

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
VINÍCIUS FERREIRA DE MELO

ESTUDO QUIMIOMÉTRICO EM AMOSTRAS DE BEBIDAS ALCOÓLICAS
ADULTERADAS.

RIO DE JANEIRO
2018

Vinícius Ferreira de Melo

ESTUDO QUIMIOMÉTRICO EM AMOSTRAS DE BEBIDAS ALCOÓLICAS
ADULTERADAS.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Química da Universidade
Federal do Rio de Janeiro, como parte dos
requisitos necessários à obtenção do grau de
Bacharel em Química.

Orientadora: Prof.^a D.Sc. Maiara Oliveira Salles

Rio de Janeiro

2018

ESTUDO QUIMIOMÉTRICO EM AMOSTRAS DE BEBIDAS ALCOÓLICAS
ADULTERADAS.

Vinícius Ferreira de Melo

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Química da Universidade
Federal do Rio de Janeiro, como parte dos
requisitos necessários à obtenção do grau de
Bacharel em Química.

Banca examinadora:

Daniella Lopez Vale, Prof.^a D.Sc. – DQA/IQ-UFRJ

Iracema Takase, Prof.^a D.Sc. – DQA/IQ-UFRJ

Maiara Oliveira Salles, Prof.^a D.Sc. – DQA/IQ-UFRJ (Orientadora)

Rio de Janeiro

2018

*Dedico esse trabalho à minha mãe
Madalena e ao meu pai Jorge.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Pai Maior, pois sem a Sua força e luz, eu não teria finalizado essa longa caminhada.

Aos meus pais, Madalena Melo e Jorge Melo, por todo o apoio, incentivo e benção, acreditando em mim a todo o momento.

À minha namorada e melhor amiga, Carolina Vega, por toda a ajuda durante o curso, bem como toda a compreensão nas minhas ausências.

Aos meus amigos da UFF: Breno Santuzzi, Bruno Ennes, Davi Izidro, Diego Siqueira, Enzo Erbisti, Leonardo Filipe, Leonardo Megliorini, Vitor Monteiro, Rafael Santana, Rafaela Trindade, Raissa Jordão, Tainá Gomes e Thiago Caldas, por toda a ajuda nas disciplinas além da torcida pela conclusão do curso.

Aos meus amigos da UFRJ: Higor Valdez, Rafael Medeiros, Raphael Cyriaco, Reinaldo Rodrigues, Tiago Rittmeyer, como a galera da Atlético AAAQ, do CAIQ, do BONDE LINDO, por estarem presentes durante todo o curso.

À professora, Ligia Valente e aos colegas do Lab. 627/IQ-UFRJ, por todo o ensinamento técnico/teórico que me moldou para vida profissional.

Aos amigos de trabalho do SEVLI – Bio-Manguinhos/FIOCRUZ – por todo apoio e compreensão, devido às minhas ausências para que eu pudesse concluir o curso.

À minha orientadora, Maiara Oliveira e aos colegas do LabITAn/IQ-UFRJ (Laboratório de Integração em Tecnologia Analítica), por todo o aprendizado e auxílio que foi extremamente necessário para o desenvolvimento desse projeto. Em especial, ao colega Leonardo Fabio León Marengo (PGQu/IQ-UFRJ), que foi fundamental nessa linha de pesquisa.

A todos que contribuíram de alguma forma para este trabalho.

RESUMO

DE MELO, Vinícius Ferreira. ESTUDO QUIMIOMÉTRICO EM AMOSTRAS DE BEBIDAS ALCOÓLICAS ADULTERADAS. Orientadora: Maiara Oliveira Salles, D.Sc.; Projeto Final de Curso. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Este estudo avaliou diferentes amostras de vodca com o objetivo de desenvolver uma metodologia quimiométrica capaz de detectar perfis de adulterações. Para isso, com o auxílio de três marcas de vodcas (Rússian Rye®, Skyy® e Smirnoff®), gerou-se inúmeras amostras adulteradas com base bibliográfica fundamentada, através de adição apenas de água (amostras A-J), adição apenas de metanol (amostras K-Q) e adição de metanol com água (amostras R-V) respeitando uma janela de diluição, com a adição apenas de água (5%-50%), a adição apenas de metanol (1%-13%) e a adição de metanol (5%) com água (5%-25%). Com o uso da Voltametria Cíclica e o emprego dos microeletrodos de ouro e cobre como eletrodos de trabalho, extraiu-se as correntes de cada voltamograma obtido com a análise eletroquímica das amostras, e com o auxílio de normalizações (normalização de 0 a 1 e centragem na média), deu-se início as análises quimiométricas. Foram utilizadas a Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise de Grupamento Hierárquico (HCA) para identificar os agrupamentos com boa distinção entre si e mínimas distâncias dentro o grupo. Dentre muitos resultados, com a análise individual de cada amostra, identificou-se o microeletrodo de cobre como o melhor eletrodo de trabalho e como melhor pré-processamento, a centragem na média. Ao avaliar todos os resultados das três vodcas com todas as adulterações, chegou-se à conclusão que as normalizações são necessárias para uma melhor visualização dos resultados. De modo exploratório, a reunião dos resultados dos microeletrodos associado às vodcas estudadas ajudaram a melhorar o resultado das análises quimiométricas.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1: Potenciostato baseado em amplificador operacional com célula de três eletrodos: o eletrodo auxiliar (CE, do inglês counter electrode), o eletrodo de referência (RE, do inglês reference electrode), e o eletrodo de trabalho (WE, do inglês working electrode) (Skoog, Holler e Crouch, 2009). 19
- Figura 2: Diferentes direções da primeira componente principal (PC1) (a) sem pré-processamento, e (b) com os dados centrados na média (FERREIRA, 2015). 22
- Figura 3: Disposição dos dados normalizados de 0 a 1 da vodca Rússian Rye® no software Statística 8.0 para análise de HCA. 28
- Figura 4: Disposição dos dados normalizados de 0 a 1 da vodca Rússian Rye® no software Statística 8.0 para análise de PCA. 28
- Figura 5: Voltamogramas cíclicos registrados com (a) microeletrodo de ouro e (b) microeletrodo de cobre com as vodcas (—) Rússian Rye®, (—) Skyy® e (—) Smirnoff®, utilizando $V_{\text{varredura}}: 100 \text{ mV.s}^{-1}$; $t_{\text{análise}}: 145,12\text{s}$; $\Delta E: 0,00244 \text{ V}$; $E_{\text{inicial}}: -0,9\text{V}$; $E_{\text{final}}: -0,9\text{V}$; $E_{\text{máximo}}: 0,9\text{V}$; $E_{\text{mínimo}}: -0,9\text{V}$; em meio de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ 29
- Figura 6: Voltamogramas cíclicos registrados com microeletrodo de ouro em algumas amostras adulteradas da vodca Skyy®: (a) - B (10%), D (20%), F (30%), H (40%), J (50%) diluição em água; (b) - K (1%), M (5%), O (9%), Q (13%) diluição em metanol; (c) - R (5%), S (10%), T (15%), U (20%) diluição em água com 5% de metanol, utilizando $V_{\text{varredura}}: 100 \text{ mV.s}^{-1}$; $t_{\text{análise}}: 145,12\text{s}$; $\Delta E: 0,00244 \text{ V}$; $E_{\text{inicial}}: -0,9\text{V}$; $E_{\text{final}}: -0,9\text{V}$; $E_{\text{máximo}}: 0,9\text{V}$; $E_{\text{mínimo}}: -0,9\text{V}$; em meio de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ 30
- Figura 7: Voltamogramas cíclicos registrados com microeletrodo de cobre em algumas amostras adulteradas da vodca Skyy®: (a) - B (10%), D (20%), F (30%), H (40%), J (50%) diluição em água; (b) - K (1%), M (5%), O (9%), Q (13%) diluição em metanol; (c) - R (5%), S (10%), T (15%), U (20%) diluição em água com 5% de metanol, utilizando $V_{\text{varredura}}: 100 \text{ mV.s}^{-1}$; $t_{\text{análise}}: 145,12\text{s}$; $\Delta E: 0,00244 \text{ V}$; $E_{\text{inicial}}: -0,9\text{V}$; $E_{\text{final}}: -0,9\text{V}$; $E_{\text{máximo}}: 0,9\text{V}$; $E_{\text{mínimo}}: -0,9\text{V}$; em meio de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ 31
- Figura 8: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de ouro. 33
- Figura 9: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**,

em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de cobre. 35

Figura 10: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando a reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre.. 36

Figura 11: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Skyy®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de ouro. 37

Figura 12: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Skyy®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de cobre. 38

Figura 13: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Skyy®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando a reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre..... 39

Figura 14: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Smirnoff®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de cobre. 40

Figura 15: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Smirnoff®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de cobre. 42

Figura 16: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Smirnoff®: **A**

(5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%) em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando a reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre..... 43

Figura 17: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de ouro..... 44

Figura 18: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de cobre. 45

Figura 19: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando a reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre.. 46

Figura 20: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Skyy®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de ouro. 47

Figura 21: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Skyy®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de cobre. 48

Figura 22: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Skyy®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando a reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre..... 49

Figura 23: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Smirnoff®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de ouro. 50

Figura 24: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Smirnoff®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de cobre. 51

Figura 25: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Smirnoff®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando a reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre..... 52

Figura 26: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de ouro..... 53

Figura 27: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de cobre. 54

Figura 28: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando a reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre.. 55

Figura 29: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**,

em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de ouro..... 56

Figura 30: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de cobre. 57

Figura 31: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Skyy®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando a reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre..... 58

Figura 32: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Smirnoff®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de ouro. 59

Figura 33: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Smirnoff®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de cobre. 60

Figura 34: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Smirnoff®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando a reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre..... 61

Figura 35: Análise por Componentes Principais – PCA 3D dos resultados da voltametria cíclica com normalização de 0 a 1 das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J (50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; através da reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre..... 63

Figura 36: Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA) dos resultados da voltametria cíclica com normalização de 0 a 1 das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J (50%)** em diluição de água; **K (1%),**

L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%), em diluição de metanol; R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%), em diluição de água com 5% de metanol; através da reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre.64

Figura 37: Análise por Componentes Principais – PCA 3D dos resultados da voltametria cíclica com centragem na média das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J (50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%),** em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%),** em diluição de água com 5% de metanol; utilizando microeletrodo de cobre.65

Figura 38: Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA) dos resultados da voltametria cíclica com centragem na média das amostras da vodca Rússian Rye®: A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J (50%) em diluição de água; K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%), em diluição de metanol; R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%), em diluição de água com 5% de metanol; utilizando microeletrodo de cobre.....65

Figura 39: Análise por Componentes Principais – PCA 3D dos resultados da voltametria cíclica com centragem na média das amostras da vodca Smirnoff®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J (50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%),** em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%),** em diluição de água com 5% de metanol; utilizando microeletrodo de cobre.66

Figura 40: Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA) dos resultados da voltametria cíclica com centragem na média das amostras da vodca Smirnoff®: A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J (50%) em diluição de água; K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%), em diluição de metanol; R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%), em diluição de água com 5% de metanol; utilizando microeletrodo de cobre.....67

Figura 41: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica com os resultados da corrente sem pré-processamento das amostras das vodcas Rússian Rye® (quadrado), Skyy® (círculo) e Smirnoff® (triângulo): **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água (símbolo cheio); **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%),** em diluição de metanol (símbolo metade de cima cheio); **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%),** em diluição de água com 5% de metanol (símbolo metade da direita cheio); utilizando o microeletrodo de ouro..... 70

Figura 42: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica com os resultados da corrente sem pré-processamento das amostras das vodcas Rússian Rye® (quadrado), Skyy® (círculo) e Smirnoff® (triângulo): **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água (símbolo cheio); **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%),** em diluição de metanol (símbolo metade de cima cheio);

R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%), em diluição de água com 5% de metanol (símbolo metade da direita cheio); utilizando o microeletrodo de cobre. 72

Figura 43: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica com os resultados da corrente sem pré-processamento das amostras das vodcas Rússian Rye® (quadrado), Skyy® (círculo) e Smirnoff® (triângulo): **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água (símbolo cheio); **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%),** em diluição de metanol (símbolo metade de cima cheio); **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%),** em diluição de água com 5% de metanol (símbolo metade da direita cheio); utilizando a reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre..... 74

Figura 44: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica com os resultados da corrente sob normalização de 0 a 1 das amostras das vodcas Rússian Rye® (quadrado), Skyy® (círculo) e Smirnoff® (triângulo): **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J (50%)** em diluição de água (símbolo cheio); **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%),** em diluição de metanol (símbolo metade de cima cheio); **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%),** em diluição de água com 5% de metanol (símbolo metade da direita cheio); utilizando o microeletrodo de ouro..... 77

Figura 45: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica com os resultados da corrente sob normalização de 0 a 1 das amostras das vodcas Rússian Rye® (quadrado), Skyy® (círculo) e Smirnoff® (triângulo): **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J (50%)** em diluição de água (símbolo cheio); **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%),** em diluição de metanol (símbolo metade de cima cheio); **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%),** em diluição de água com 5% de metanol (símbolo metade da direita cheio); utilizando o microeletrodo de cobre.. 79

Figura 46: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica com os resultados da corrente sob normalização de 0 a 1 das amostras das vodcas Rússian Rye® (quadrado), Skyy® (círculo) e Smirnoff® (triângulo): **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J (50%)** em diluição de água (símbolo cheio); **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%),** em diluição de metanol (símbolo metade de cima cheio); **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%),** em diluição de água com 5% de metanol (símbolo metade da direita cheio); utilizando a reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre..... 81

Figura 47: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica com os resultados da corrente sob a centragem na média das amostras das vodcas Rússian Rye® (quadrado), Skyy® (círculo) e Smirnoff® (triângulo): **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água (símbolo cheio); **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%),** em diluição de metanol (símbolo metade de cima cheio);

R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%), em diluição de água com 5% de metanol (símbolo metade da direita cheio); utilizando o microeletrodo de ouro..... 84

Figura 48: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica com os resultados da corrente sob a centragem na média das amostras das vodcas Rússian Rye® (quadrado), Skyy® (círculo) e Smirnoff® (triângulo): **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água (símbolo cheio); **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol (símbolo metade de cima cheio); **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol (símbolo metade da direita cheio); utilizando o microeletrodo de cobre. 86

Figura 49: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica com os resultados da corrente sob a centragem na média das amostras das vodcas Rússian Rye® (quadrado), Skyy® (círculo) e Smirnoff® (triângulo): **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água (símbolo cheio); **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol (símbolo metade de cima cheio); **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol (símbolo metade da direita cheio); utilizando a reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre..... 88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Amostras adulteradas de vodcas.....	25
Tabela 2: Parâmetros experimentais da voltametria cíclica para o sistema de 3 eletrodos: Trabalho: variável, Contra: Agulha de aço inox (22 G114), Referência: Ag/AgCl/KCl (sat) feito no laboratório.....	27
Tabela 3: Análise final dos resultados das PCAs e HCAs.	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CE	Contra eletrodo ou eletrodo auxiliar, do inglês, <i>Counter Electrode</i>
HCA	Análise de agrupamento hierárquico, do inglês, <i>Hyerarchical Cluster Analysis</i>
PC	Componente principal, do inglês, <i>Principal Component</i>
PCA	Análise de componentes principais, do inglês, <i>Principal Component Analysis</i>
PLS	Regressão por quadrados mínimos parciais, do inglês, <i>Partial Least Squares</i>
QSAR	Relação quantitativa estrutura-atividade, do inglês, <i>Quantitative Structure-Activity Relationships</i>
RE	Eletrodo de referência, do inglês, <i>Reference Electrode</i>
RU	Vodca Rússian Rye®
SK	Vodca Skyy®
SM	Vodca Smirnoff®
WE	Eletrodo de trabalho, do inglês, <i>Working Electrode</i>
Op amp	Amplificadores operacionais, do inglês, <i>operacional amplifiers</i>

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO:	16
OBJETIVO:.....	24
MATERIAIS E MÉTODOS:	25
AMOSTRAS ADULTERADAS DE VODCA:	25
ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	26
VOLTAMETRIA.....	26
ANÁLISES QUIMIOMÉTRICAS	27
RESULTADOS E DISCUSSÃO:	29
VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS OBTIDOS COM A VODCA.....	29
VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS OBTIDOS COM VODCA ADULTERADA	30
PCA E HCA SEM PRÉ-PROCESSAMENTO DOS DADOS:.....	33
PCA E HCA MÉTODO DE NORMALIZAÇÃO DE 0 A 1:.....	44
PCA E HCA MÉTODO DE CENTRAGEM NA MÉDIA:	53
COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS:	62
CONCLUSÕES:	90
RECOMENDAÇÕES/PERSPECTIVAS FUTURAS:	91
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA:	92

INTRODUÇÃO:

O consumo de bebidas alcoólicas está presente em várias culturas ao redor do mundo. Dentre as mais variadas opções de bebidas alcoólicas, as destiladas correspondem ao tipo de maior consumo (50%), seguido da cerveja (35%) e das bebidas obtidas através da fermentação da uva, como por exemplo vinhos, que correspondem ao consumo global de 8% (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2014).

Segundo Wisniewska, *et al.* (2015), os destilados são produzidos através de diversas matérias-primas, as quais originam uma bebida com uma composição diferenciada apresentando constituintes minoritários não voláteis e voláteis.

Uma boa representante desse acervo de destilados é a vodca que possui um consumo significativo na Polônia, Rússia e nos países do leste europeu. Produzida de diferentes formas, obtém-se a partir da fermentação do arroz (China e Japão), trigo (Rússia), centeio (Polônia), dentre outros grãos. Na produção da vodca, obtém-se inicialmente uma bebida com sabor e de qualidade relativa à matéria-prima utilizada e teor alcoólico entre 6 a 8%. No processo de destilação a altas temperaturas, que consiste na separação através da diferença da volatilidade dos compostos envolvidos, eleva-se o teor alcoólico e elimina-se o sabor característico da matéria-prima, e após diversas destilações e filtrações, obtém-se uma vodca com altíssimo teor alcoólico (96%) ainda com traços de aldeídos, álcoois pesados, metanol, acetatos e ácido acético na forma de produtos secundários (concentrações abaixo do 0,5% v/v). Por fim, purifica-se a bebida com filtração através do carvão e filtro de membrana, e mistura-se com água até atingir o teor de álcool desejado (SALARO, 2016) (WISNIEWSKA, *et al.*, 2015).

Sendo a bebida alcoólica um produto altamente consumido em escala mundial, a sua adulteração tem se tornado um problema cada vez mais preocupante em relação a saúde pública, a criminalidade e os efeitos sobre a economia. De acordo com dados da World Health Organization (2014), no Brasil, cerca de 17 % do consumo total per capita de bebidas alcoólicas foi produzido de maneira ilegal em 2014. A adulteração de bebidas torna estes produtos mais acessíveis e conseqüentemente o consumo pela população de menor poder aquisitivo é favorecido (REHM *et al.*, 2014).

Dessa maneira, o conhecimento da composição de bebidas alcoólicas é fundamental para a detecção de adulteração. As adulterações são feitas de inúmeras formas, substâncias como soda cáustica, água oxigenada e biocida antimicrobiano são adicionadas às bebidas. No período de agosto de 2006 e maio de 2007 mais de mil pessoas que foram internadas na Rússia

e morreram, afirmaram ter ingerido vodca de origem ilegal. Foi comprovado em seguida que as vodcas tinham sido adulteradas com biocida (OSTAPENKO *et al.*,2011).

Ainda que em alguns casos, a adulteração não ocorre só em bebidas de alto valor agregado, mas também devido ao aumento do consumo do mercado nacional. Segundo reportagens divulgadas pelos sites Terra (2013) e BBC Brasil (2017), o leite é constantemente um alvo de adulterações com soda cáustica e ureia, com o objetivo de mascarar a adição de água, aumentando assim o volume do produto final para elevar a lucratividade, e conseqüentemente reduzindo o valor nutritivo do leite, podendo causar sérios riscos à saúde dos consumidores. A adição com água oxigenada por sua vez, tem a função de aumentar a durabilidade do leite por atuar como agente bactericida, ainda que degradando as vitaminas A e E, e em altas concentrações, prejudicando a flora intestinal.

A adulteração de bebidas alcoólicas pode seguir através de alguns mecanismos: utilizando embalagens de produtos caros, mas colocando em seu interior bebidas de valor agregado menor; adicionando apenas água nas bebidas originais; ou ainda misturando água, álcool, aroma e corante.

Ainda assim a vodca tem um desempenho expressivo no mercado nacional, tanto pelo grande marketing nos últimos anos, como pelo aumento do consumo entre jovens e adultos. As bebidas aromatizadas (de diversos sabores) também favoreceram esta estatística, aumentando ainda mais as vendas das marcas Absolut®, Smirnoff® e Orloff®. O mercado favorável fez com que diversas marcas estrangeiras investissem no mercado brasileiro com lançamentos e parcerias, fomentando também o mercado de falsificação de bebidas (G1, 2007).

O processo de fabricação da vodca inclui diversas etapas de destilação, dentre alguns subprodutos originados do processo de destilação da vodca, destaca-se o metanol, por ser um constituinte natural da vodca, ainda que em quantidade inferior aos demais compostos. Entretanto, quando se trata de bebidas clandestinas, apresenta-se em valores muito acima do limite tolerado pela legislação brasileira que é de 200mg/100mL de álcool anidro para bebidas destiladas, provando que os subprodutos e/ou as matérias-primas não passam por controle de qualidade, aumentando o risco à saúde dos consumidores. A ingestão elevada de metanol pode causar intoxicação, promovendo náuseas, dores de cabeça e vômitos. Quando o consumo atinge 20 ml de metanol, pode provocar cegueira e a partir de 60 ml torna-se letal (NAGATO, *et al.*, 2001).

Diversas técnicas podem ser utilizadas para analisar vodca, Wísniowska, *et. al.* (2015) publicaram um artigo de revisão, no qual eles fazem um levantamento dos diferentes procedimentos utilizados para análises de vodca. A grande maioria das técnicas mostradas por

eles são cromatográficas ou espectroscópicas, que são técnicas de maior custo e tempo quando comparadas com técnicas eletroanalíticas.

De acordo com Skoog, Holler e Crouch (2009) a Química Eletroanalítica é constituída dos métodos analíticos qualitativos e quantitativos baseados nas propriedades elétricas de uma solução (contendo o analito) quando está contida numa célula eletroquímica. Técnicas eletroanalíticas são ideais para fornecer dados (como densidade de corrente e voltagem) com baixíssimos limites de detecção e um grande conjunto de informações para descrever e caracterizar um sistema eletroquímico, como por exemplo a taxa de transferência de carga interfacial, a taxa de transferência de massa, a extensão de adsorção ou quimissorção, a velocidade das reações e suas constantes de equilíbrio. Por isso, os métodos eletroquímicos possuem diversas vantagens sobre os demais métodos como, as medidas eletroquímicas terem uma janela de potencial padrão para um estado particular de oxidação de um elemento. Por exemplo, nos métodos eletroquímicos é possível determinar numa mesma solução, a concentração do cério (III) e cério (IV), enquanto os métodos espectroscópicos, apenas indicam a concentração total do cério presente. Outra vantagem é o custo relativamente baixo desse método, quando um instrumento eletroquímico pode custar até US\$30.000,00, tendo um instrumento típico o valor entre US\$8.000,00 e 10.000,00, os instrumentos espectroscópicos custam entre US\$50.000,00 e 250.000,00.

