-rio-preto-aracatuba/noticia/2021/08/28/homens-sao-detidos-por-falsificacao-de-uisque-em-rio-preto.ghtml>.
- [9] R.I. Aylott. Chapter 16 - Analytical Strategies Supporting Protected Designations of Origin for Alcoholic Beverages. In: Food Protected Designation of Origin Methodologies and Applications. *Compr. Anal. Chem.* **60**, 409-438, 2013.
- [10] J.A.R. Teodoro, H.V. Pereira, M.M. Sena, J.J. Zacca, R. Augusti. Paper spray mass spectrometry and chemometric tools for a fast and reliable identification of counterfeit blended Scottish whiskies. *Food Chem.* **273**, 1058-1064, 2017.
- [11] A.R.H. Silva, L.R. Moreira, E.S. Brum, M.L. Freitas, A.A. Boligon, M.L. Athayde, S.S Roman, C.M. Mazzanti, R. Brandão. Biochemical and hematological effects of acute and sub-acute administration to ethyl acetate fraction from the stem bark *Scutia buxifolia* Reissek in mice. *J. Ethnopharmacol.* **153(3)**, 908-916, 2014.
- [12] S. Gemma, L. Vittozzi, E. Testai. Metabolism of Chloroform in the Human Liver and Identification of the Competent P450s. *Drug Metab. Dispos.* **31(3)**, 266-274, 2003.
- [13] F. Bindler, E. Voges, P. Laugel. The problem of methanol concentration admissible indistilled fruit spirits. *Food Add. Contam.* **5(3)**, 343-351, 1988.
- [14] T.P. Lyons. Production of Scotch and Irish whiskies: their history and evolution. In: K.A. Jacques; T.P. Lyons; D.R. Kelsall. *The Alcohol Textbook*. Nottingham: Nottingham University Press. 2003, 193-222.
- [15] G. Dragone; M.G. Flórez; M.A.V. García; J.B.A. Silva. *Uísque*. In: V. Filho; W. Gastoni. *Bebidas Alcoólicas: Ciência e Tecnologia*. Editora Blucher, Brasil, 2016, 490-517.
- [16] J.G. Sabin, M.C. Ferrão, J.C. Furtado. Análise multivariada aplicada na identificação de fármacos antidepressivos Parte II: Análise por componentes

- principais (PCA) e o método de classificação SIMCA. *Braz. J. Pharm. Sci.* **40(3)**, 387-396, 2004.
- [17] E.C.L. Nascimento, M.C.U. Araújo, R.K.H. Galvão. A Flow-Batch Analyzer for UV-Vis Spectrophotometric Detection of Adulteration in Distilled Spirits. *J. Braz. Chem. Soc.* **22(6)**, 1061-1067, 2011.
- [18] S.E. Fraser, M.J. Francis. Characterisation of single malt Scotch Whisky using low powered ultrasound and UV-Visible spectroscopy. *J. Inst. Brew.* **127(1)**, 49-58, 2020.
- [19] A.R. Martins, M. Talhavini, M.L. Vieira, J.J. Zacca; J.W.B. Braga. Discrimination of whisky brands and counterfeit identification by UV-Vis spectroscopy and multivariate data analysis. *Food Chem.* **229**, 142-151, 2017.
- [20] A.C. Power, J. Jones, C. NiNeil, S. Geoghegan, S. Warren, S. Currivan, D. Cozzolino. What's in this drink? Classification and adulterant detection in Irish Whiskey samples using near infrared spectroscopy combined with chemometrics. *J. Sci. Food Agric.* **101(12)**, 5256-5263, 2021.
- [21] E.A. Rukosueva, E.O. Dobrolyubov, I.Y. Goryacheva, M.K. Beklemishev. Discrimination of whiskies using an "add-a-fluorophore" fluorescent fingerprinting strategy. *Microchem. J.* **145**, 397-405, 2019.
- [22] B.L. Smith, D.M. Hughes, A.K. Badu-Tawiah, R. Eccles, I. Goodall, S. Maher. Rapid Scotch Whisky Analysis and Authentication using Desorption Atmospheric Pressure Chemical Ionisation Mass Spectrometry. *Sci.* **9**, 7994, 2019.
- [23] M. Stupak, I. Goodall, M. Tomaniova, J. Pulkrabova, J. Hajslova. A novel approach to assess the quality and authenticity of Scotch Whisky based on gas chromatography coupled to high resolution mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* **1042**, 60-70, 2018.
- [24] R.I. Aylott, W.M. MacKenzie. Analytical Strategies to Confirm the Generic Authenticity of Scotch Whisky. *J. Inst. Brew.* **116(3)**, 215-229, 2010.
- [25] T.M.G. Cardoso, R.B. Channon, J.A. Adkins, M. Talhavini, W.K.T. Coltro, C.S. Henry. A paper-based colorimetric spot test for the identification of adulterated whiskeys. *ChemComm.* **53(56)**, 7957-7960, 2017.
- [26] S.A. Nogueira, A.D. Lemes, A.C. Chagas, M.L. Vieira, M. Talhavini, P.A.O. Morais, W.K.T. Coltro. Redox titration on foldable paper-based analytical devices for the visual determination of alcohol content in whiskey samples. *Talanta.* **194**, 363-369, 2019.
- [27] M. Heller, L. Vitali, M.A.L. Oliveira, A.C.O. Costa, G.A. Micke. A Rapid Sample Screening Method for Authenticity Control of Whiskey Using Capillary Electrophoresis with Online Preconcentration. *J. Agric. Food Chem.* **59(13)**, 6882-6888, 2011.