Os métodos voltamétricos dependem exclusivamente da medida da corrente, em função do potencial aplicado, empregando condições que favorecem a polarização do eletrodo de trabalho. Uma forma de aumentar a polarização é através do uso de eletrodos relativamente pequenos, com superfícies de alguns milímetros quadrados, ou até mesmo micrômetros quadrados. A voltametria fundamenta-se na medida da corrente em uma célula eletroquímica sob condições de polarização, e a velocidade de reação de oxidação ou redução do analito é pautada pela taxa de transferência de massa do analito até a superfície do eletrodo. Comparando com outros métodos eletroanalíticos (a eletrogravimetria e a coulometria, por exemplo), a voltametria difere-se por consumir o mínimo de analito disponível, ao contrário das supracitadas, onde todo o analito é convertido em produto. Existem diversos tipos de voltametria como a voltametria cíclica, que é frequentemente selecionada como a primeira técnica para investigar um sistema que envolve espécies eletroativas; a voltametria hidrodinâmica, para a detecção de analitos oxidáveis e redutíveis que ser coletados de uma coluna cromatográfica líquida; voltametria de pulso diferencial e voltametria de onda quadrada, utilizadas na determinação de compostos orgânicos e inorgânicos, em quantidades traço (SKOOG *et. al.*,2008).

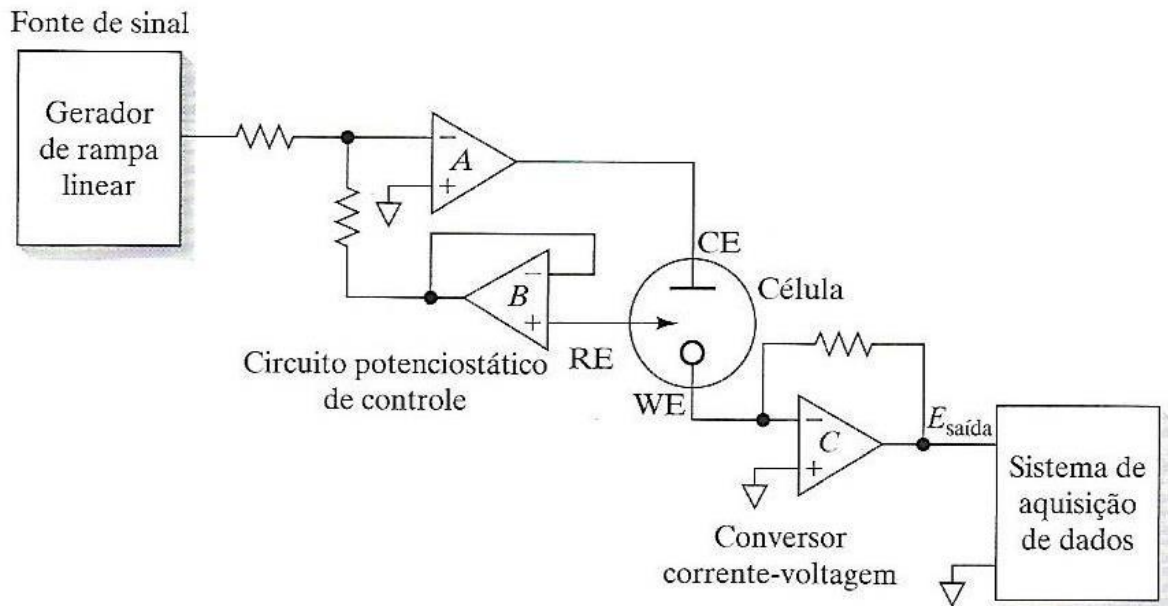


Figura 1: Potenciostato baseado em amplificador operacional com célula de três eletrodos: o eletrodo auxiliar (CE, do inglês counter electrode), o eletrodo de referência (RE, do inglês reference electrode), e o eletrodo de trabalho (WE, do inglês working electrode) (Skoog, Holler e Crouch, 2009).

De acordo com o SKOOG *et. al.* (2008), a voltametria cíclica é definida como uma técnica importante e muito empregada na análise quantitativa, no estudo de reações redox, na detecção de intermediários e no acompanhamento de reações com produtos formados nos eletrodos. Durante o processo, através de um pequeno eletrodo estacionário em contato com uma solução mantida em repouso, a resposta de corrente é excitada na forma de uma onda triangular. Essa onda produz uma varredura no sentido direto e no sentido inverso, completando assim um ciclo. Os potenciais escolhidos no experimento são baseados de maneira à observar a oxidação e redução de uma ou mais espécies. Um ciclo pode variar de 1 milissegundos a 100 segundos. E a voltametria pode acontecer num ciclo inteiro, num ciclo parcial ou em vários ciclos.

Como demonstrado na Figura 1, a instrumentação voltamétrica consiste no uso do potenciostato (de três eletrodos automáticos) com o auxílio dos amplificadores operacionais (op amp), que possuem objetivos bem específicos. O op amp A fornece a corrente na célula eletroquímica e mantém a diferença do potencial entre o eletrodo de referência (RE) e o eletrodo de trabalho (WE) pelo valor fornecido pelo gerador de (voltagem) rampa linear. Já o op amp B tem a função de monitorar o potencial do eletrodo de referência (RE) sem utilizar qualquer corrente da célula e não interferir na medição. E por fim, o op amp C faz a medição da corrente

na célula, e por possuir uma proporcionalidade à voltagem de saída do op amp B, viabiliza a captura dos valores alcançados através dos registros do sistema de aquisição de dados.

Devido ao desenvolvimento da química teórica e, mais tarde, dos instrumentos eletrônicos e óticos, a química sofreu mudanças drásticas e hoje é muito mais abrangente, englobando também a química computacional. Com o desenvolvimento da informática, e com a facilidade de acesso aos computadores, hoje é possível determinar, com simulações da dinâmica molecular, se o caminho de uma dada reação química é favorável ou não do ponto de vista termodinâmico. Todavia, esses instrumentos não produzem diretamente informações com significado químico para a interpretação imediata, mas sim uma enorme profusão de sinais, números ou curvas. Para que esses dados tenham alguma utilidade para o conhecimento químico da matéria, ou do procedimento, é necessário que eles sejam transformados e interpretados adequadamente, o que não é uma tarefa nem simples, sob o ponto de vista conceitual, nem fácil, sob o ponto de vista computacional. E assim a busca por ferramentas matemáticas e estatísticas capazes de converter grandes conjuntos de dados no máximo de informação útil foi a causa principal do surgimento e rápido desenvolvimento da quimiometria (FERREIRA, 2015).

De acordo com Ferreira (2015) pode-se dizer que uma mudança radical nesse cenário se deu com Jurs, Kowalski, Isenhour e Reilly. Esse grupo de pesquisadores publicou uma sequência de artigos na revista *Analytical Chemistry* em 1969, dando um enfoque totalmente inovador ao tratamento dos dados químicos, a partir dos quais os químicos vislumbraram o grande potencial dos métodos multivariados.

A autora ainda afirma que dentre tantas definições de quimiometria na literatura, o consenso geral atualmente é que a quimiometria é uma interseção de três grandes áreas como a química, matemática e a estatística. Juntamente com a química, pode-se incluir a engenharia química, na qual a quimiometria hoje já se encontra muito disseminada. Apesar de a quimiometria ser um instrumento atual e essencial na química analítica, ela não está subordinada a essa tradicional área da química. Uma área de atuação bem-sucedida da quimiometria é a química medicinal e computacional, por exemplo, com os estudos de QSAR (*Quantitative Structure-Activity Relationships*), que são úteis para o planejamento de novos fármacos, além da indústria de alimentos, com o uso de instrumentos analíticos *on-line* para o controle de qualidade e na área médica, para o tratamento de imagens e nos estudos de metabolômica, auxiliando na busca e identificação de marcadores de doenças.

Diversos são os métodos quimiométricos existentes e eles são aplicados para análise multivariada, reconhecimento de padrões, elaboração de experimentos, e tratamento dos dados

obtidos através desses experimentos. O reconhecimento de padrões, ou seja, a procura por regularidades em dados é uma prática muito comum e antiga, é realizada não só pela química, mas como por todas as outras ciências. Com o grande desenvolvimento da instrumentação analítica e o aumento considerável de dados e informações que podem ser obtidos das amostras, ficou cada vez mais difícil reconhecer esses padrões a “olho nu”, dessa forma, os métodos quimiométricos “supervisionados” e “não supervisionados” entram em cena para suprir essa necessidade. A nomenclatura desses métodos de “supervisionados” e “não supervisionados” se deve ao fato de que no primeiro caso a informação de qual classe cada amostra pertence é usada durante a análise de dados, enquanto que no segundo caso essa informação não é necessária para a criação do modelo. Não obstante, todos esses métodos se baseiam em alguns princípios básicos como a origem das amostras, se existe diferenças significativas entre elas e se as medidas realizadas são capazes de detectar possíveis discrepâncias (FERREIRA, 2015).

Dentre os métodos “não supervisionados” destacam-se a Análise por Componentes Principais (do inglês *Principal Component Analysis* – PCA) e a Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos (do inglês *Hierarchical Component Analysis* – HCA). A PCA, método usado como base para muitos outros métodos, é um algoritmo que visa reduzir o conjunto de dados original, preservando a maior quantidade de informação (variância) possível. Essa redução é obtida por meio do estabelecimento de novas variáveis ortogonais entre si, denominadas componentes principais (do inglês *Principal Components* – PCs), onde a PC1 será a variável ortogonal com maior quantidade de dados, a PC2 será sempre perpendicular a PC1 e a PC3 será sempre ortogonal a PC1 e PC2 (CHRISTIE, 1995) (TOKO, 1996). A HCA por sua vez, é um método aglomerativo por considerar cada objeto um grupo unitário, que reúne os grupos por ordem de similaridade formando ao fim um único grande grupo.

Antes da aplicação da análise para os componentes principais, prepara-se os dados originais através de pré-processamentos ou transformações de dados: centragem na média, normalização de 0 a 1, auto escalonamento, escalonamento pela variância ou escalonamento pela amplitude.

A normalização de 0 a 1 consiste em ajustar os valores encontrados de forma que o menor valor se adequa ao zero, e o maior valor adequa-se ao um, e conseqüentemente todos os valores intermediários serão recalculados nesse faixa, favorecendo a precisão do método.

Por sua vez, a centragem na média é um processo de translação de eixos para o valor médio de cada resultado encontrado, preservando totalmente os dados. Aplica-se primeiramente o cálculo do valor médio de cada coluna da matriz dos resultados, e posteriormente, esse valor é subtraído de cada um dos valores da respectiva coluna (FERREIRA, 2015).

Os gráficos obtidos representam as amostras em um sistema cartesiano onde os eixos são as PCs. Dessa forma, a PCA permite a interpretação de grande quantidade de dados por meio de gráficos bi ou tridimensionais, como mostrado na Figura 2, onde se apresenta (a) os dados originais (sem pré-processamento) e observa-se a linha de variância diferente da PC1, enquanto na (b) centragem na média, a direção da variância e a PC1 se coincidem e o ponto médio se encontra na origem (FERREIRA, 2015).

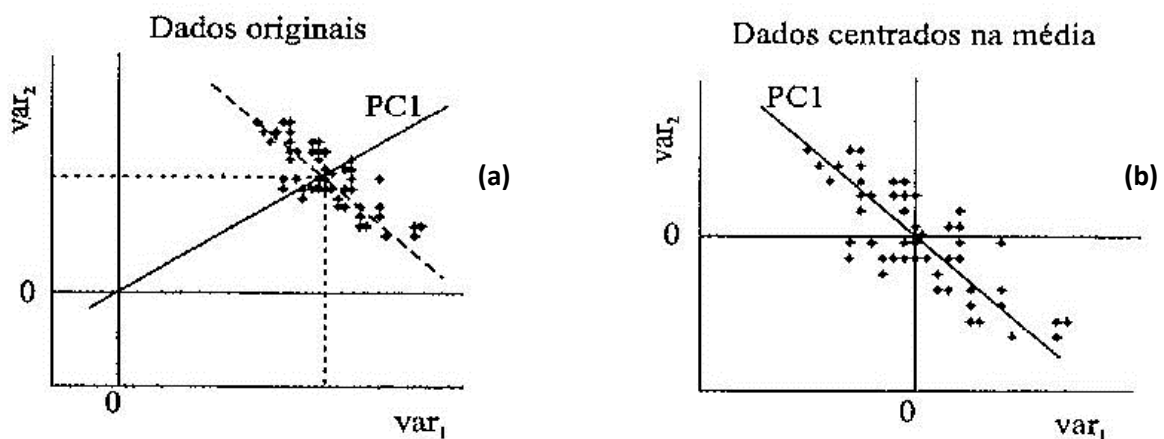


Figura 2: Diferentes direções da primeira componente principal (PC1) (a) sem pré-processamento, e (b) com os dados centrados na média (FERREIRA, 2015).

Essa capacidade da PCA de reconhecer padrões dentro de uma grande quantidade de dados, faz com que ela seja muito utilizada como a ferramenta quimiométrica para a construção de línguas eletrônicas. O funcionamento das línguas eletrônicas utiliza o mesmo conceito da língua humana, conhecido como seletividade global. O sistema biológico agrupa toda a informação obtida em padrões que o cérebro decodifica. Desta forma, a obtenção de uma grande quantidade de informações relativas à determinada amostra pode ser utilizada para criar perfis químicos, nos quais as variáveis coletadas são organizadas e usadas para separar grupos distintos com características similares às amostras analisadas (TOKO, 1996).

Essa grande quantidade de informações pode ser obtida por diversas técnicas instrumentais, como por exemplo, com um espectro, um voltamograma ou um eletroferograma, onde cada registro do equipamento, de absorvância, corrente ou condutividade, é usado como uma nova variável (nova informação) para cada amostra. Segundo Salles e Paixão (2014), as línguas eletrônicas têm sido muito aplicadas para a detecção de adulterações de bebidas, alimentos e combustíveis, já que o comportamento de uma amostra adulterada, em geral, é diferente de uma amostra não adulterada.

Nesse contexto, o presente trabalho, buscou utilizar ferramentas quimiométricas “não supervisionadas”, como a PCA e a HCA para identificar diferentes marcas de vodca adulteradas com água, metanol e água/metanol a partir de voltamogramas registrados com eletrodos de cobre e ouro nas soluções supramencionadas.

OBJETIVO:

Desenvolver um método quimiométrico capaz de detectar perfis de adulterações de vodca, com a ajuda das avaliações qualitativas (voltametria cíclica) das amostras artificialmente elaboradas, utilizando como sensor eletroquímico, microeletrodos de diferentes materiais (ouro e cobre) com o auxílio da análise estatística (PCA e HCA).

MATERIAIS E MÉTODOS:

AMOSTRAS ADULTERADAS DE VODCA:

Foram utilizadas três marcas de vodcas diferentes: Skyy® (Grupo Campari, Milão, Itália), Rússian Rye® (Rússia) e Smirnoff® (Grupo Diageo, Londres, Reino Unido). Para as adulterações, utilizou-se álcool metílico (metanol) 99,8% da marca *Merck* (Darmstadt, Alemanha) e/ou a água da torneira. Todas as soluções foram feitas em NaOH 0,1 mol L⁻¹ (QUIMEX S.A., San Martín de Porres, Peru) e volume final das amostras foi de 10 mL.

A composição de cada amostra é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1: Amostras adulteradas de vodcas.

#Amostra	Porcentagem de Metanol	Porcentagem de Água	Porcentagem de Vodca
A	-	5,0	95,0
B	-	10,0	90,0
C	-	15,0	85,0
D	-	20,0	80,0
E	-	25,0	75,0
F	-	30,0	70,0
G	-	35,0	65,0
H	-	40,0	60,0
I	-	45,0	55,0
J	-	50,0	50,0
K	1,0	-	99,0
L	3,0	-	97,0
M	5,0	-	95,0
N	7,0	-	93,0
O	9,0	-	91,0
P	11,0	-	89,0
Q	13,0	-	87,0
R	5,0	5,0	90,0
S	5,0	10,0	85,0
T	5,0	15,0	80,0
U	5,0	20,0	75,0
V	5,0	25,0	70,0

ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Os experimentos voltamétricos foram efetuados através de um potenciostato *Autolab PGSTAT128N* (Eco Chimie, Utrecht, Holanda) conectado a um *notebook* (Inspiron 14R 3550 – Dell, Texas, EUA) através do *software Nova 2.1.2* (Eco Chimie, Utrecht, Holanda). Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica com sistema de 3 eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl_(sat.) (feito no laboratório) e o auxiliar de agulha de aço inox (22 G1₄ - Descarpack, São Paulo, Brasil). Como eletrodos de trabalho, utilizaram-se microeletrodos de ouro e cobre, construídos a partir de fibras de 25µm (Au e Cu – Goodfellow Cambridge Limited, Cambridge, Inglaterra). Esses eletrodos de trabalho foram escolhidos por apresentarem comportamento conhecido do etanol em meio alcalino (OSTAPENKO, *et al.*, 2011).

O microeletrodo de cobre foi construído pelo D.Sc. Alex da Silva Lima do Laboratório de Sensores Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos (LSEME) da Universidade de São Paulo (USP), através do encapsulamento de uma fibra de cobre (25 µm de diâmetro) conectada a um fio de Ni/Cr com cola de prata (Joint Metal Comércio LTDA, São Paulo, Brasil) em uma pipeta de Pasteur, cuja ponta foi selada com o auxílio do bico de Bunsen.

O microeletrodo de ouro foi construído pelo grupo LabITAn (UFRJ), pelo encapsulamento de uma fibra de ouro (25 µm de diâmetro) conectada a um fio de Ni/Cr com cola de prata (Joint Metal Comércio LTDA, São Paulo, Brasil) em um capilar de vidro e ponteira de micropipeta, com auxílio do maçarico e de resina epóxi.

Ao fim da construção, a superfície de todos os microeletrodos foi polida com lixas d'água de diferentes rugosidades (Grão 220, 320, 500, 600, 1200, 2000 – Norton, Massachusetts, EUA) para alisamento e nivelamento das mesmas. Em seguida, a superfície dos eletrodos foi lavada com água destilada em abundância e colocado no ultrassom modelo *UltraCleaner 1600* (Unique, São Paulo, Brasil) durante 10 minutos.

VOLTAMETRIA

Antes do início das medidas e no intervalo de análises das amostras, os microeletrodos de cobre e ouro foram limpos através de polimento da superfície eletródica em lixa d'água 1200 e ultrassonicados por 10 minutos. As análises das amostras adulteradas ocorreram através do método de voltametria cíclica, descritos na tabela abaixo:

Tabela 2: Parâmetros experimentais da voltametria cíclica para o sistema de 3 eletrodos: Trabalho: variável, Contra: Agulha de aço inox (22 G1^{1/4}), Referência: Ag/AgCl/KCl (sat) feito no laboratório.

Eletrodos	Microeletrodo de Au e Cu
$E_{inicial}$ (V)	-0,9
E_{final} (V)	-0,9
$E_{máximo}$ (V)	0,9
$E_{mínimo}$ (V)	-0,9
ΔE (V)	0,00244
$V_{varredura}$ (mV.s ⁻¹)	100
Números de ciclos	4
Tempo estimado de análise (s)	145,12
Tempo estimado de equalização (s)	36,28

ANÁLISES QUIMIOMÉTRICAS

Após os resultados dos voltamogramas, começou o processo de extração dos valores para análise. Os *softwares* utilizados para tratar os dados foram: *Origin*, versão Pro 2017 e 9 (Origin Lab, Northampton, EUA) e *Statistica 8.0* (Stat Soft, Inc., Tulsa, EUA). Depois dessa transição com os dados, utilizou-se os pré-processamentos de normalização de 0 a 1 e centragem na média com o objetivo de preparar os dados originais com o auxílio do *Origin*.

A seguir encontram-se as figuras com as disposições dos dados no software *Statistica 8.0* para início das análises quimiométricas. Na Figura 3 apresenta-se os dados de corrente na disposição para a análise de HCA, que consiste em dispor os dados de corrente de cada amostra por coluna.

The screenshot shows the Statistica 8.0 interface with a data table. The title bar indicates the data source is 'DATA_VC_MICRO_Au_MICRO_Cu_ZANGETZU_TODAS_AS_AMOSTRAS_NORMALIZAÇÃO_0-1 (176v by 493c)'. The table has 27 columns labeled A/C2 through G and 30 rows labeled Var1 through Var30. Each cell contains a numerical value representing normalized data.

Figura 3: Disposição dos dados normalizados de 0 a 1 da vodca Rússian Rye® no software Statistica 8.0 para análise de HCA.

A Figura 4 apresenta os dados de corrente na disposição para a análise de PCA, que consiste nos dados de corrente de cada amostra por linha. No caso da análise quimiométrica envolvendo uma combinação dos resultados do microeletrodo de ouro e microeletrodo de cobre, os valores de corrente do microeletrodo de cobre foram adicionados na continuação dos valores de corrente do eletrodo de ouro na mesma linha.

The screenshot shows the Statistica 8.0 interface with a data table. The title bar indicates the data source is 'DATA_VC_MICRO_Au_MICRO_Cu_ZANGETZU_TODAS_AS_AMOSTRAS_NORMALIZAÇÃO_0-1* (493v by 176c)'. The table has 23 columns labeled Var1 through Var23 and 23 rows labeled A/C2 through H/C4. Each cell contains a numerical value representing normalized data.

Figura 4: Disposição dos dados normalizados de 0 a 1 da vodca Rússian Rye® no software Statistica 8.0 para análise de PCA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS OBTIDOS COM A VODCA

A partir das condições estabelecidas na Tabela 2, iniciou-se a produção dos voltamogramas cíclicos das vodcas (sem qualquer adulterante) afim de conhecer o perfil voltamétrico das amostras para ambos eletrodos (Figura 5).

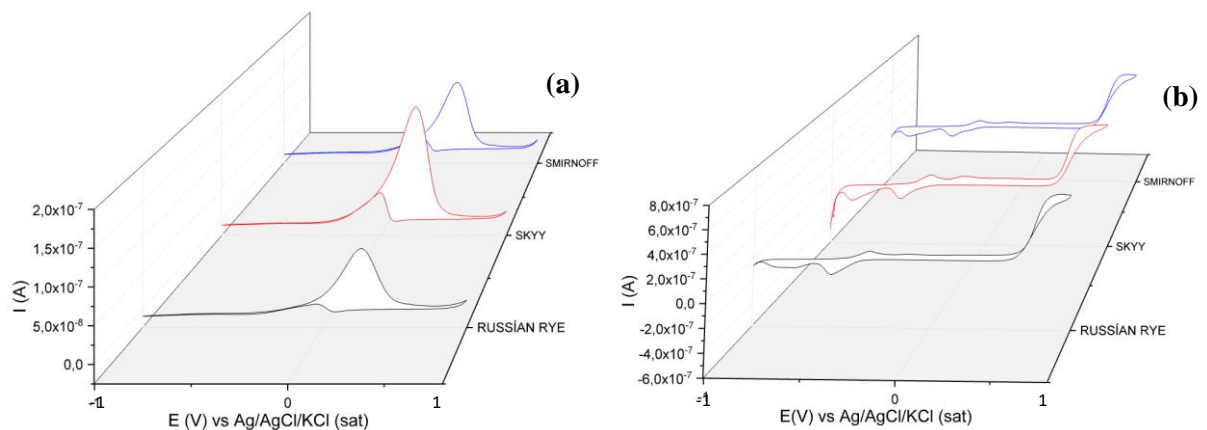


Figura 5: Voltamogramas cíclicos registrados com (a) microeletrodo de ouro e (b) microeletrodo de cobre com as vodcas (—) Rússian Rye®, (—) Skyy® e (—) Smirnoff®, utilizando $V_{\text{varredura}}: 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; $t_{\text{análise}}: 145,12\text{s}$; $\Delta E: 0,00244 \text{ V}$; $E_{\text{inicial}}: -0,9\text{V}$; $E_{\text{final}}: -0,9\text{V}$; $E_{\text{máximo}}: 0,9\text{V}$; $E_{\text{mínimo}}: -0,9\text{V}$; em meio de NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Diante do exposto na imagem acima, com o uso do (a) microeletrodo de ouro nas amostras em branco, notou-se maior similaridade entre as vodcas Rússian Rye® e Smirnoff® através da apresentação do um único pico de oxirredução de tamanhos aproximados, referente ao etanol contido nas vodcas, diferente da vodca Skyy® que apresentou um pico mais acentuado. Pode-se justificar essa diferença pela matriz produtiva das vodcas estudadas. Os voltamogramas das amostras em branco, através do uso do (b) microeletrodo de cobre apresentaram grande similaridade nos perfis, o que demonstrou possível vantagem no uso do microeletrodo de cobre para a análise das amostras adulteradas.

VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS OBTIDOS COM VODCA ADULTERADA

Então iniciou-se as amostras adulteradas respeitando a ordem alfabética, fazendo primeiramente com as amostras da vodca Skyy®, Rússian Rye® e finalmente a Smirnoff®. Entre os microeletrodos, alternou-se o uso dos microeletrodos de ouro e cobre com o objetivo de efetuar a limpeza através do polimento da superfície eletródica e o uso do ultrassom por 10 minutos. Abaixo encontram-se os voltamogramas cíclicos de algumas das amostras adulteradas da vodca Skyy® com o uso do microeletrodo de ouro (Figura 6) e do microeletrodo de cobre (Figura 7). Em ambas as figuras, a situação “a” são as amostras com adulteração somente com água de torneira, “b” com adulteração de metanol e “c” com adulteração de água de torneira e metanol. Para facilitar a visualização, nem todos os voltamogramas são mostrados nas figuras, mas todos foram usados para as análises quimiométricas.

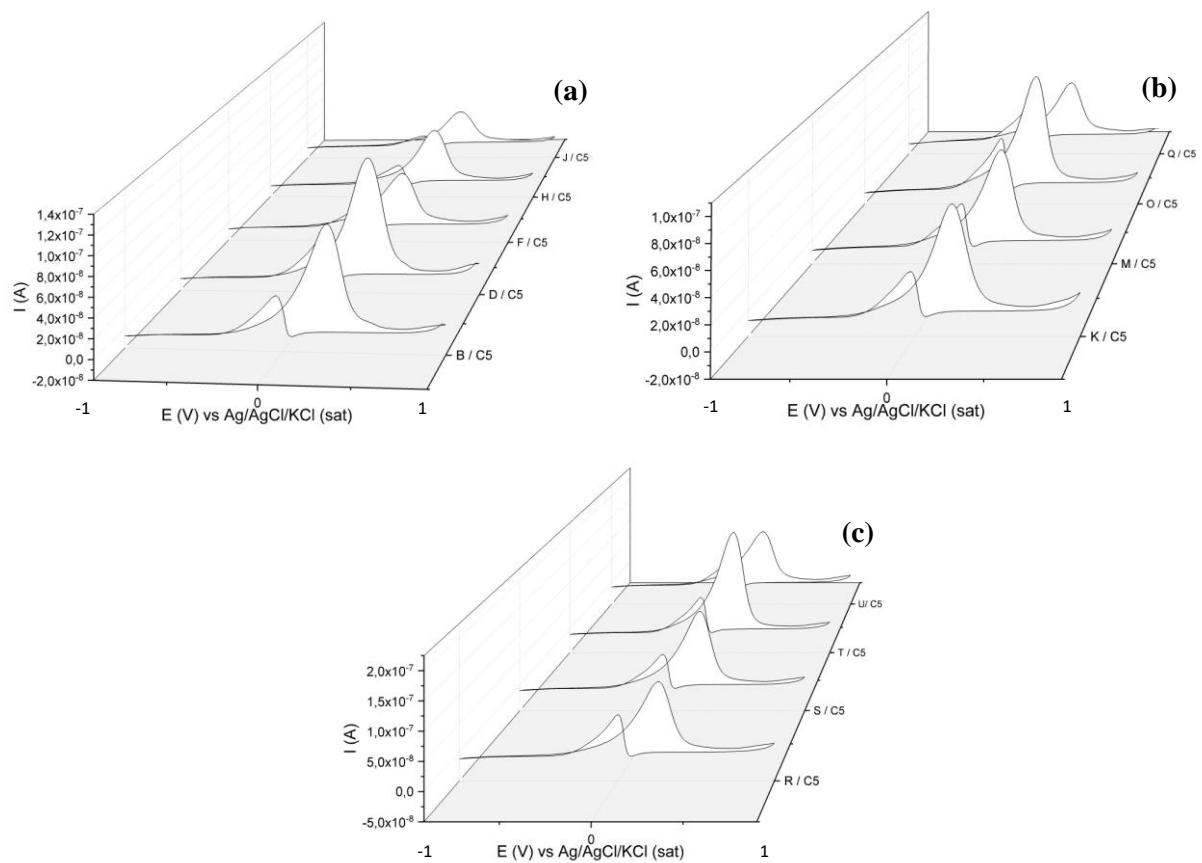


Figura 6: Voltamogramas cíclicos registrados com microeletrodo de ouro em algumas amostras adulteradas da vodca Skyy®: (a) - B (10%), D (20%), F (30%), H (40%), J (50%) diluição em água; (b) - K (1%), M (5%), O (9%), Q (13%) diluição em metanol; (c) - R (5%), S (10%), T (15%), U (20%) diluição em água com 5% de metanol, utilizando $V_{\text{varredura}}$: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; $t_{\text{análise}}$: 145,12s; ΔE : 0,00244 V; E_{inicial} : -0,9V; E_{final} : -0,9V; $E_{\text{máximo}}$: 0,9V; $E_{\text{mínimo}}$: -0,9V; em meio de NaOH $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Dentre os resultados do microeletrodo de ouro apresentados na Figura 6, não se encontrou um padrão definido entre os voltamogramas e a variação de concentrações das amostras. O que pode ser inferido desses resultados é que não existe uma relação linear entre a corrente e a adição de água, metanol e água/metanol nas amostras de vodca utilizando o microeletrodo de ouro. Apesar de só terem sido mostrados os resultados da Skyy®, esse mesmo comportamento foi observado para as outras duas vodcas.

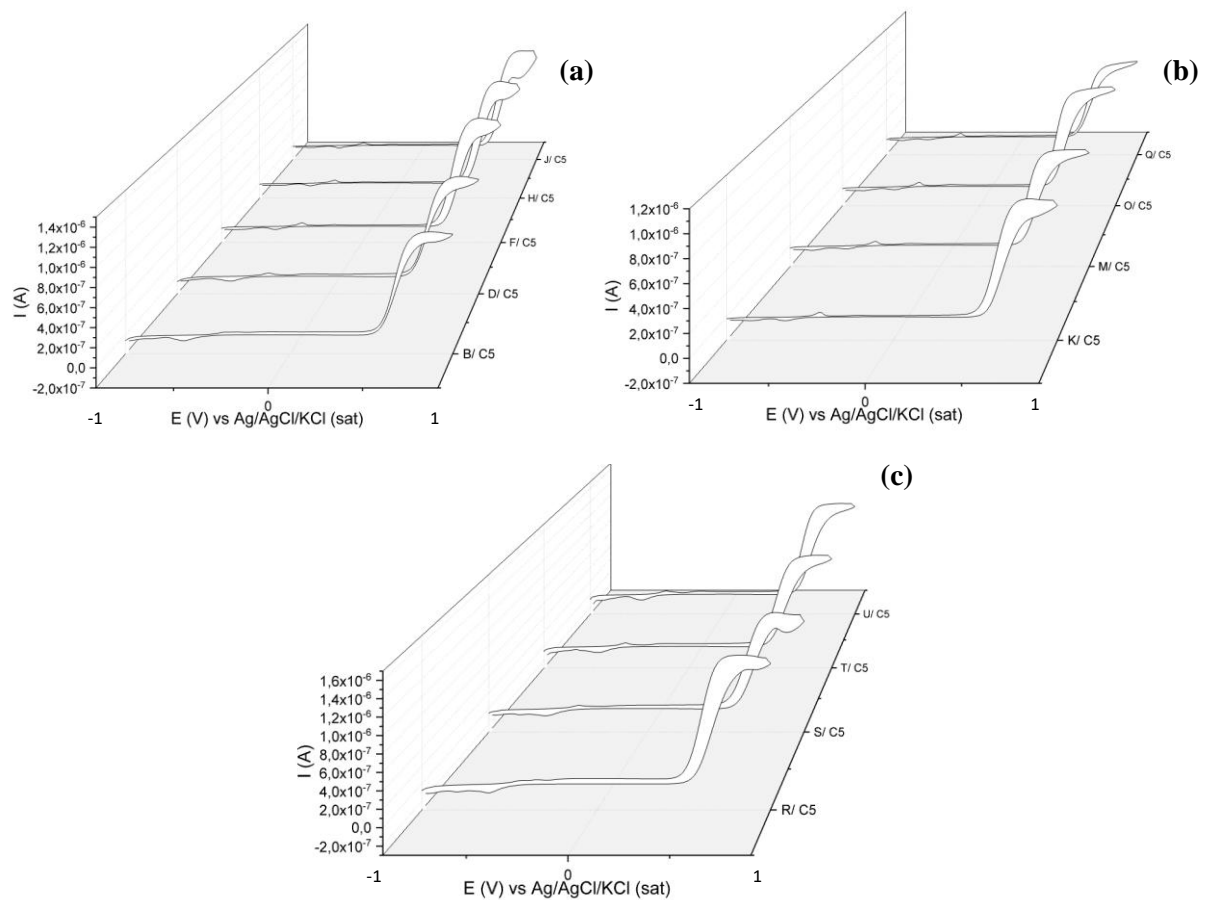


Figura 7: Voltamogramas cíclicos registrados com microeletrodo de cobre em algumas amostras adulteradas da vodca Skyy®: (a) - B (10%), D (20%), F (30%), H (40%), J (50%) diluição em água; (b) - K (1%), M (5%), O (9%), Q (13%) diluição em metanol; (c) - R (5%), S (10%), T (15%), U (20%) diluição em água com 5% de metanol, utilizando $V_{\text{varredura}}: 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; $t_{\text{análise}}: 145,12\text{s}$; $\Delta E: 0,00244 \text{ V}$; $E_{\text{inicial}}: -0,9\text{V}$; $E_{\text{final}}: -0,9\text{V}$; $E_{\text{máximo}}: 0,9\text{V}$; $E_{\text{mínimo}}: -0,9\text{V}$; em meio de NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Dentre os voltamogramas gerados utilizando microeletrodo de cobre em algumas amostras da vodca Skyy®, observou-se uma tendência das correntes. Na Figura 7a, com o aumento da concentração de água na amostra, ocorre o alargamento do pico no final da varredura em valores mais positivos. Já na Figura 7b, quando a concentração de metanol aumenta, ocorre o afinamento desta mesma área. Possivelmente justificável pelo surgimento da corrente faradáica através das reações de oxirredução da água e do metanol. Nas amostras adulteradas com água da torneira e metanol (Figura 7c), não se percebeu, observando os voltamogramas, uma tendência entre das amostras expostas. Esse mesmo comportamento foi observado para as outras duas vodcas.

Com os voltamogramas gerados pelo potenciostato e com os valores de corrente provenientes destes, estudou-se meios para que se pudesse analisar/identificar as diferentes vodcas, as amostras, os microeletrodos e os pré-processamentos. As Figuras de X a Y mostram os estudos quimiométricos dessas variáveis através da (a) análise do Agrupamento por Métodos Hierárquicos (HCA) e da (b) Análise por Componentes Principais (PCA), com o microeletrodo de ouro, microeletrodo de cobre e na combinação dos resultados de ambos os microeletrodos, como eletrodos de trabalho, com diferentes normalizações dos dados. Após essas figuras, é mostrada uma tabela que resume os resultados obtidos para que a discussão e determinação do melhor método seja facilitada.

PCA E HCA SEM PRÉ-PROCESSAMENTO DOS DADOS:

Pelos resultados produzidos das amostras com a vodca Rússian Rye® sem pré-processamento de dados com o microeletrodo de ouro (Figura 8), notou-se na HCA (Figura 8 a) com bom desenho hierárquico sem distinção dos agrupamentos, além de baixa separação entre as amostras na PCA (Figura 8 b) com algumas sobreposições.

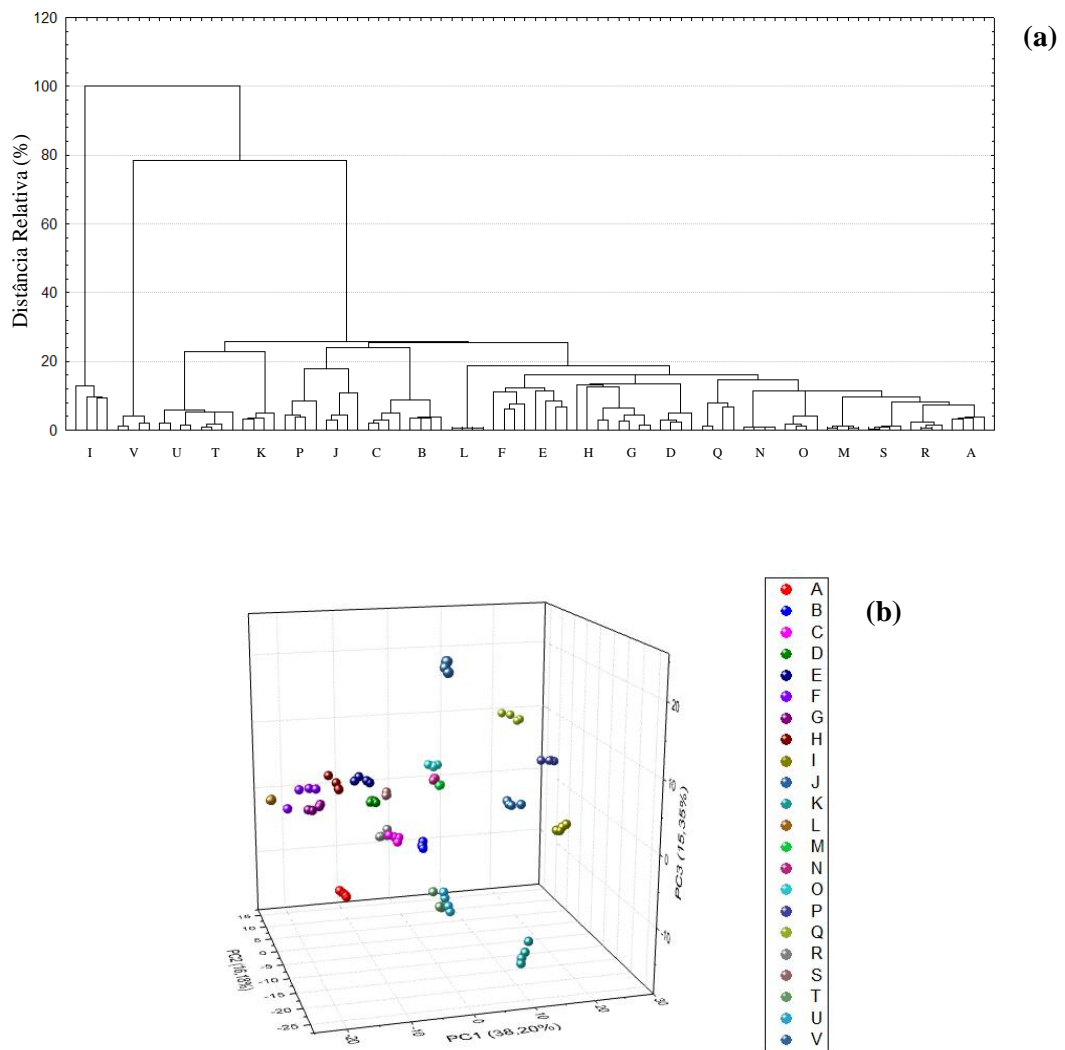
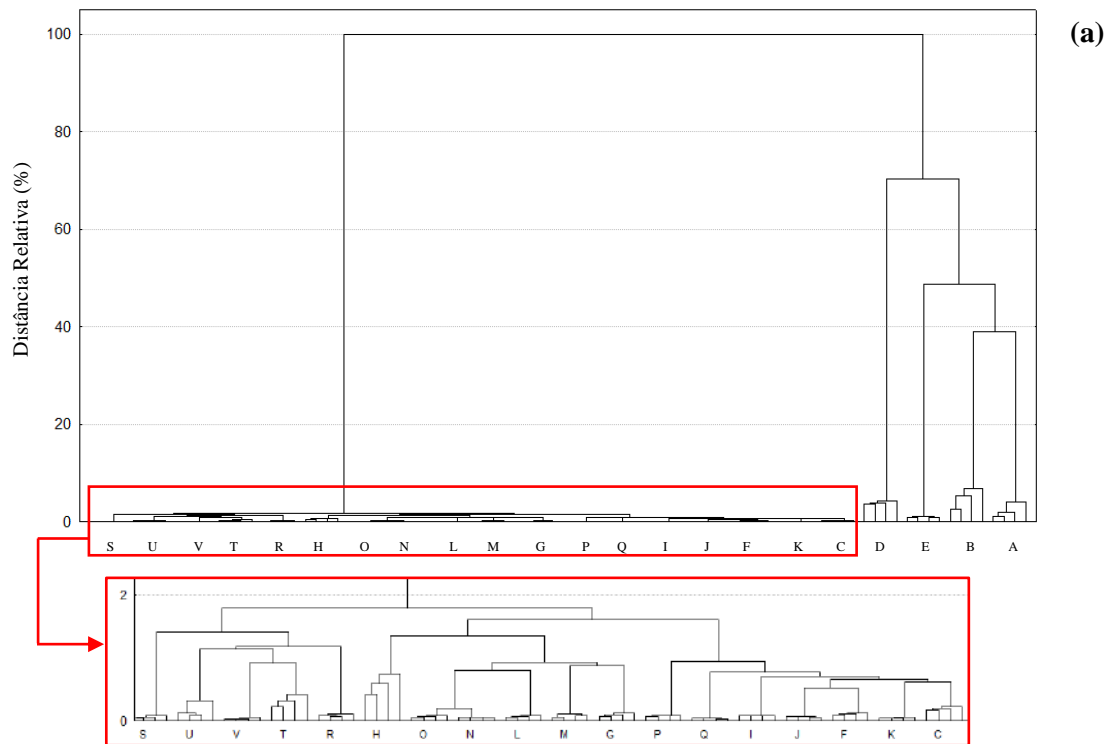


Figura 8: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de ouro.

Nos resultados da vodca Rússian Rye® sem pré-processamento com o uso do microeletrodo de cobre (Figura 9), notou-se um resultado fora da normalidade, que significa a apresentação de uma HCA (Figura 9 a) com dissimilaridade entre a maioria das amostras em torno de 98%. Esse resultado foi encontrado em outros dendogramas entre os dados sem pré-processamento, confirmando a real necessidade do uso de alguma normalização para a análise quimiométrica. A PCA (Figura 9 b) também reflete o comportamento dos dados não normalizados apresentando as amostras aglomeradas e sem possibilidade de distinção.



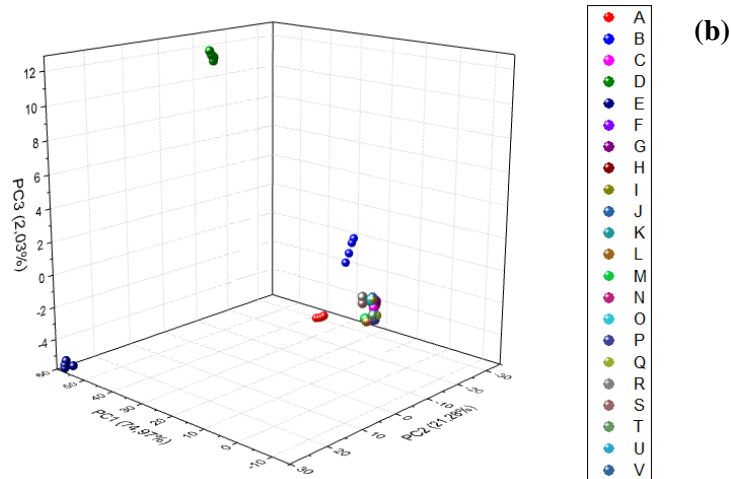


Figura 9: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de cobre.

Os resultados seguintes, referentes a vodca Rússian Rye® sem pré-processamento com a reunião dos dados do microeletrodo de ouro e cobre (Figura 10), apresentaram uma HCA (Figura 10 a) com dissimilaridade entre a maioria das amostras em torno de 98%. Esse resultado foi encontrado em outros dendogramas entre os dados sem pré-processamento, confirmando a real necessidade do uso de alguma normalização para a análise quimiométrica. E o gráfico de escores da PCA (Figura 10 b) mostrou amostras mais distribuídas, mesmo não sendo suficiente para determinar boa segregação entre os agrupamentos.

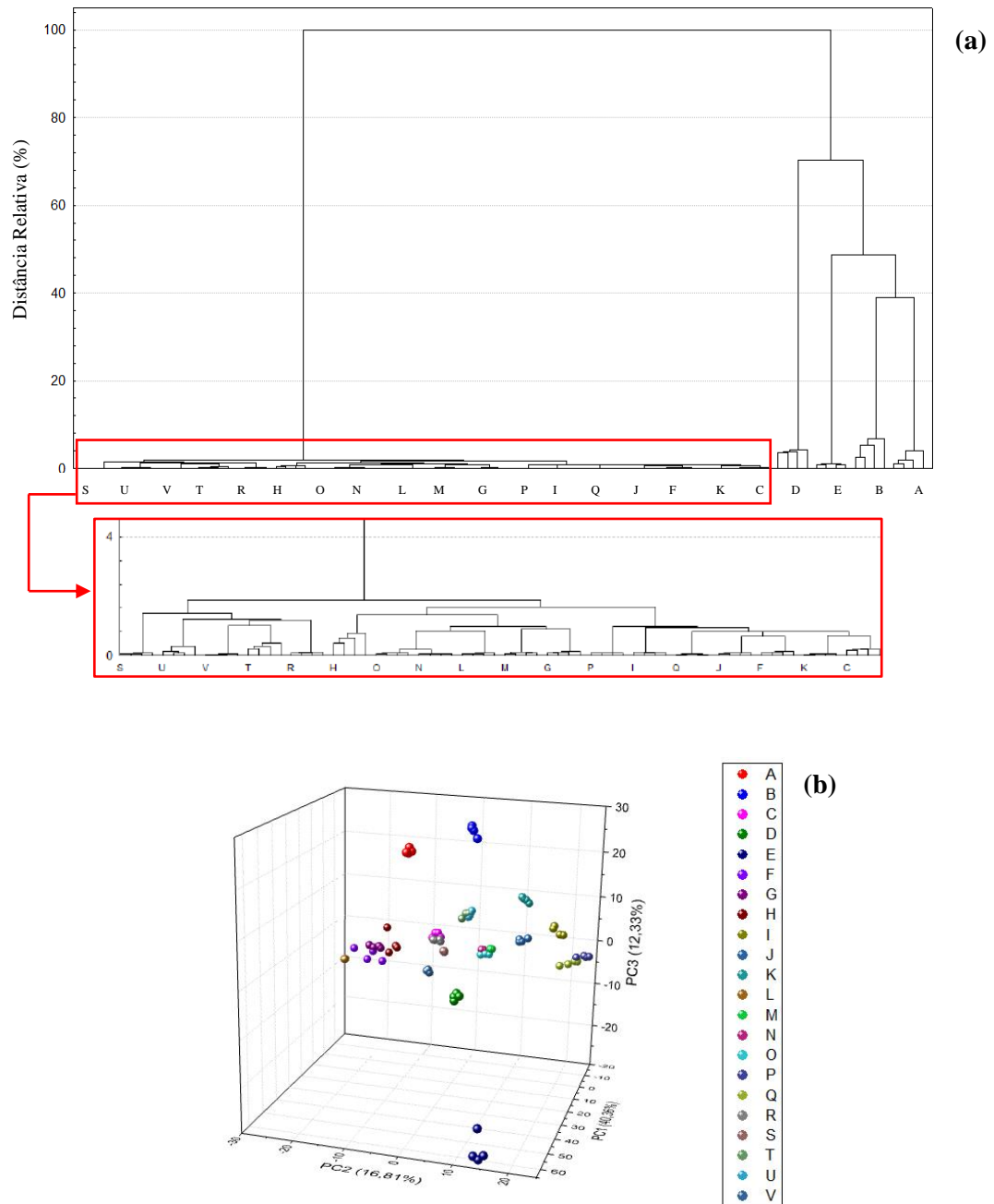


Figura 10: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando a reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre.

Pelos resultados produzidos das amostras com a vodca Skyy® sem pré-processamento de dados com o microeletrodo de ouro (Figura 11), notou-se a HCA (Figura 11 a) com boa classificação apesar da separação errônea na amostra F, e foi observado uma PCA (Figura 11 b) com uma separação razoável entre as amostras.

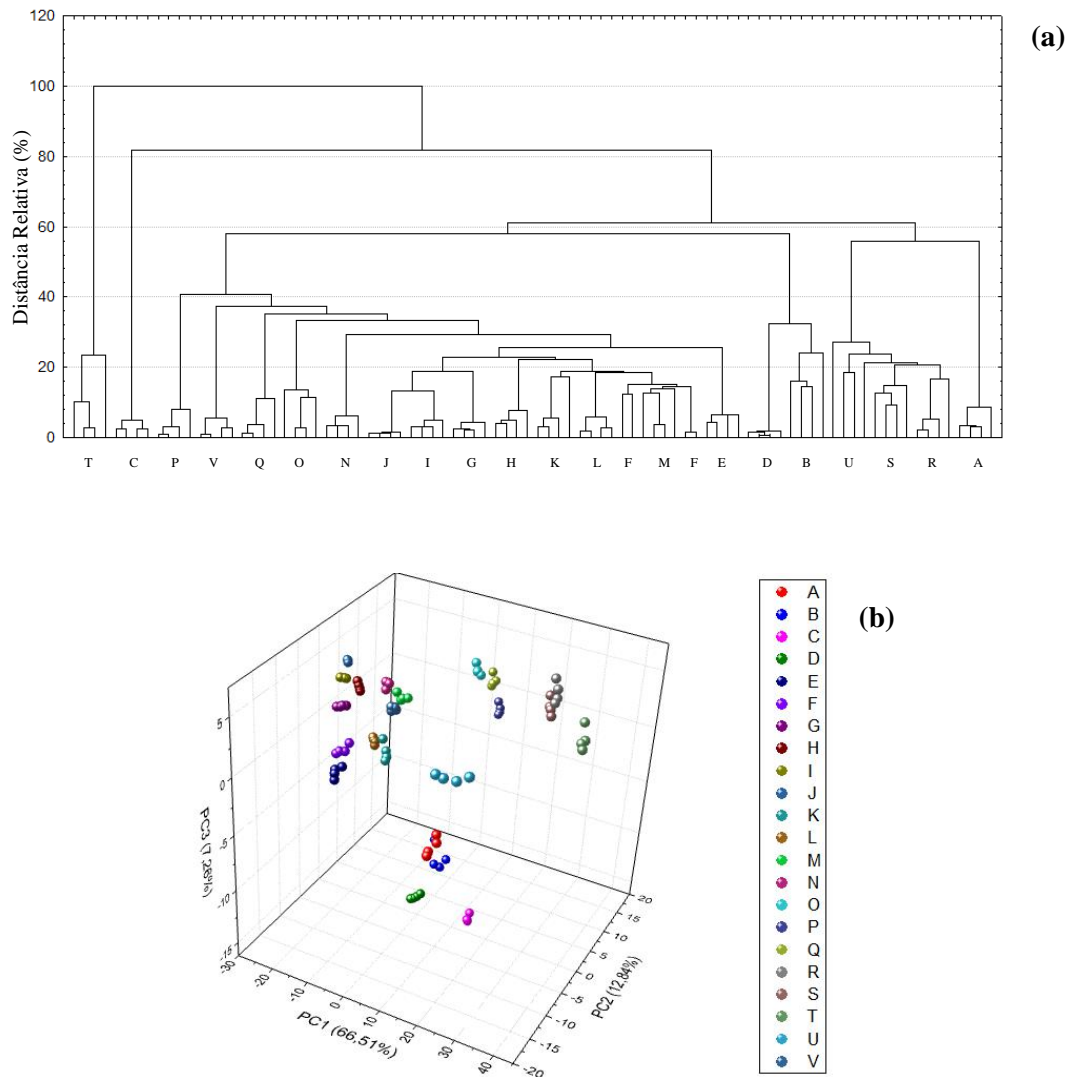


Figura 11: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Skyy®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de ouro.

Sobre os resultados das amostras com a vodca Skyy® sem pré-processamento de dados com o microeletrodo de cobre (Figura 12), observou-se uma HCA (Figura 12 a) com boa separação das amostras, mas sem geração de agrupamentos por tipo de adulteração e um resultado errôneo da amostra V. A PCA (Figura 12 b) apresentou um resultado interessante pois as amostras estão separadas entre si, apesar da distância entre as replicatas.

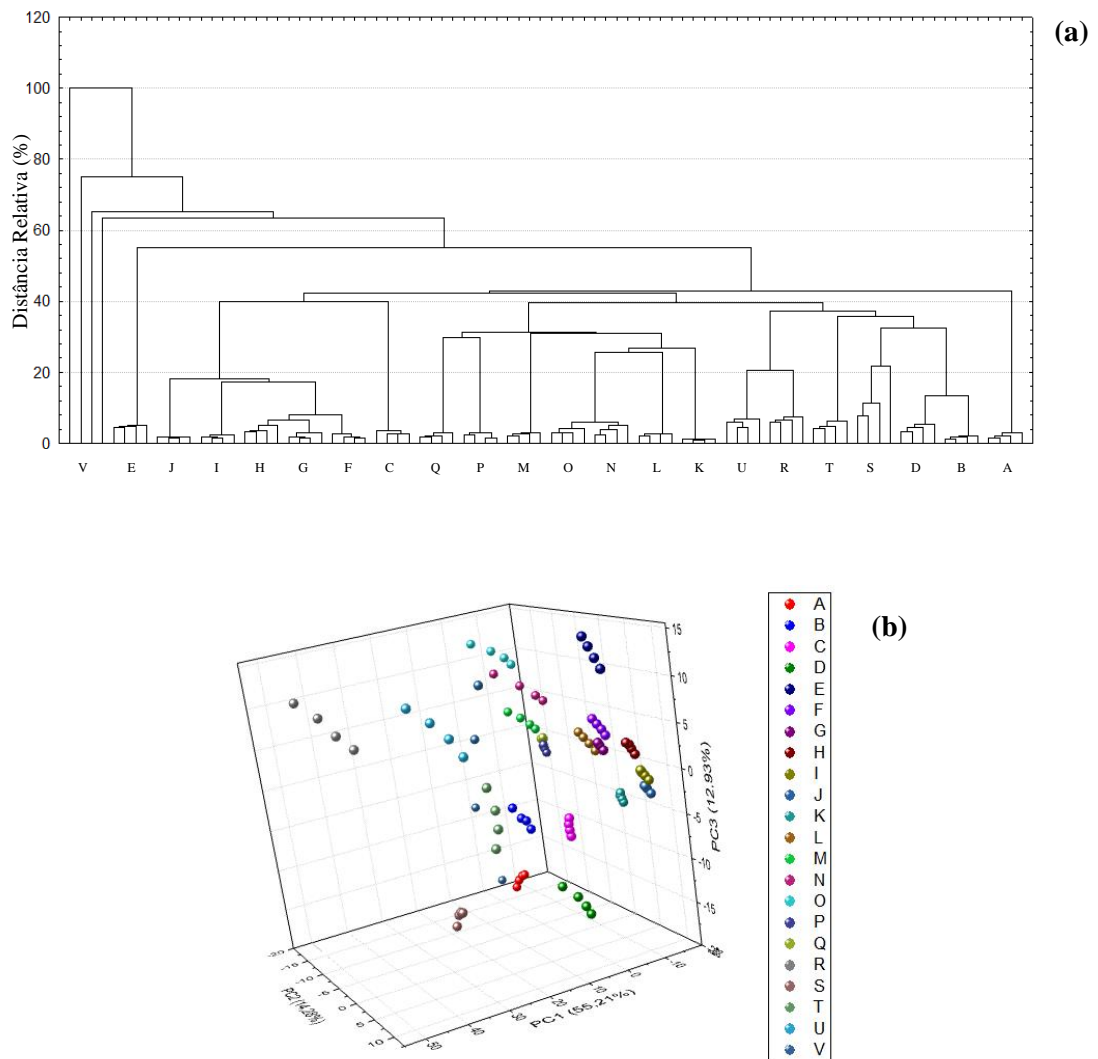


Figura 12: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Skyy®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de cobre.

Nos resultados das amostras da vodca Skyy® sem pré-processamento com a reunião dos resultados dos microeletrodos de ouro e cobre (Figura 13), notou-se grande similaridade entre a HCA da reunião dos resultados dos microeletrodos de ouro e cobre (Figura 13 a) e a HCA dos resultados do microeletrodo de cobre (Figura 12 a). Esse fenômeno também ocorreu quando analisada a vodca Rússian Rye®, mostrando assim que os dados provenientes do eletrodo de cobre foram mais importantes na separação da HCA. A PCA (Figura 13 b) apresentou amostras com separação razoável com algumas sobreposições.

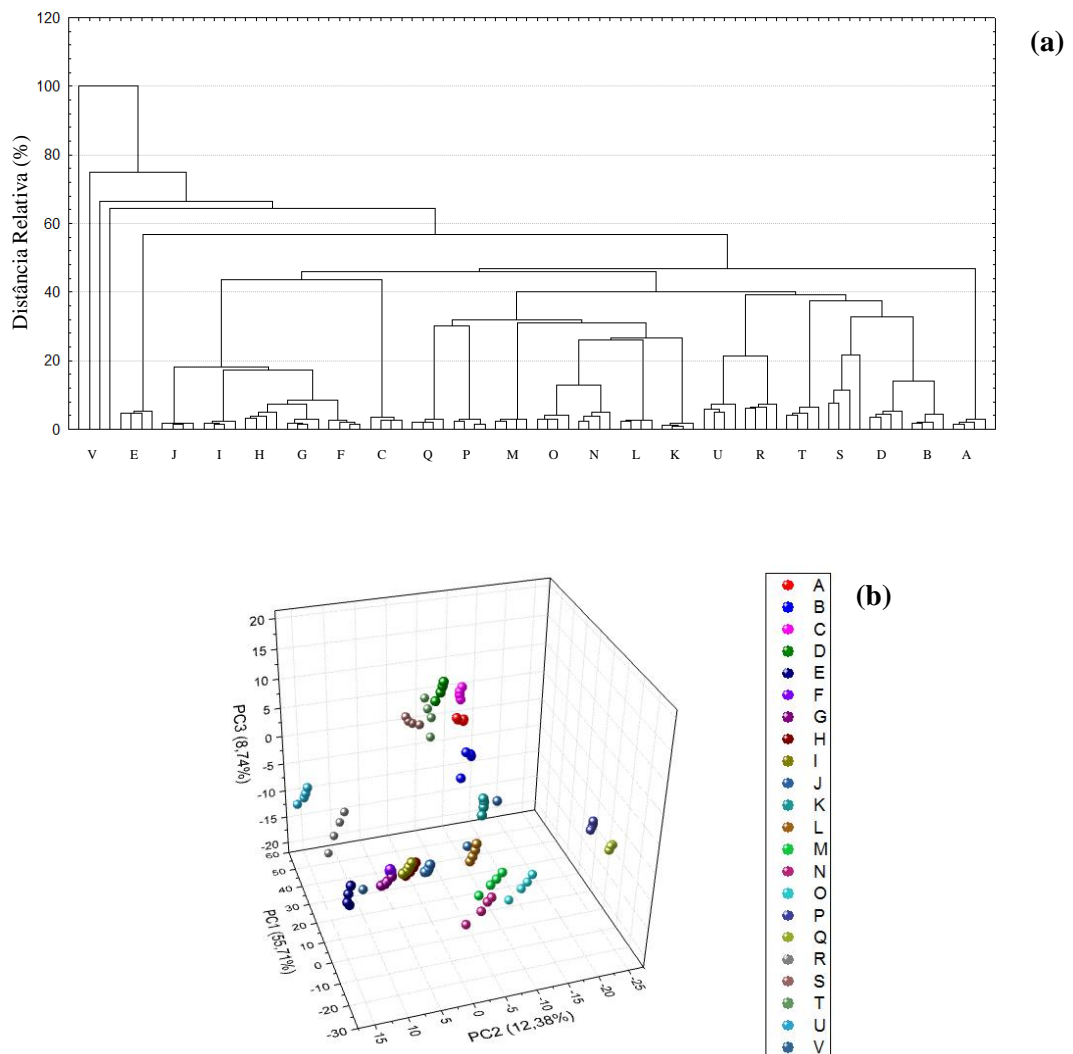


Figura 13: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Skyy®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando a reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre.

Pelos resultados produzidos das amostras com a vodca Smirnoff® sem pré-processamento de dados com o microeletrodo de ouro (Figura 14), a HCA (Figura 14 a) apresentou um bom resultado no agrupamento das amostras. E a PCA (Figura 14 b) demonstrou uma boa segregação apesar da sobreposição entre duas amostras.

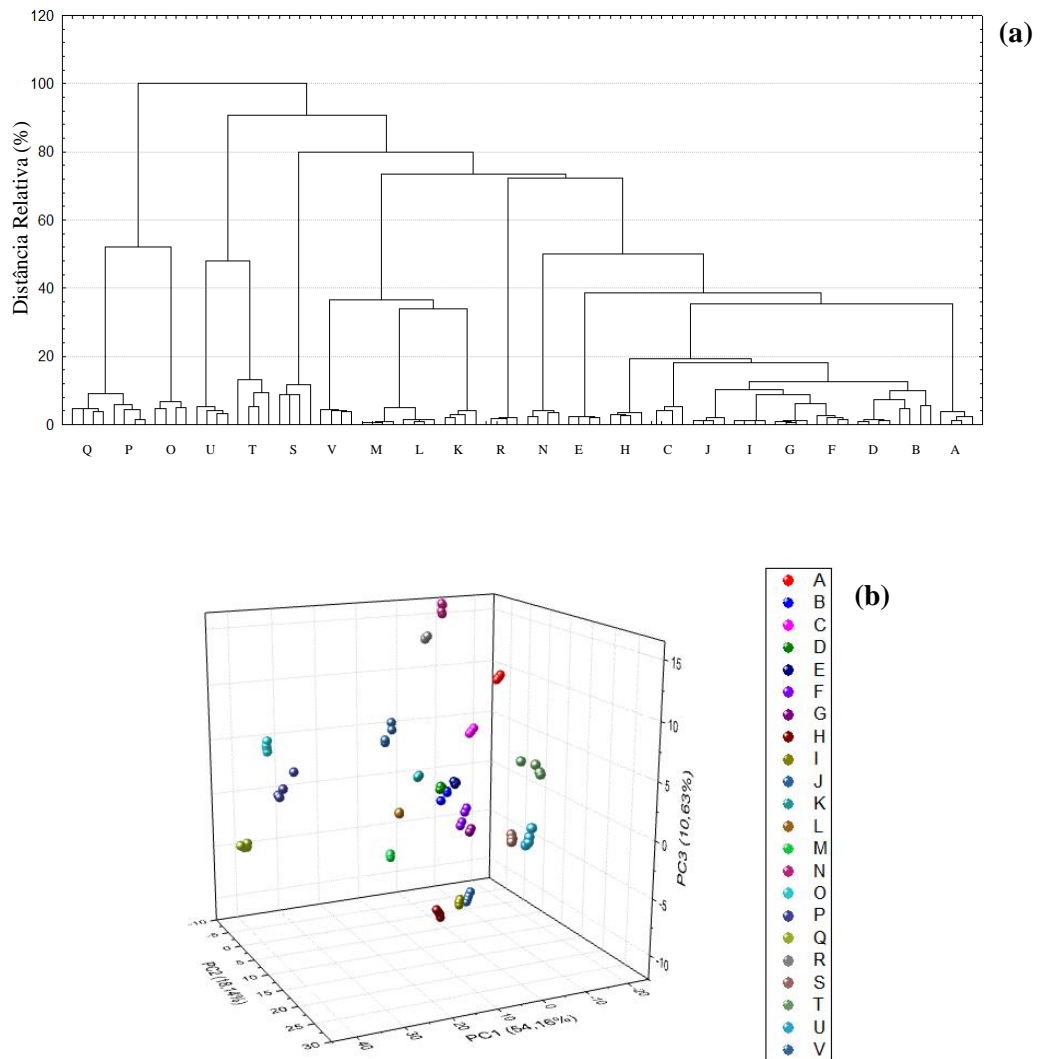
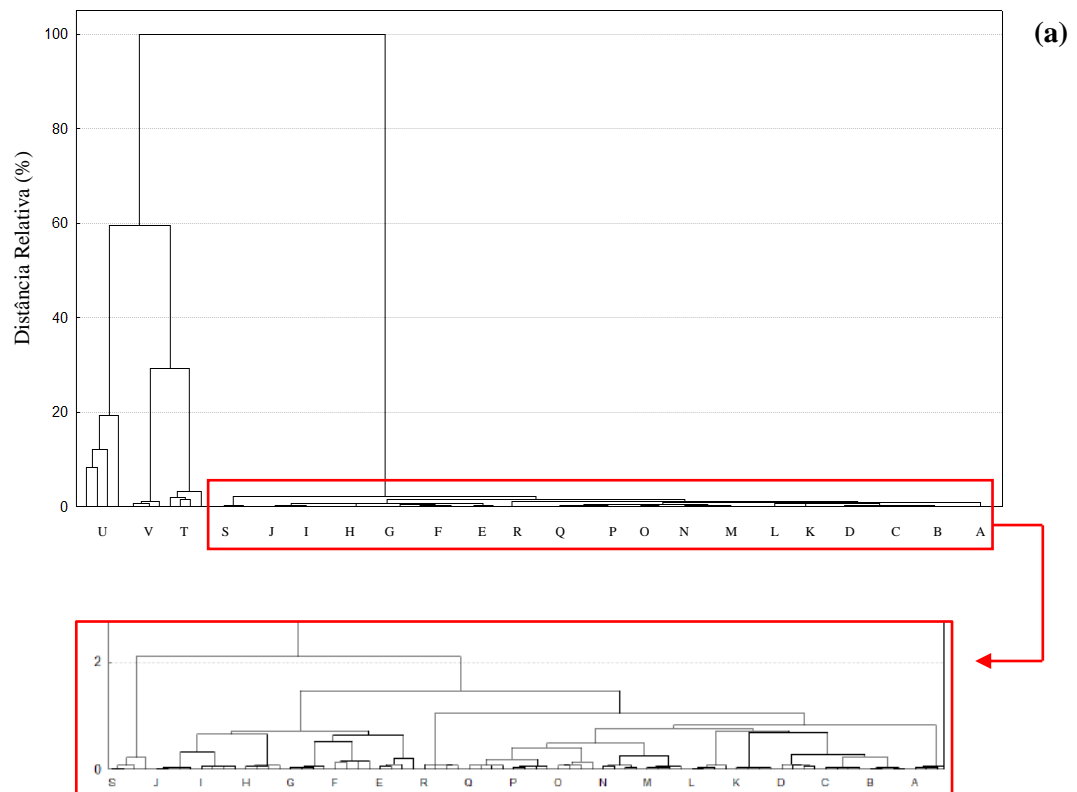


Figura 14: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Smirnoff®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de cobre.

Nos resultados das amostras com a vodca Smirnoff® sem pré-processamento dos dados com o uso do microeletrodo de cobre (Figura 15), notou-se uma HCA (Figura 15 a) com dissimilaridade entre as amostras em torno de 98%. Este resultado ocorreu em outros dendogramas entre os dados sem pré-processamento, confirmando a real necessidade do uso de alguma normalização para a análise quimiométrica, como a normalização de 0 a 1, centragem na média, dentre outras, para facilitar o entendimento. A PCA (Figura 15 b) também reflete o comportamento dos dados não normalizados apresentando as amostras aglomeradas e sem possibilidade de distinção.



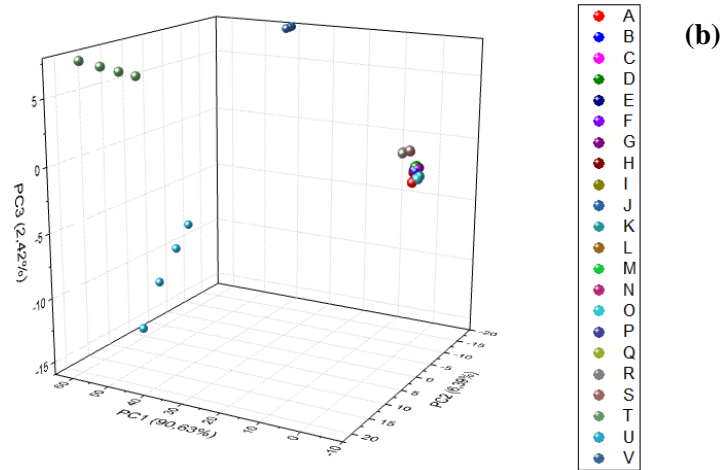
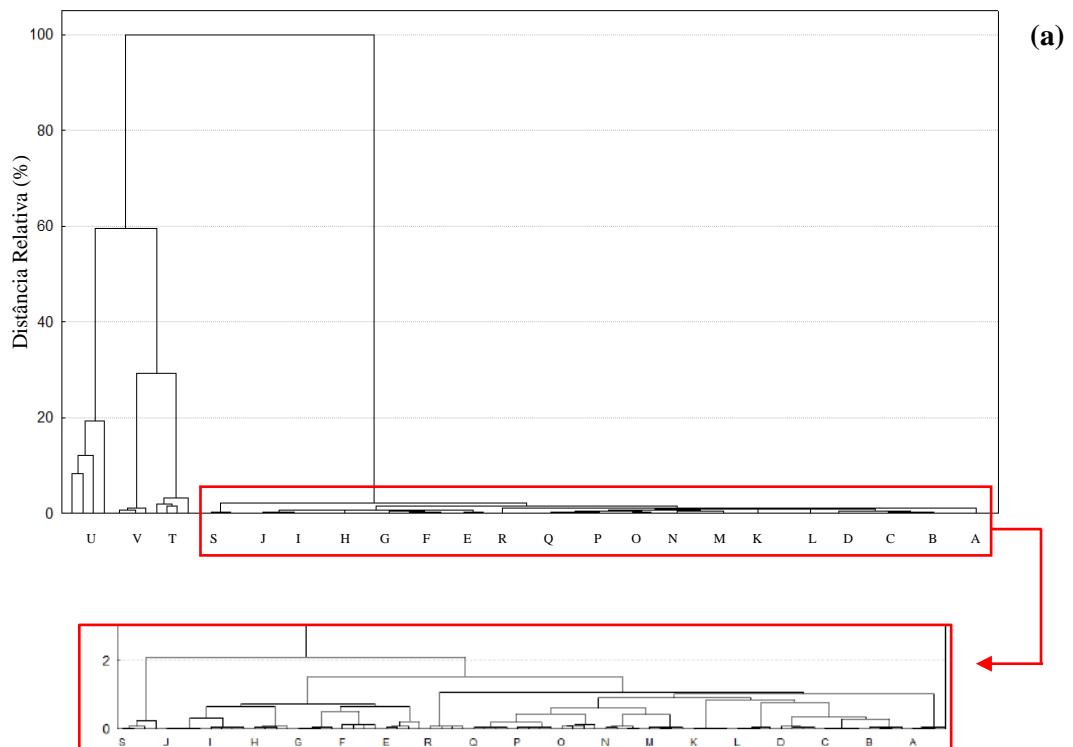


Figura 15: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Smirnoff®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de cobre.

Nos resultados das amostras da vodca Smirnoff® sem pré-processamento dos dados com a reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre (Figura 16), verificou-se uma HCA (Figura 16 a) com significativa semelhança à HCA dos resultados do microeletrodo de cobre (Figura 15 a), e uma PCA (Figura 16 b) com bastantes sobreposições entre as amostras.



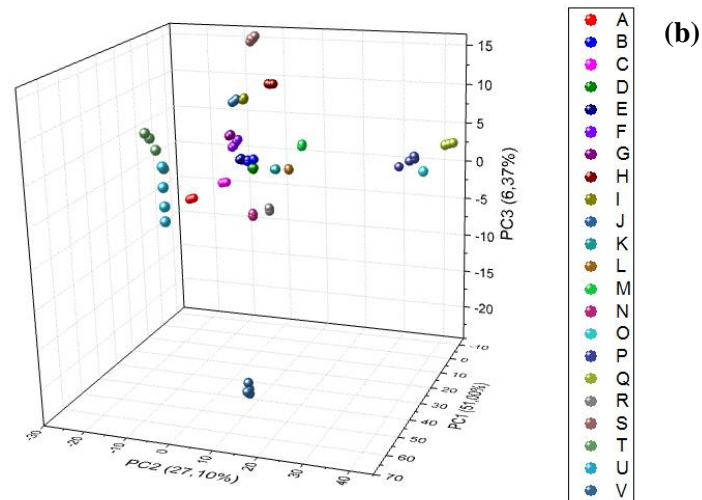


Figura 16: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Smirnoff®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando a reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre.

PCA E HCA MÉTODO DE NORMALIZAÇÃO DE 0 A 1:

Pelos resultados das amostras com a vodca Rússian Rye® sob a normalização de 0 a 1 nos dados com o uso do microeletrodo de ouro (Figura 17), notou-se que a HCA (Figura 17 a) apresentou um péssimo resultado, classificando erroneamente as amostras B, C, G e H por não as manter associadas as suas respectivas replicatas. A PCA (Figura 17 b) não obteve boa segregação pois apresentou grande número de amostras aglomeradas.

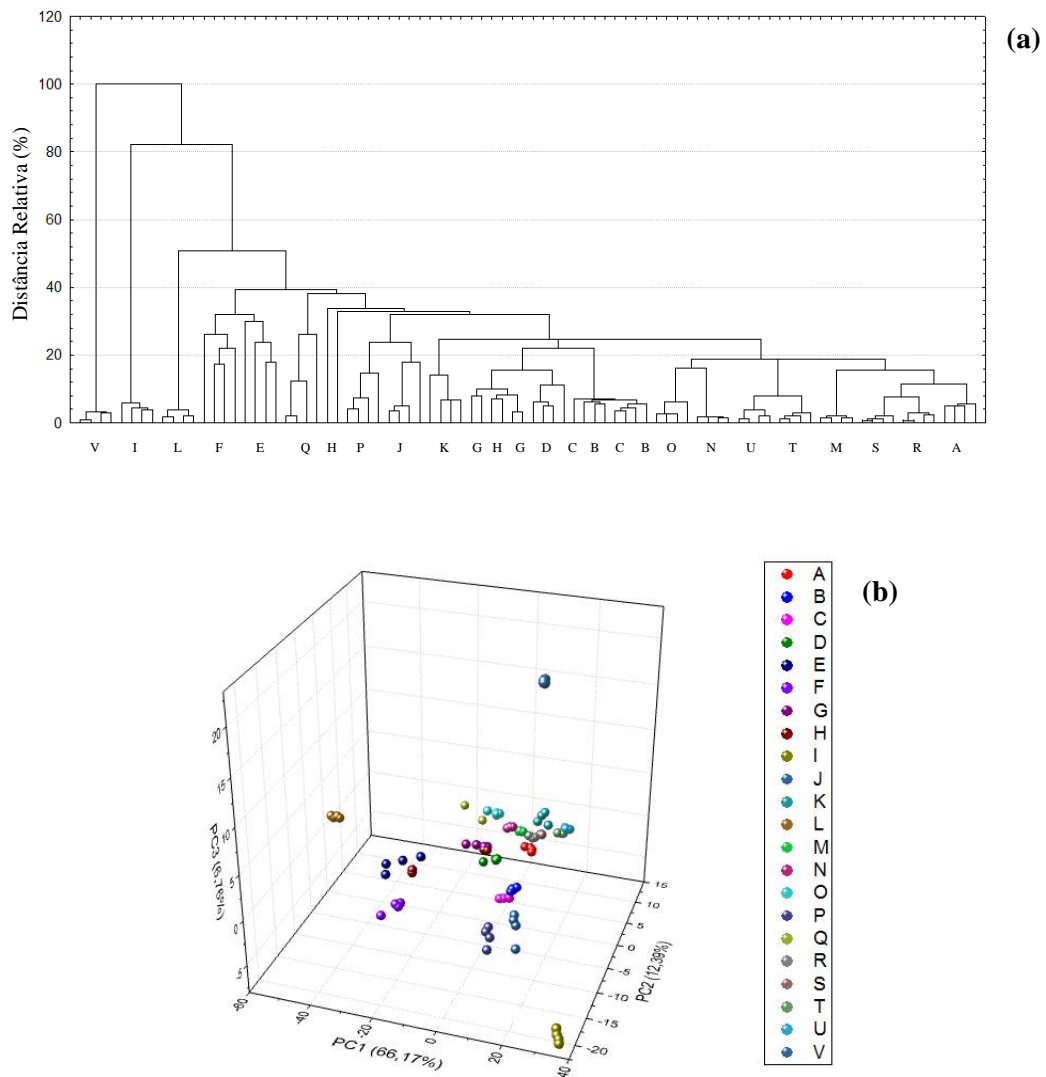


Figura 17: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de ouro.

Nos resultados das amostras da vodca Rússian Rye® sob a normalização de 0 a 1 nos dados com o uso do microeletrodo de cobre (Figura 18), observou-se uma HCA (Figura 18 a) com boa classificação hierárquica, mas com uma PCA (Figura 18 b) razoável pela baixa reprodutibilidade entre as replicatas de todas as amostras analisadas.

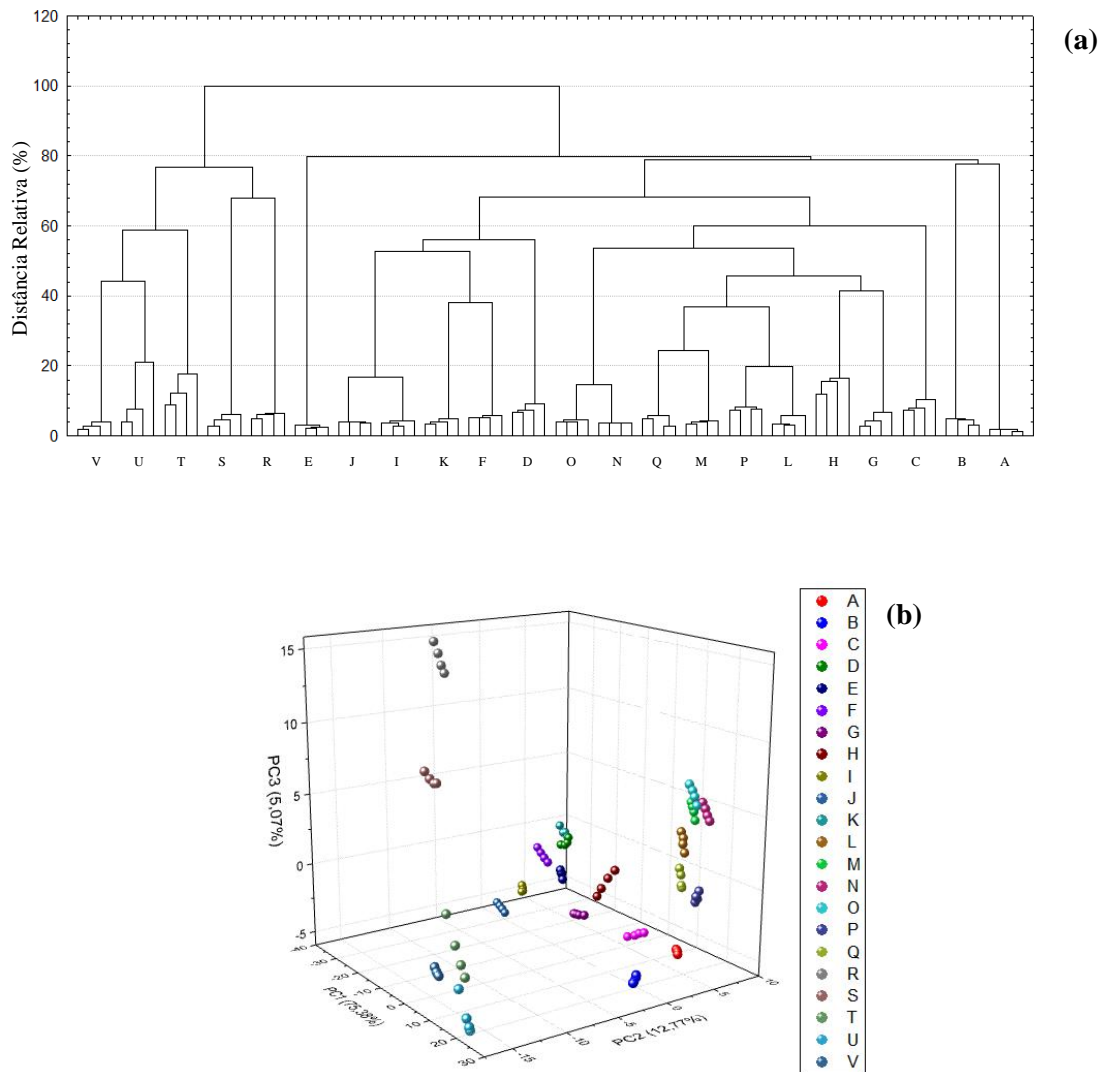


Figura 18: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de cobre.

Nos resultados das amostras da vodca Rússian Rye® sob a normalização de 0 a 1 nos dados com a reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre (Figura 19), notou-se uma HCA (Figura 19 a) com desenho hierárquico bem definido, apresentando a segregação do agrupamento das amostras em diluição de água com 5% metanol (amostras R, S, T, U e V). A PCA (Figura 19 b) se comportou de forma semelhante, destacando a similaridade do mesmo agrupamento.

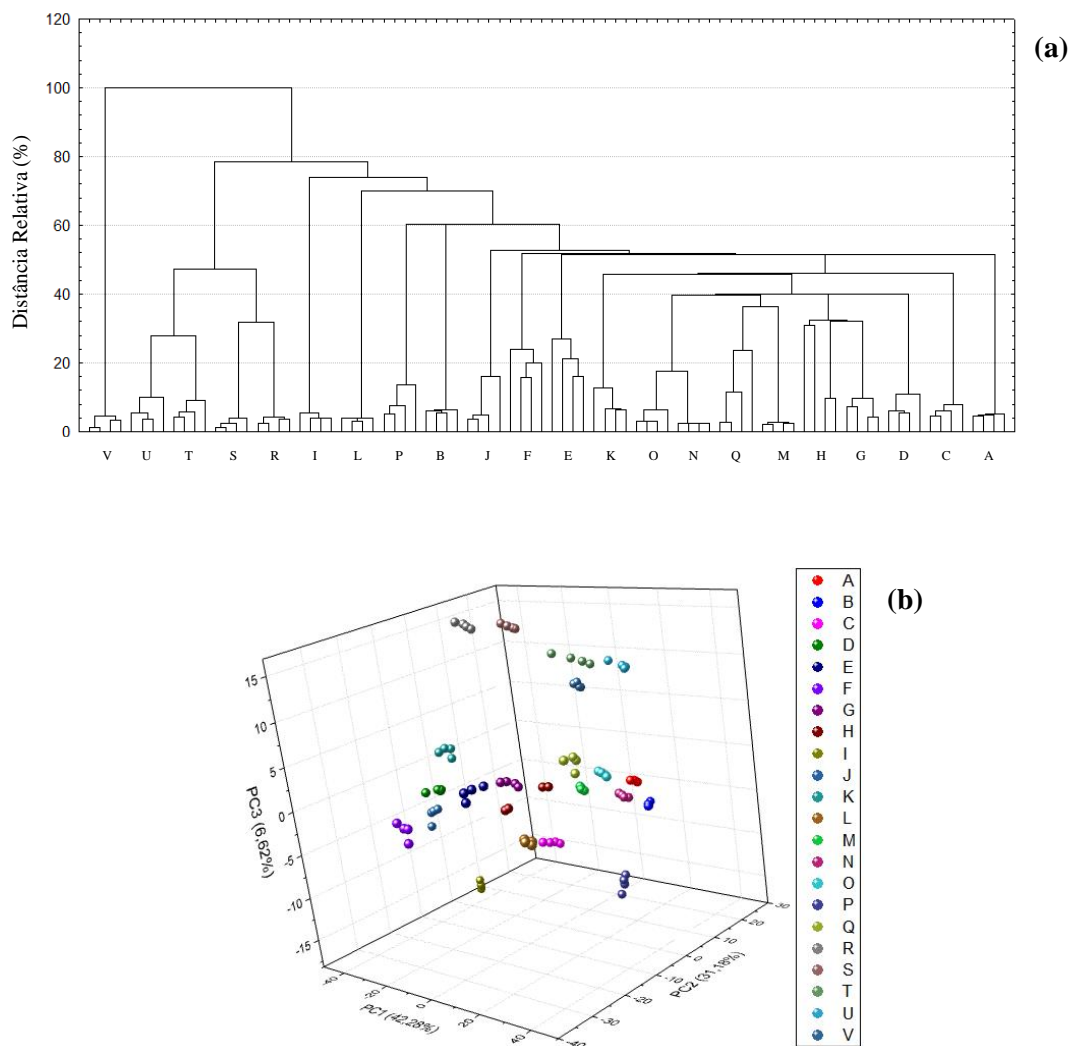


Figura 19: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando a reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre.

Pelos resultados produzidos das amostras com a vodca Skyy® sob a normalização de 0 a 1 nos dados com o uso do microeletrodo de ouro (Figura 20), notou-se que a HCA (Figura 20 a) apresentou uma classificação errada da amostra F, além da dissimilaridade equivocada das amostras G, N e Q. A PCA (Figura 20 b) se comportou com diversas interpolações entre amostras diferentes, além de replicatas distantes entre si.

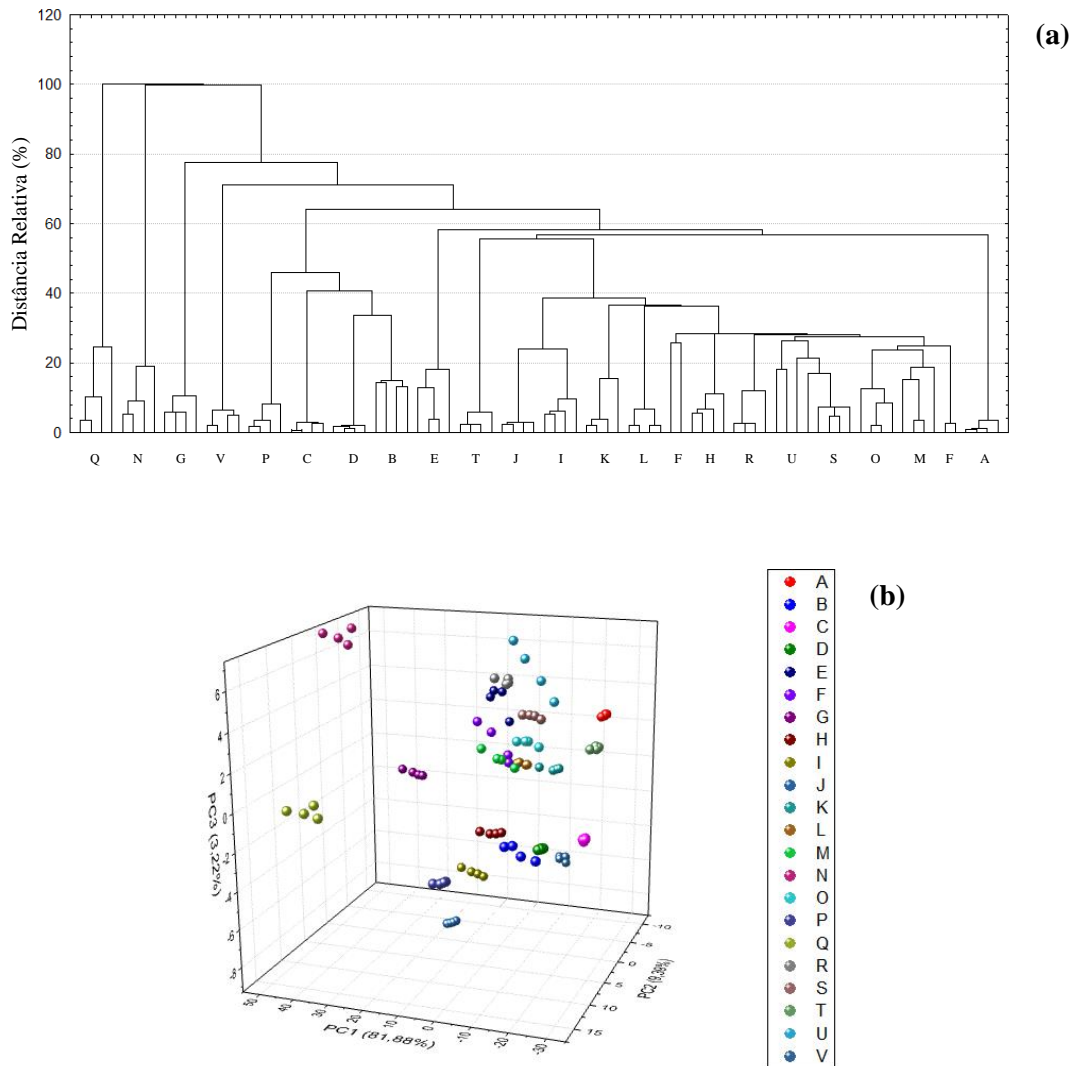


Figura 20: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Skyy®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de ouro.

Nos resultados das amostras da vodca Skyy® sob a normalização de 0 a 1 nos dados com o uso do microeletrodo de cobre (Figura 21), observou-se uma boa hierarquia na HCA (Figura 21 a) apesar do isolamento da amostra V, num comportamento incorreto sobre a similaridade entre as demais amostras. A PCA (Figura 21 b) se comportou com diversas interpolações entre amostras diferentes, além de replicatas distantes entre si.

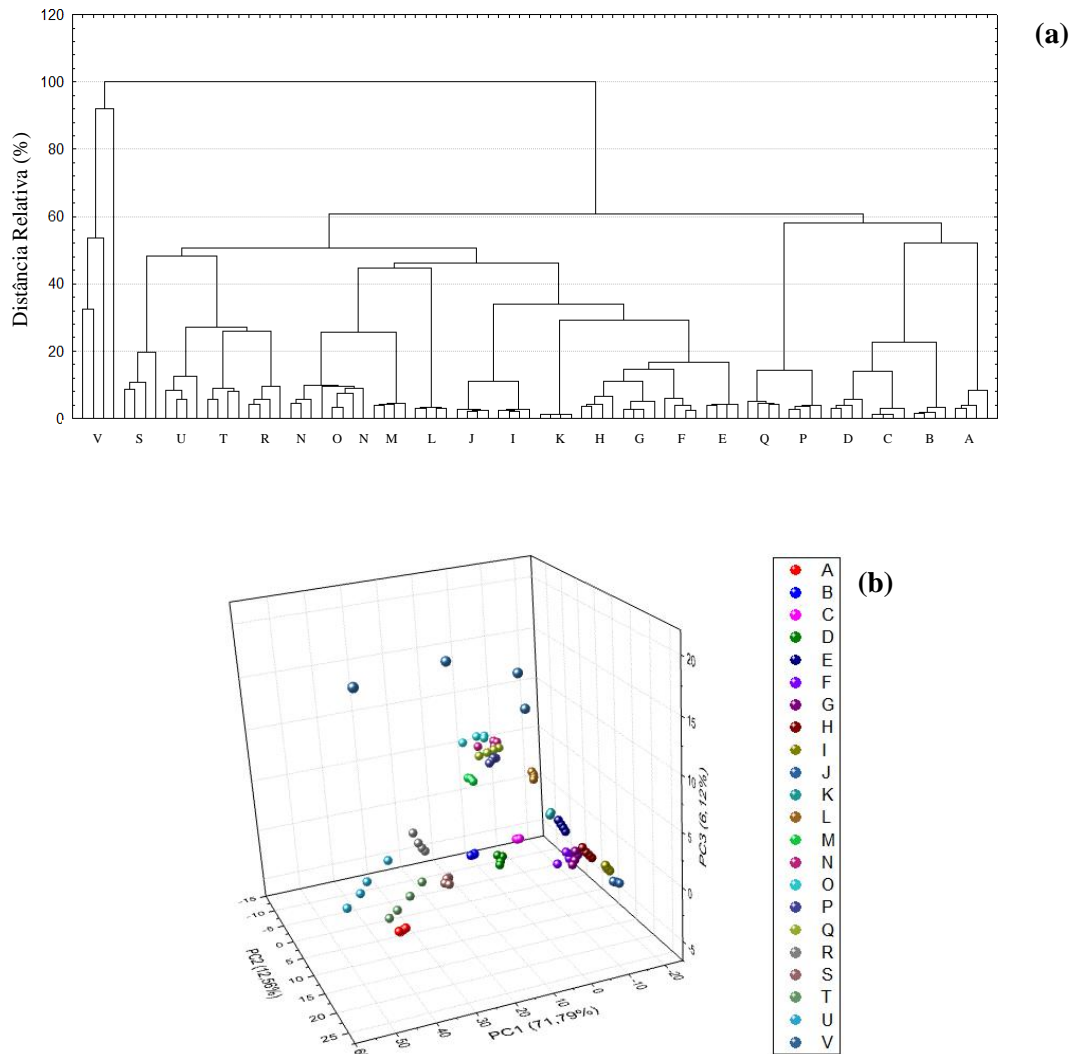


Figura 21: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Skyy®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de cobre.

Nos resultados das amostras da vodca Skyy® sob a normalização de 0 a 1 nos dados com a reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre (Figura 22), observou-se uma HCA (Figura 22 a) com amostras bem segregadas com exceção da amostra V, que apresentou uma classificação errada na análise hierárquica demonstrando total dissimilaridade com as demais amostras. A PCA (Figura 22 b) demonstrou péssimo resultando com algumas amostras interpoladas e replicatas distantes entre si.

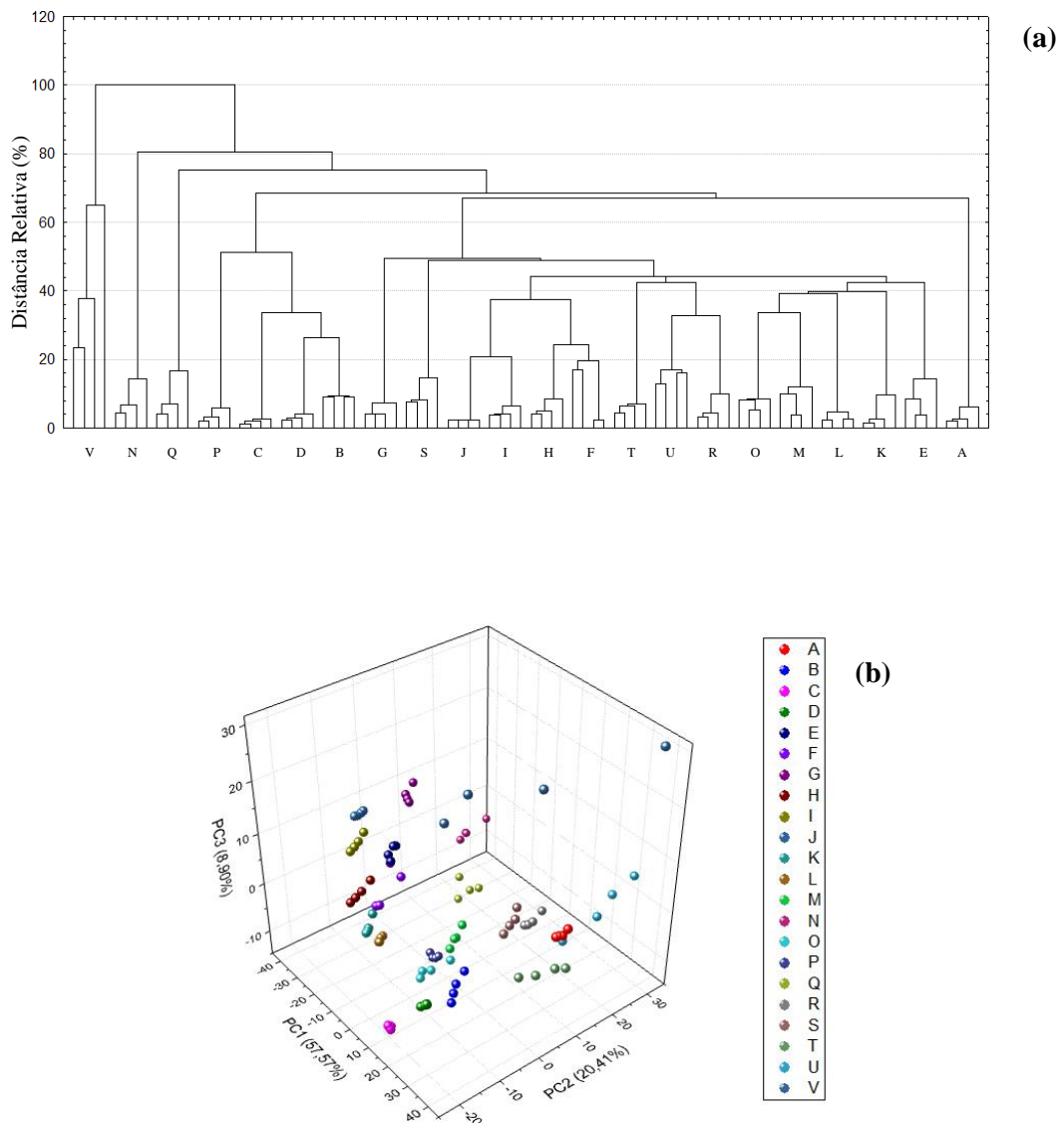


Figura 22: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Skyy®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando a reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre.

Pelos resultados produzidos das amostras com a vodca Smirnoff® sob a normalização de 0 a 1 nos dados com o uso do microeletrodo de ouro (Figura 23), notou-se na HCA (Figura 23 a) um resultado insatisfatório com total dissimilaridade da amostra A diante das demais. E a PCA (Figura 23 b) não apresentou bom modelo de separação entre as amostras, devido algumas sobreposições.

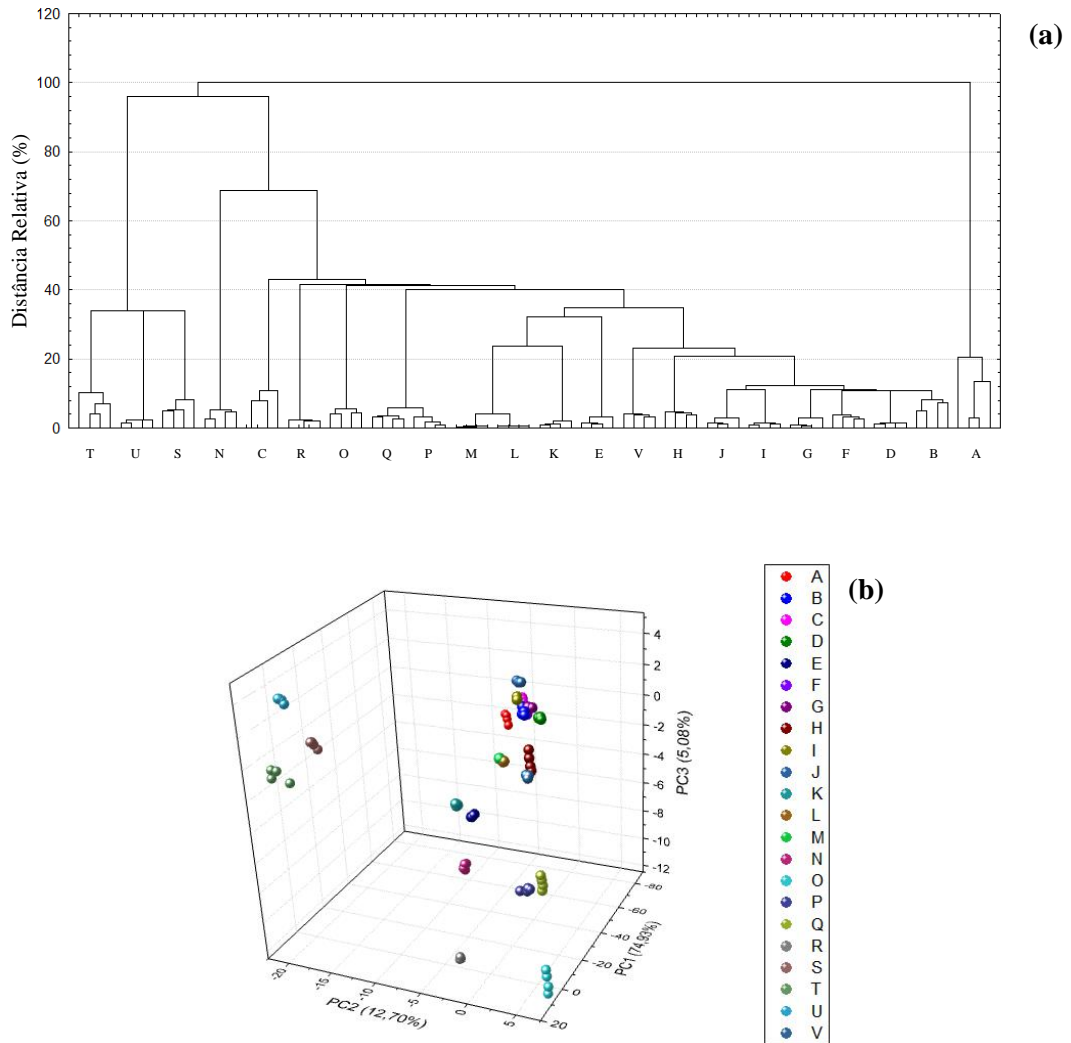


Figura 23: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Smirnoff®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de ouro.

Pelos resultados produzidos das amostras com vodca Smirnoff® sob a normalização de 0 a 1 nos dados com o uso do microeletrodo de cobre (Figura 24), observou-se uma HCA (Figura 24 a) com razoável resultado ainda que tenha demonstrado alta dissimilaridade nas amostras R e S diante das demais amostras. A PCA (Figura 24 b) não apresentou uma boa segregação por ter diversas sobreposições.

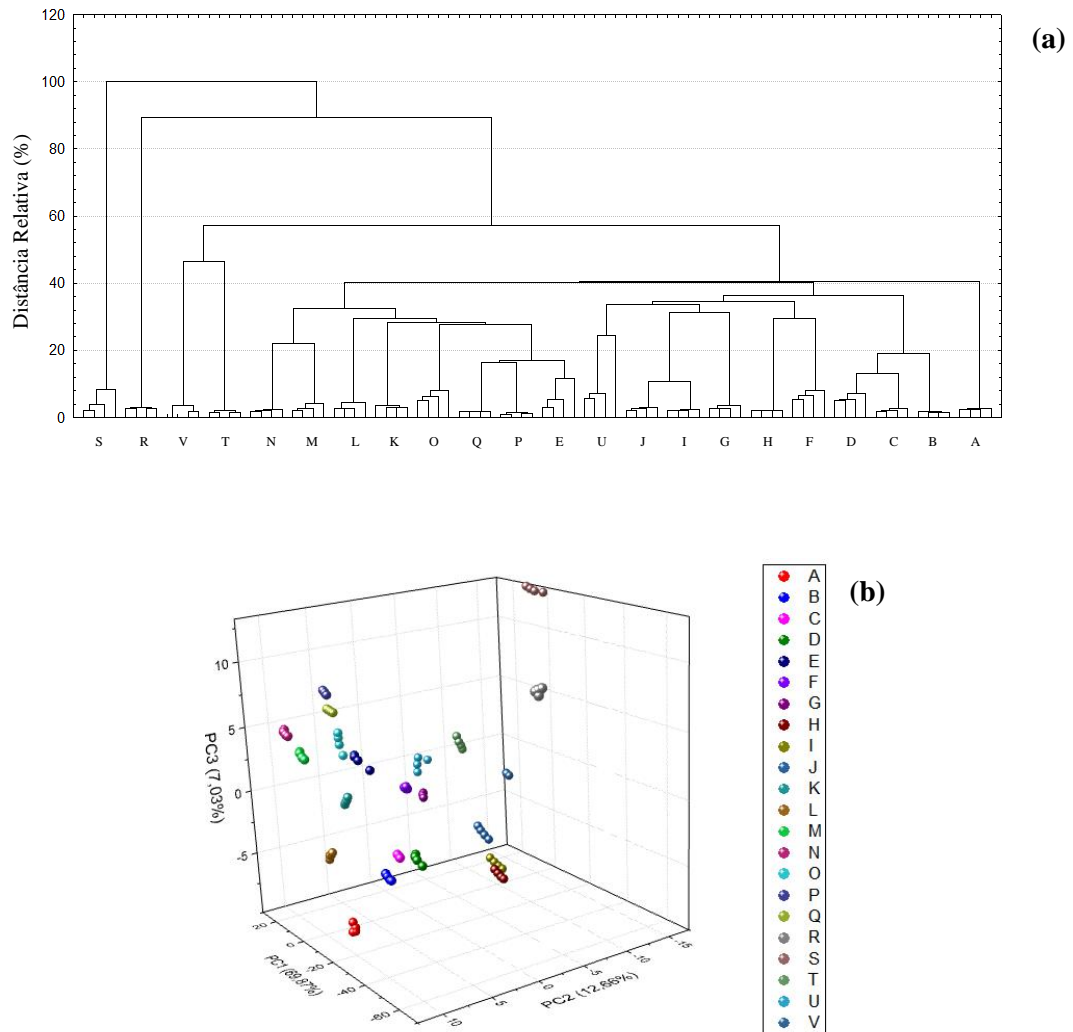


Figura 24: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Smirnoff®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de cobre.

Pelos resultados produzidos das amostras com vodca Smirnoff® sob a normalização de 0 a 1 nos dados com a reunião dos registros do microeletrodo de ouro e cobre (Figura 25), notou-se uma HCA (Figura 25 a) com bom desenho hierárquico apesar da alta dissimilaridade da amostra A. Já a PCA (Figura 25 b) apresentou péssimo resultado com inúmeras interpolações dificultando o entendimento do gráfico.

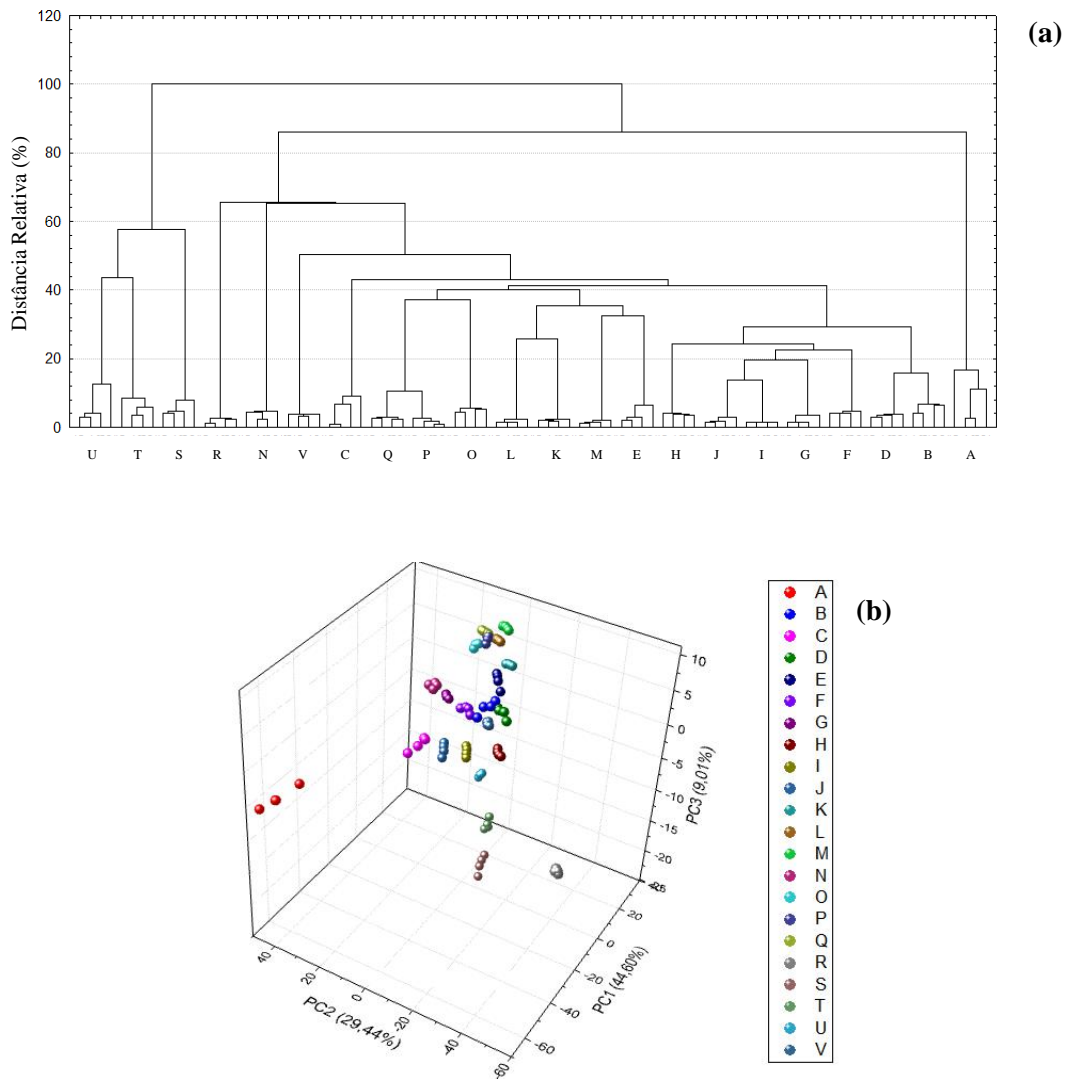


Figura 25: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Smirnoff®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando a reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre.

PCA E HCA MÉTODO DE CENTRAGEM NA MÉDIA:

Pelos resultados produzidos das amostras com a vodca Rússian Rye® sob a normalização de centragem na média nos dados com o uso do microeletrodo de ouro (Figura 26), observou-se uma HCA (Figura 26 a) de péssima qualidade por apresentar as amostras V e Q com significativa dissimilaridade diante das demais, além das amostras F e H terem sido classificadas erroneamente. Por consequência, a PCA (Figura 26 b) apresentou resultado insatisfatório diante das diversas sobreposições entre as amostras.

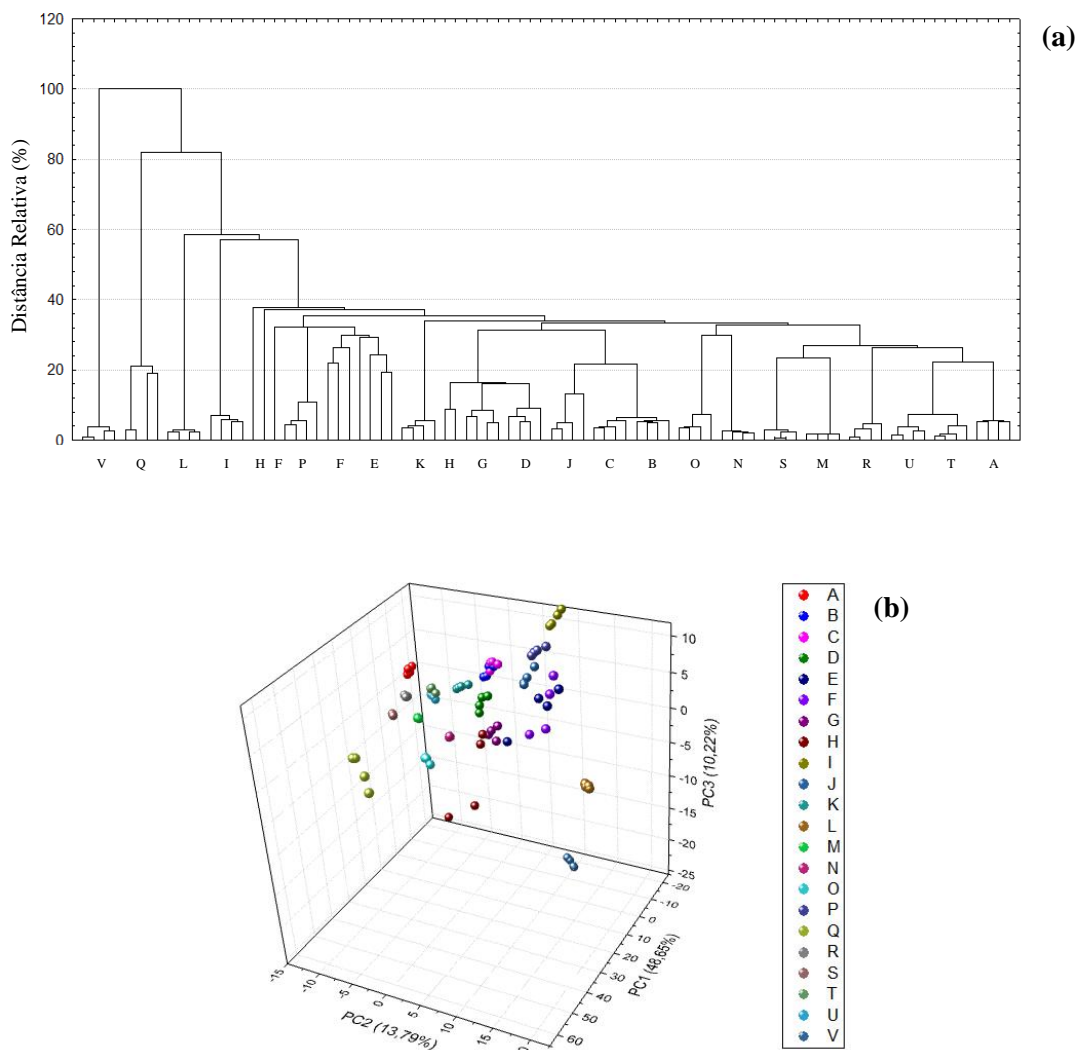


Figura 26: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de ouro.

Pelos resultados produzidos das amostras com a vodca Rússian Rye® sob a normalização de centragem na média nos dados com o uso do microeletrodo de cobre (Figura 27), notou-se uma HCA (Figura 27 a) com nítida segregação do agrupamento de diluição com água e metanol (amostras R, S, T, U e V), combinado com uma classificação hierárquica bem definida. Além de uma PCA (Figura 27 b) com amostras bem separadas e suas respectivas replicatas próximas entre si.

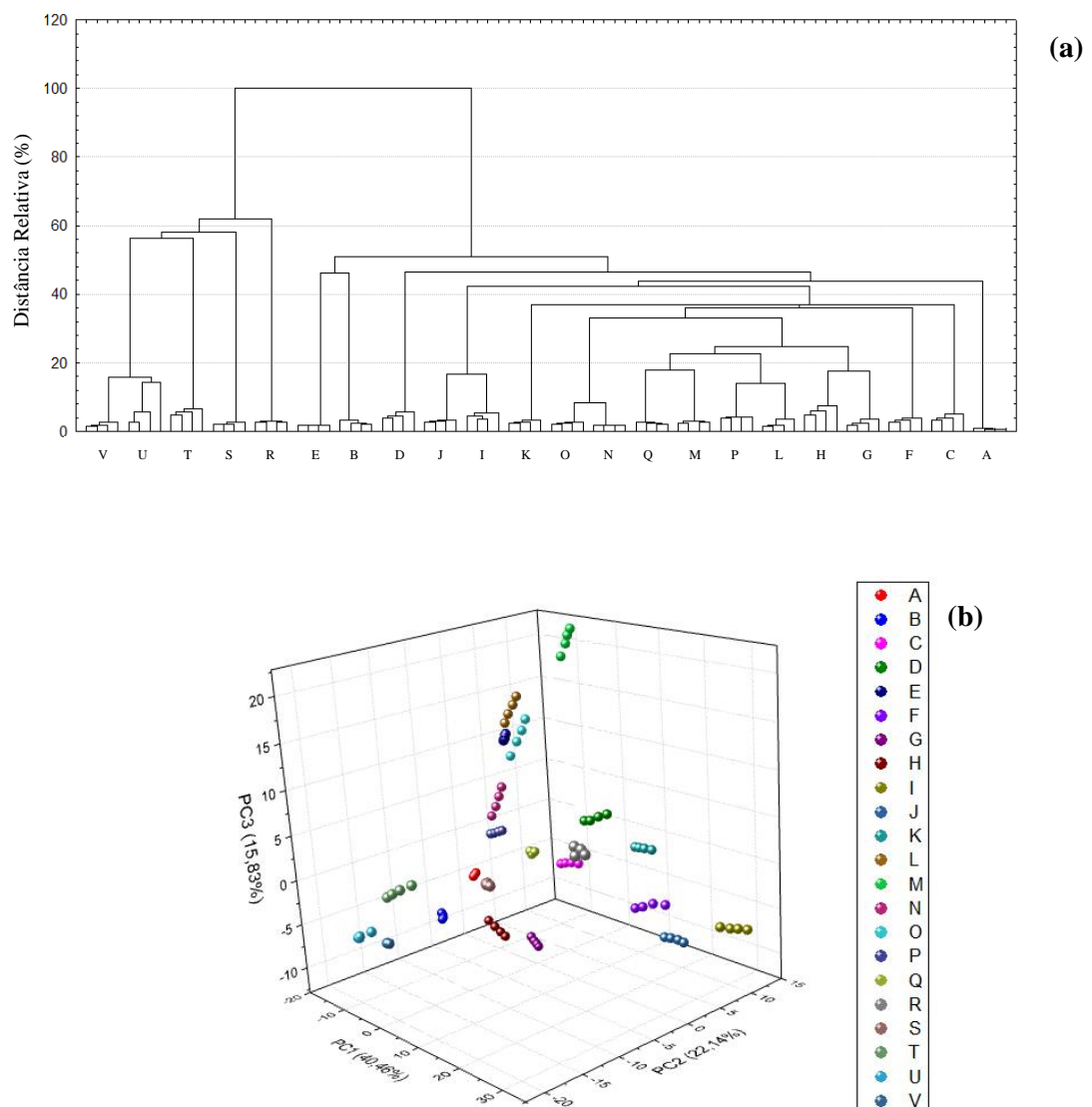


Figura 27: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de cobre.

Pelos resultados produzidos das amostras com a vodca Rússian Rye® sob a normalização de centragem na média nos dados com a reunião dos registros do microeletrodo de ouro e cobre (Figura 28), observou-se uma HCA (Figura 28 a) com boa segregação apesar de amostra H ter sido classificada erroneamente. Sobre a PCA (Figura 28 b) notou-se amostras bem segregadas, mas com replicatas distantes entre si.

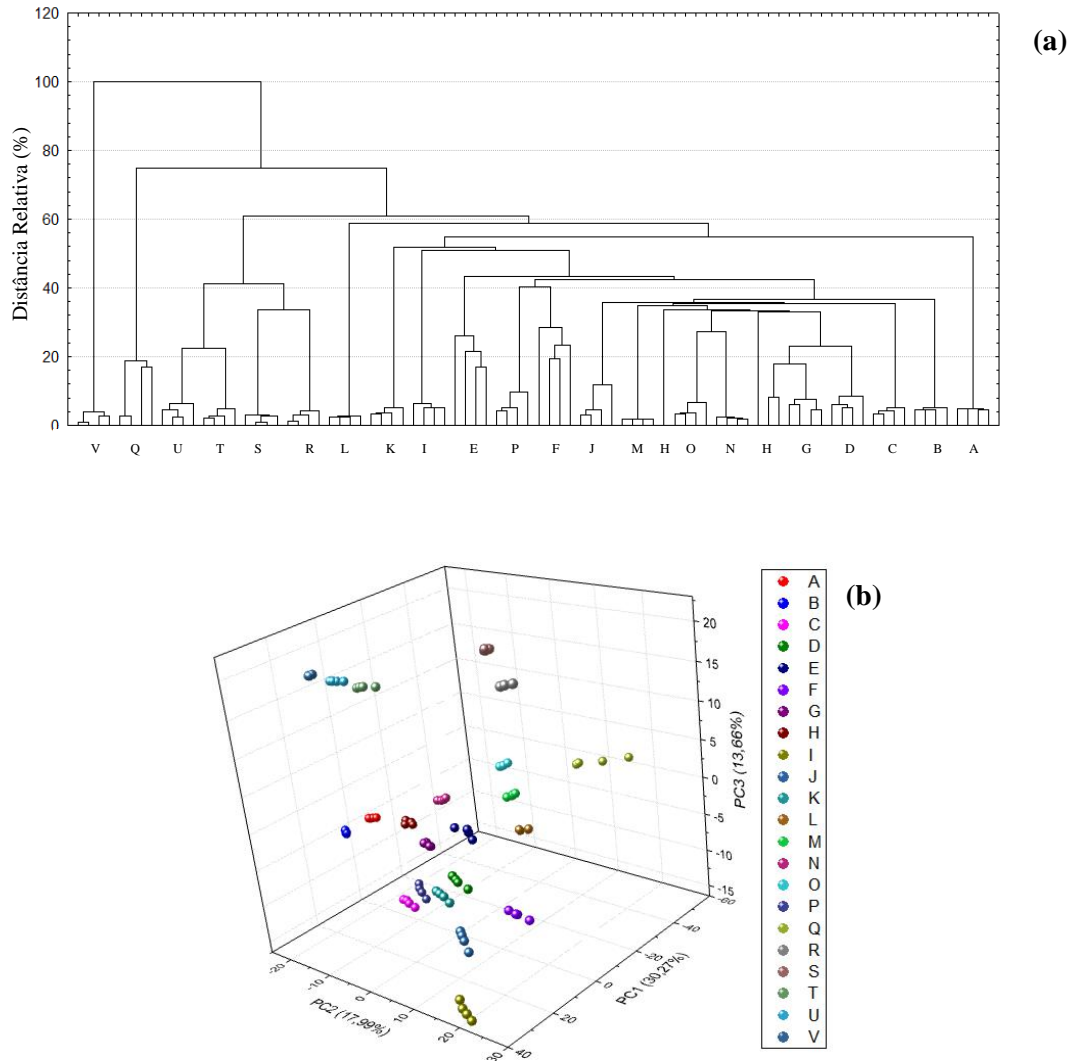


Figura 28: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando a reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre.

Pelos resultados produzidos das amostras com a vodca Skyy® sob a normalização de centragem na média nos dados com o uso do microeletrodo de ouro (Figura 29), apresentou-se uma HCA (Figura 29 a) bem definida hierarquicamente. Enquanto a PCA (Figura 29 b) não demonstrou bom resultado por possuir diversas amostras com interpolação.

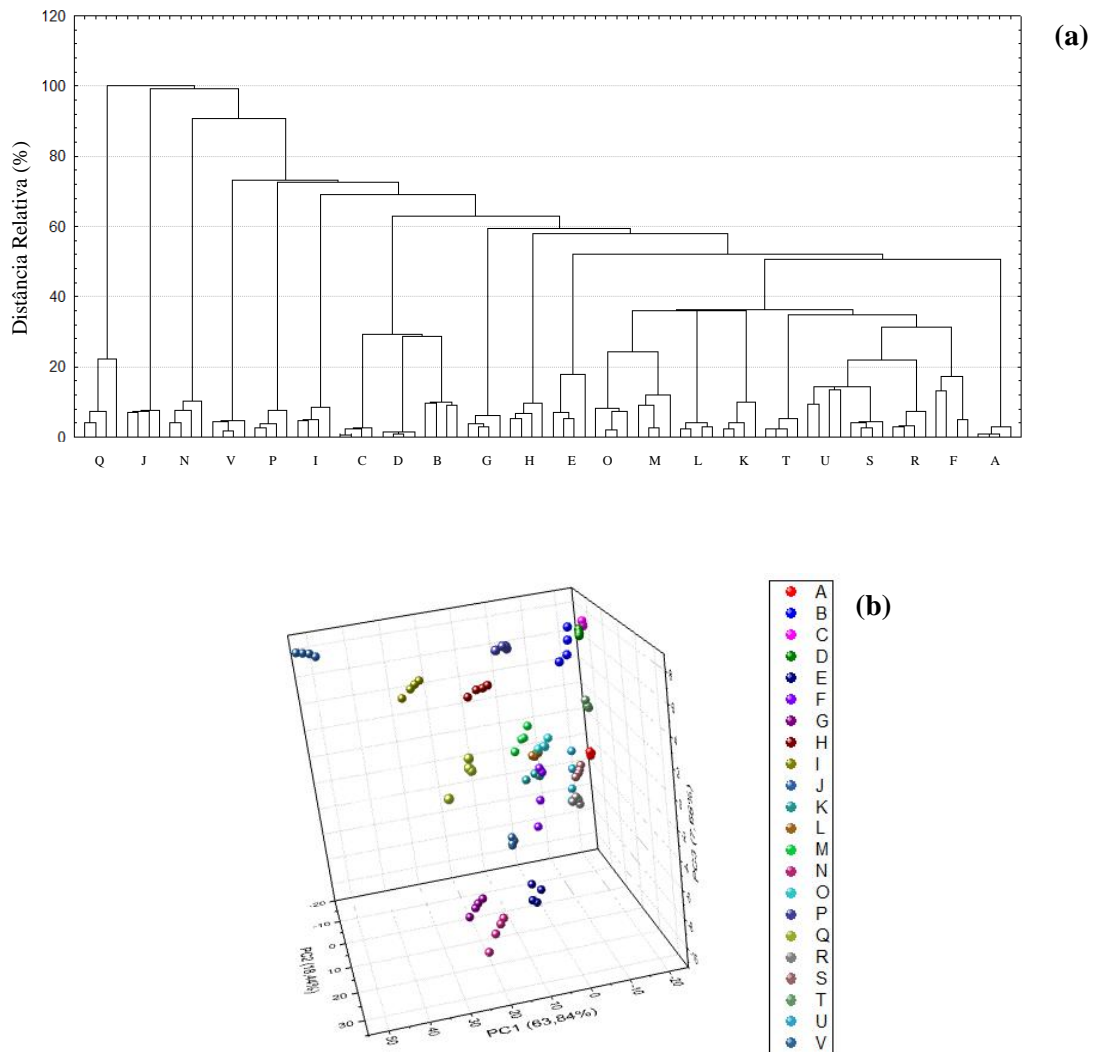


Figura 29: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de ouro.

Pelos resultados produzidos das amostras com a vodca Skyy® sob a normalização de centragem na média nos dados com o uso do microeletrodo de cobre (Figura 30), observou-se a HCA (Figura 30 a) de classificação razoável, mas com a amostra V com alta dissimilaridade dentre as demais. E a PCA (Figura 30 b) comportou-se com péssima segregação entre as amostras no gráfico por possuir algumas interpolações em diferentes amostras.

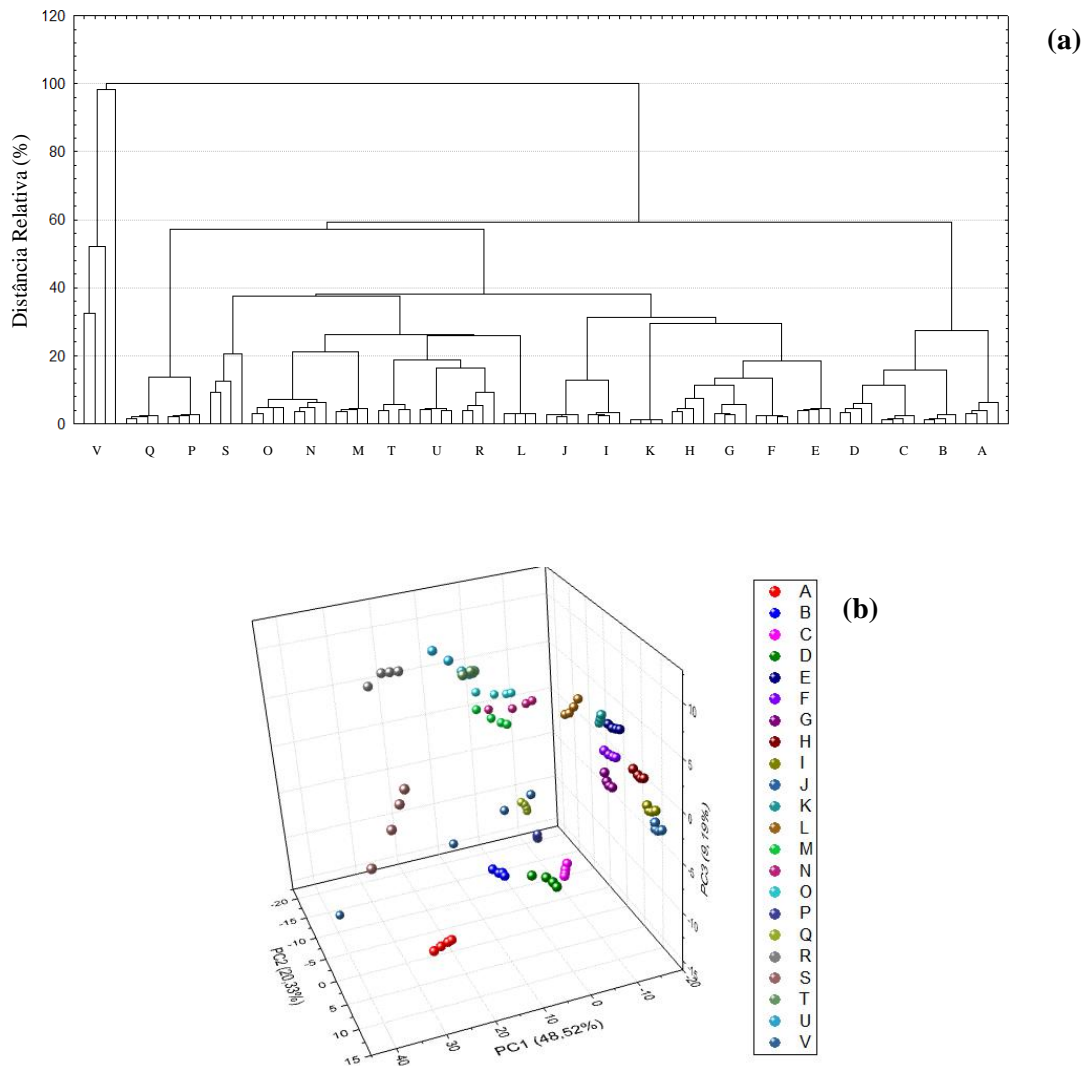


Figura 30: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de cobre.

Pelos resultados produzidos das amostras com a vodca Skyy® sob a normalização de centragem na média nos dados com a reunião dos registros do microeletrodo de ouro e cobre (Figura 31), notou-se na HCA (Figura 31 a) uma classificação satisfatória, porém as amostras J, N, P, Q e V com alta dissimilaridade. A PCA (Figura 31 b) apresentou péssima segregação das amostras com diversas sobreposições.

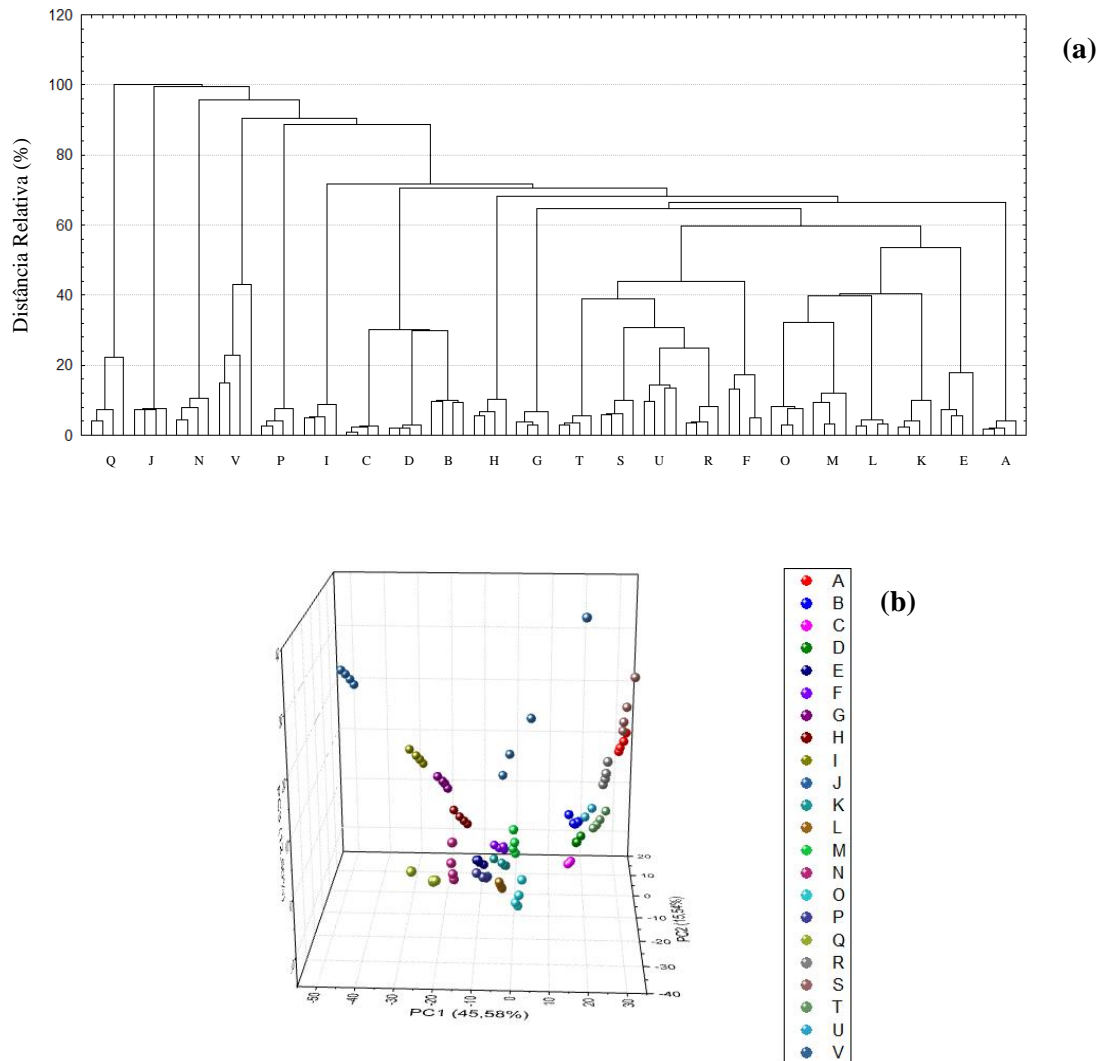


Figura 31: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Skyy®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando a reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre.

Pelos resultados produzidos das amostras com a vodca Smirnoff® sob a normalização de centragem na média nos dados com o uso do microeletrodo de ouro (Figura 32), notou-se uma HCA (Figura 32 a) razoavelmente segregada com a estrutura hierárquica bem definida. Sobre a PCA (Figura 32 b) observou-se poucas interpolações entre diferentes amostras, mas com inúmeras replicatas bem agregadas.

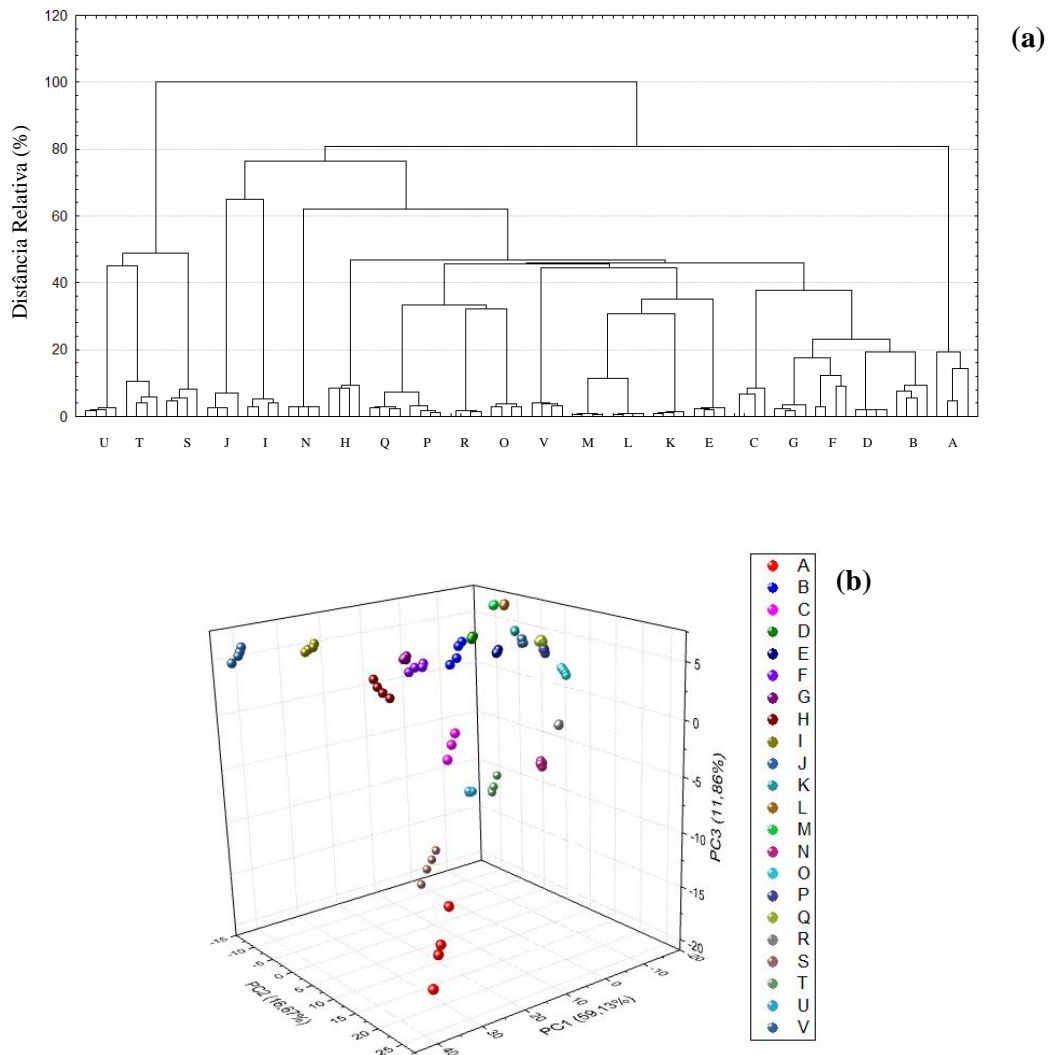


Figura 32: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Smirnoff®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de ouro.

Pelos resultados produzidos das amostras com a vodca Smirnoff® sob a normalização de centragem na média nos dados com o uso do microeletrodo de cobre (Figura 33), observou-se uma HCA (Figura 33 a) com boa segregação de amostras respeitando os agrupamentos por tipo de adulteração (diluição com água, diluição com metanol e diluição com água e metanol) sem qualquer classificação errônea. A PCA (Figura 33 b) apresentou comportamento similar a HCA correspondente, demonstrando as amostras próximas as suas similares, gerando os agrupamentos. Essas análises apresentaram o melhor resultado do estudo, pois ambas expuseram uma boa segregação entre as amostras assim com os agrupamentos.

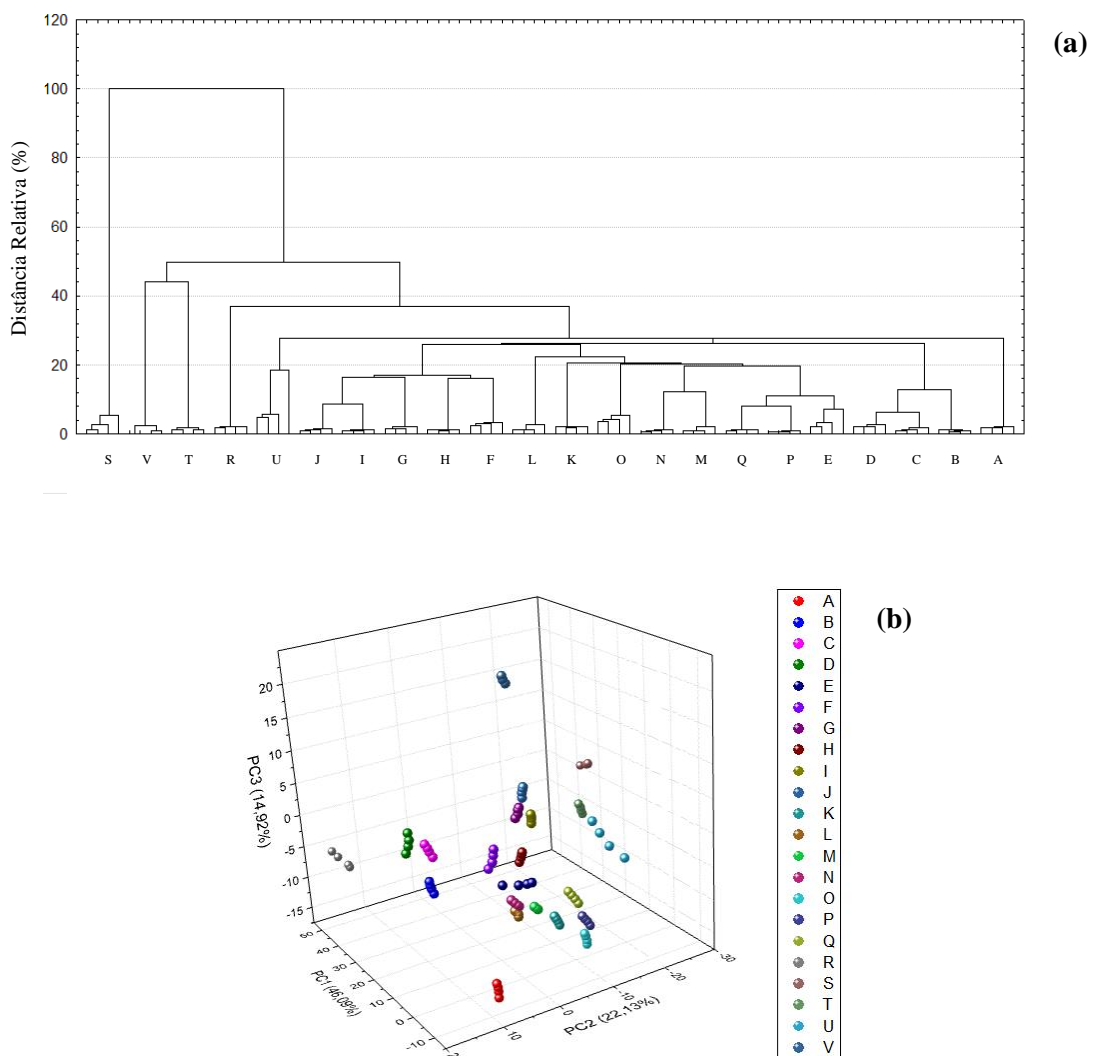


Figura 33: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Smirnoff®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%),** em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%),** em diluição de água com 5% de metanol; utilizando o microeletrodo de cobre.

Pelos resultados produzidos das amostras com a vodca Smirnoff® sob a normalização de centragem na média nos dados com a reunião dos registros do microeletrodo de ouro e cobre (Figura 34), observou-se uma HCA (Figura 34 a) com boa segregação e estruturação hierárquica, sem qualquer classificação errônea. E a PCA (Figura 34 b) apresentou péssimo resultado de gráfico com algumas interpolações.

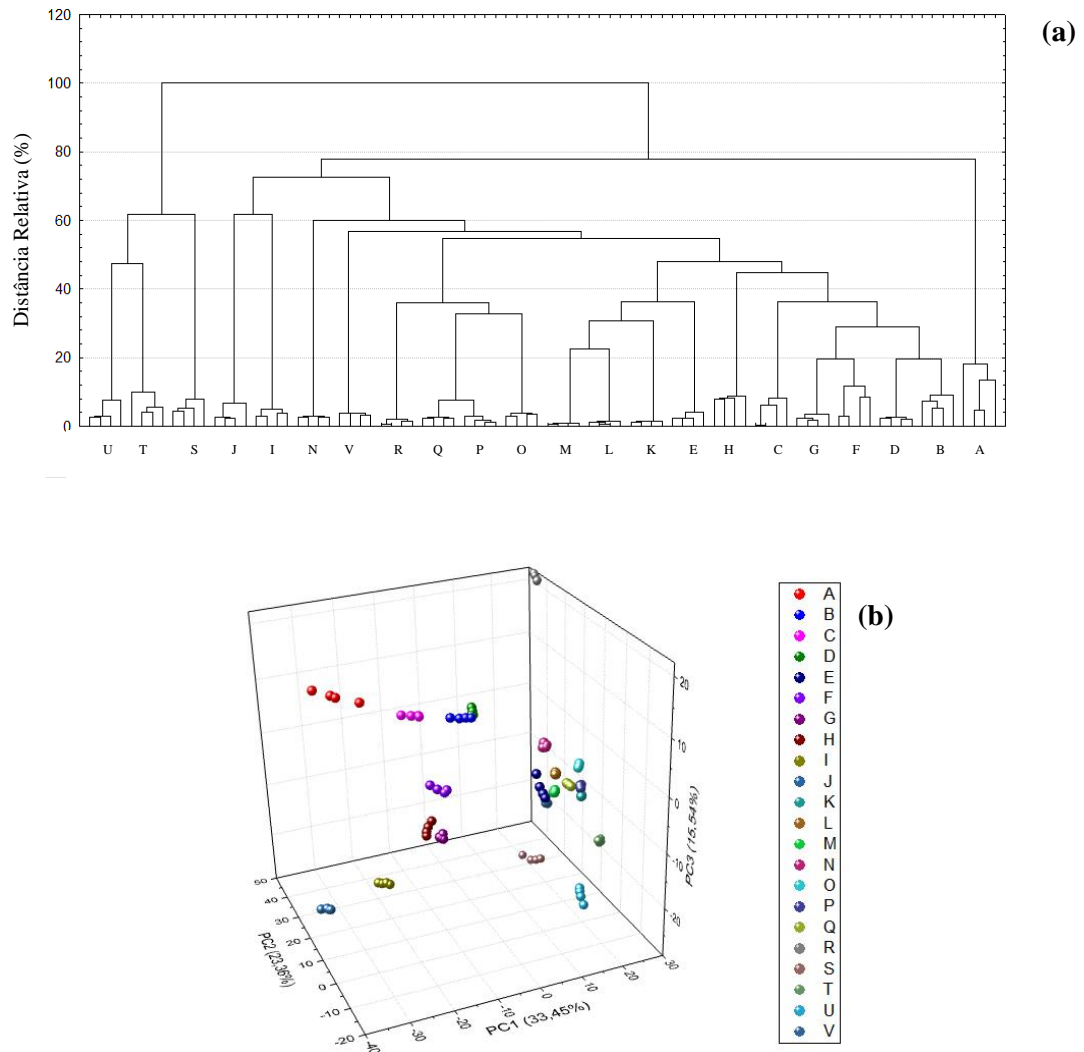


Figura 34: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica das amostras da vodca Smirnoff®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando a reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre.

COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS:

Com a grande quantidade de resultado produzido para análise do estudo quimiométrico, decidiu-se pela construção da Tabela 3, para que os resultados fossem comparados e melhor avaliados. Categorizou-se qualitativamente as PCA's entre "péssimo – razoável – bom – excelente" e as HCA's entre 0 e 100% de inadequação, levando em consideração o agrupamento correto das amostras. Por exemplo, caso tenha uma amostra classificada em um grupo diferente do que deveria em um universo de 100 amostras, a inadequação seria de 1%.

Com as PCA's de melhor resultado (destacadas na Tabela 3), avaliou-se melhor separadamente, focando os agrupamentos das amostras (Figuras 15 a 20).

Tabela 3: Análise final dos resultados das PCA's e HCA's.

VODCA RÚSSIAN RYE®						
SEM PRÉ-PROCESSAMENTO		NORMALIZAÇÃO DE 0 A 1		CENTRAGEM NA MÉDIA		
PCA	HCA	PCA	HCA	PCA	HCA	
MICRO Au	razoável	0%	péssimo	7%	péssimo	3%
MICRO Cu	péssimo	0%	razoável	0%	bom	0%
MICRO Au + MICRO Cu	péssimo	0%	bom	0%	razoável	1%

VODCA SKYY®						
SEM PRÉ-PROCESSAMENTO		NORMALIZAÇÃO DE 0 A 1		CENTRAGEM NA MÉDIA		
PCA	HCA	PCA	HCA	PCA	HCA	
MICRO Au	razoável	2%	péssimo	2%	razoável	0%
MICRO Cu	razoável	0%	péssimo	0%	péssimo	0%
MICRO Au + MICRO Cu	razoável	0%	péssimo	0%	péssimo	0%

VODCA SMIRNOFF®						
SEM PRÉ-PROCESSAMENTO		NORMALIZAÇÃO DE 0 A 1		CENTRAGEM NA MÉDIA		
PCA	HCA	PCA	HCA	PCA	HCA	
MICRO Au	razoável	0%	péssimo	0%	razoável	0%
MICRO Cu	péssimo	0%	razoável	0%	bom	0%
MICRO Au + MICRO Cu	péssimo	0%	péssimo	0%	péssimo	0%

Nota: Nível crescente de categorização da PCA: péssimo, razoável, bom e excelente; porcentagem de inadequação da HCA: 0% a 100%.

As PCA's seguintes, ainda que em diferentes ângulos, foram escolhidas devido às separações bem definidas entre as amostras, apresentando as replicatas próximas, sem interferentes entre si.

- Vodca Rússian Rye® / Normalização de 0 a 1 / Combinação dos resultados do microeletrodo de ouro e microeletrodo de cobre:

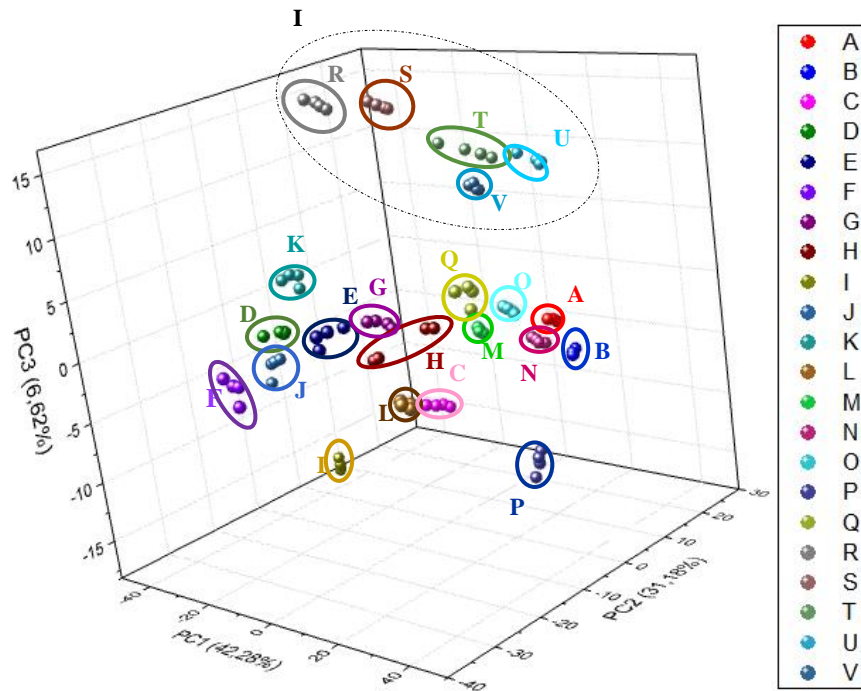


Figura 35: Análise por Componentes Principais – PCA 3D dos resultados da voltametria cíclica com normalização de 0 a 1 das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J (50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; através da reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre.

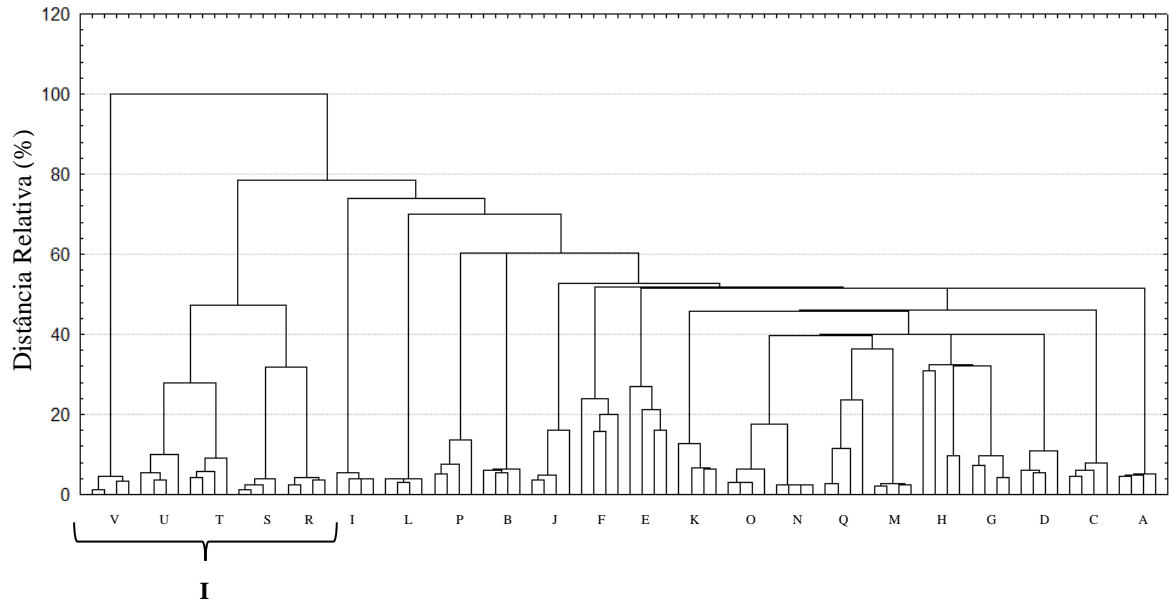


Figura 36: Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA) dos resultados da voltametria cíclica com normalização de 0 a 1 das amostras da vodca Rússian Rye®: A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J (50%) em diluição de água; K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%), em diluição de metanol; R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%), em diluição de água com 5% de metanol; através da reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre.

Na Figura 35 encontra-se a PCA referente aos resultados normalizados de 0 a 1 da corrente da voltametria cíclica das amostras adulteradas da vodca Rússian Rye® (originalmente na Figura 19 b), com o auxílio da reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre. Numa análise inicial observa-se a discriminação entre as amostras, ainda que concentradas numa mesma região do gráfico da PCA. Enquanto as amostras R, S, T, U e V (destacadas pelo círculo pontilhado I), distante das demais, apresentam semelhança possivelmente causada por serem amostras adulteradas com água e metanol. Esse mesmo resultado é encontrado na HCA (Figura 36, originalmente na Figura 19 a), quando se observa que as amostras no círculo pontilhado I possuem similaridade próxima a 50%, de acordo com a distância relativa. Vale ressaltar que existe a discrepância da amostra V, que num outro ângulo na PCA nota-se uma considerável distância entre as amostras R, S, T e U. Essa distância foi encontrada em outras PCA's (Figuras 8, 12, 13, 21, 22, 26 e 28) e suponha-se que esse distanciamento é decorrido da alta diluição da vodca com água e metanol.

- Vodca Rússian Rye® / Centragem na média / Microeletrodo de cobre:

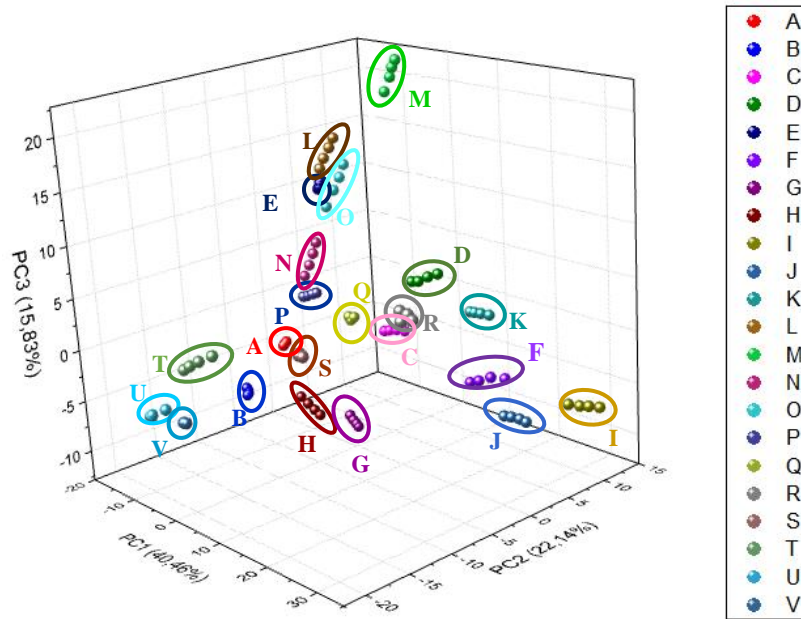


Figura 37: Análise por Componentes Principais – PCA 3D dos resultados da voltametria cíclica com centragem na média das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J (50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando microeletrodo de cobre.

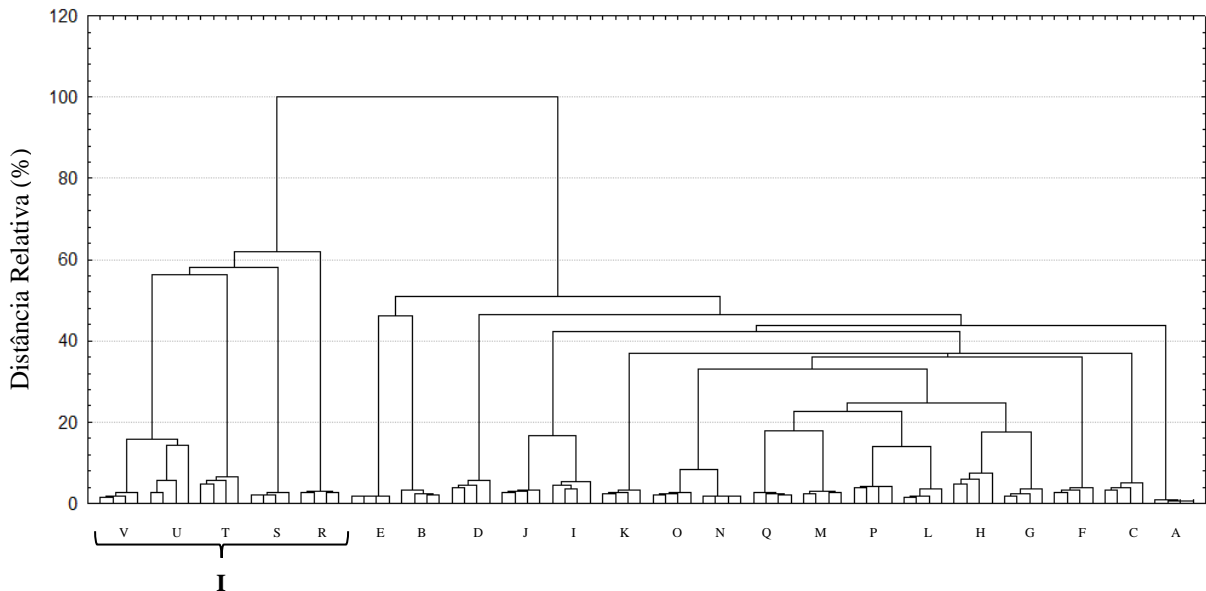


Figura 38: Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA) dos resultados da voltametria cíclica com centragem na média das amostras da vodca Rússian Rye®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J (50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando microeletrodo de cobre.

Na Figura 37 (originalmente na Figura 27 b) encontra-se a PCA referente aos resultados normalizados pela centragem na média da corrente da voltametria cíclica das amostras adulteradas da vodca Smirnoff®, com o auxílio do microeletrodo do cobre. Para essa análise, observa-se uma segregação bem-sucedida, com replicatas precisas e amostras bem espalhadas pelo gráfico. Em contrapartida, não se encontrou um agrupamento de amostras de um mesmo grupo como foi observado na Figura 35, na qual foi observado que as amostras adulteradas com metanol e água ficaram separadas do restante das amostras. Analisando a HCA referente (Figura 38, originalmente na Figura 27 a), confirma-se a alta similaridade nas replicatas pela baixa distância relativa, e nessa análise, a separação do grupo das amostras adulteradas com água e metanol (amostras R, S, T, U e V) também foi observada, valendo ser destacado na figura (grupo I).

- Vodca Smirnoff® / Centragem na média / Microeletrodo de cobre:

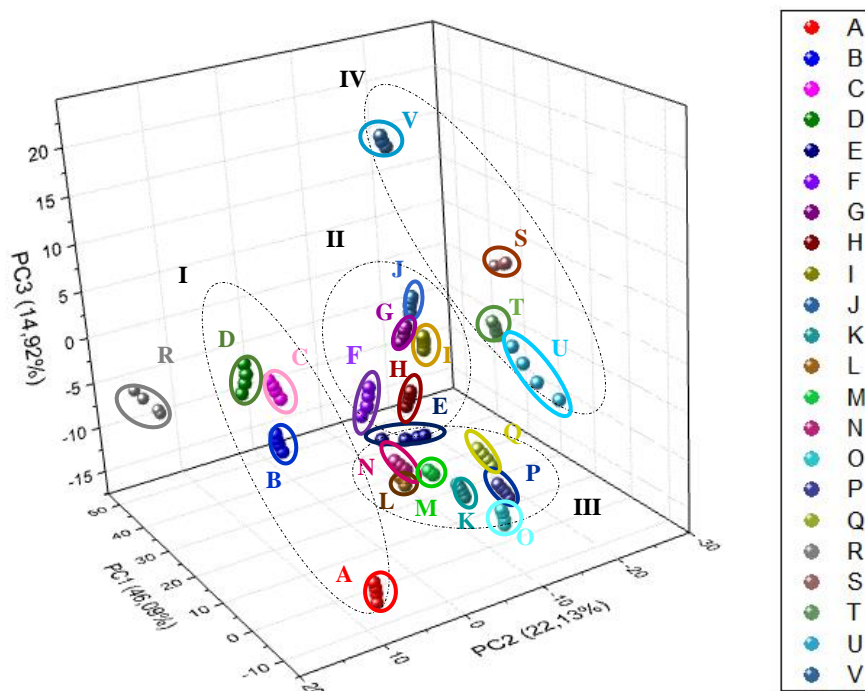


Figura 39: Análise por Componentes Principais – PCA 3D dos resultados da voltametria cíclica com centragem na média das amostras da vodca Smirnoff®: **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J (50%)** em diluição de água; **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol; **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol; utilizando microeletrodo de cobre.

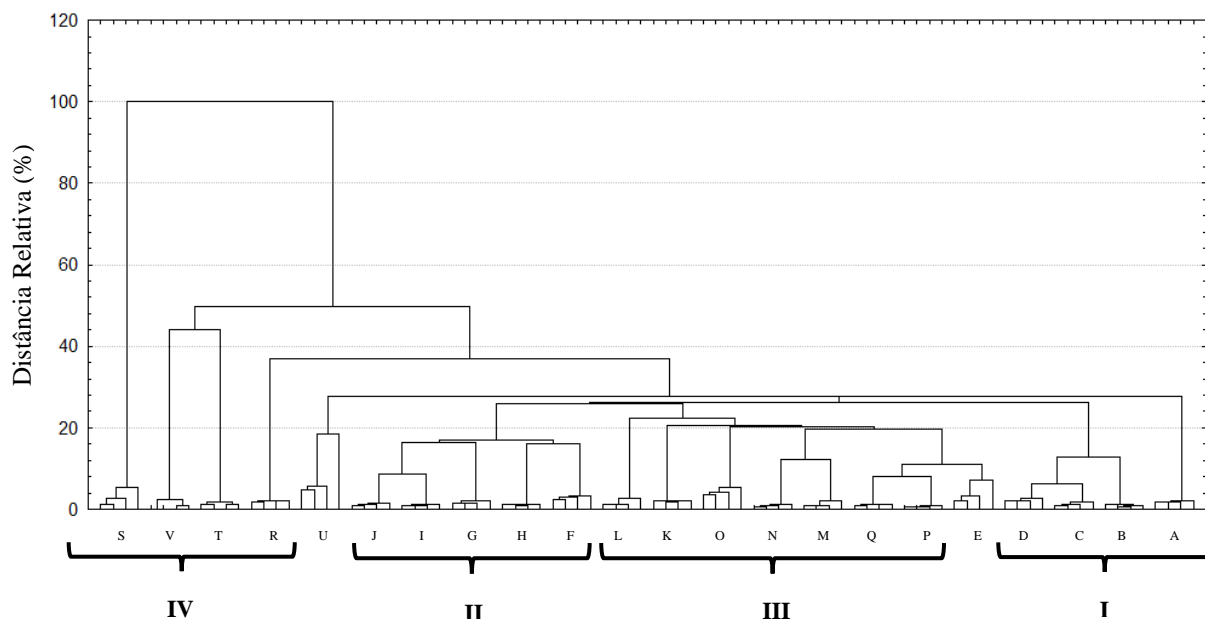


Figura 40: Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA) dos resultados da voltametria cíclica com centragem na média das amostras da vodca Smirnoff®: A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J (50%) em diluição de água; K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%), em diluição de metanol; R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%), em diluição de água com 5% de metanol; utilizando microeletrodo de cobre.

Na Figura 39 (originalmente na Figura 33 b) encontra-se a PCA referente aos resultados normalizados pela centragem na média da corrente da voltametria cíclica das amostras adulteradas da vodca Smirnoff® com o auxílio do microeletrodo de cobre. Vale o estudo dessa análise por apresentar as amostras bem compactadas e com a formação de alguns agrupamentos importantes de serem mencionados. As amostras A, B, C e D (círculo pontilhado I) e E, F, G, H, I e J (círculo pontilhado II) estão segregadas entre si, possivelmente pela baixa diluição de água do primeiro grupo em relação ao segundo. As amostras K, L, M, N, O, P e Q (círculo pontilhado III), que correspondem as amostras com diluição de metanol, agruparam-se na parte inferior da PCA e por fim, as amostras S, T, U e V (círculo pontilhado IV) estão reunidas na parte superior da PCA, por terem na composição diluição de água e metanol. Ainda que a amostra R, constituída por diluição de água e metanol, esteja destacada dos demais grupos, o resultado dessa PCA é bem contundente e mostra os agrupamentos bem definidos.

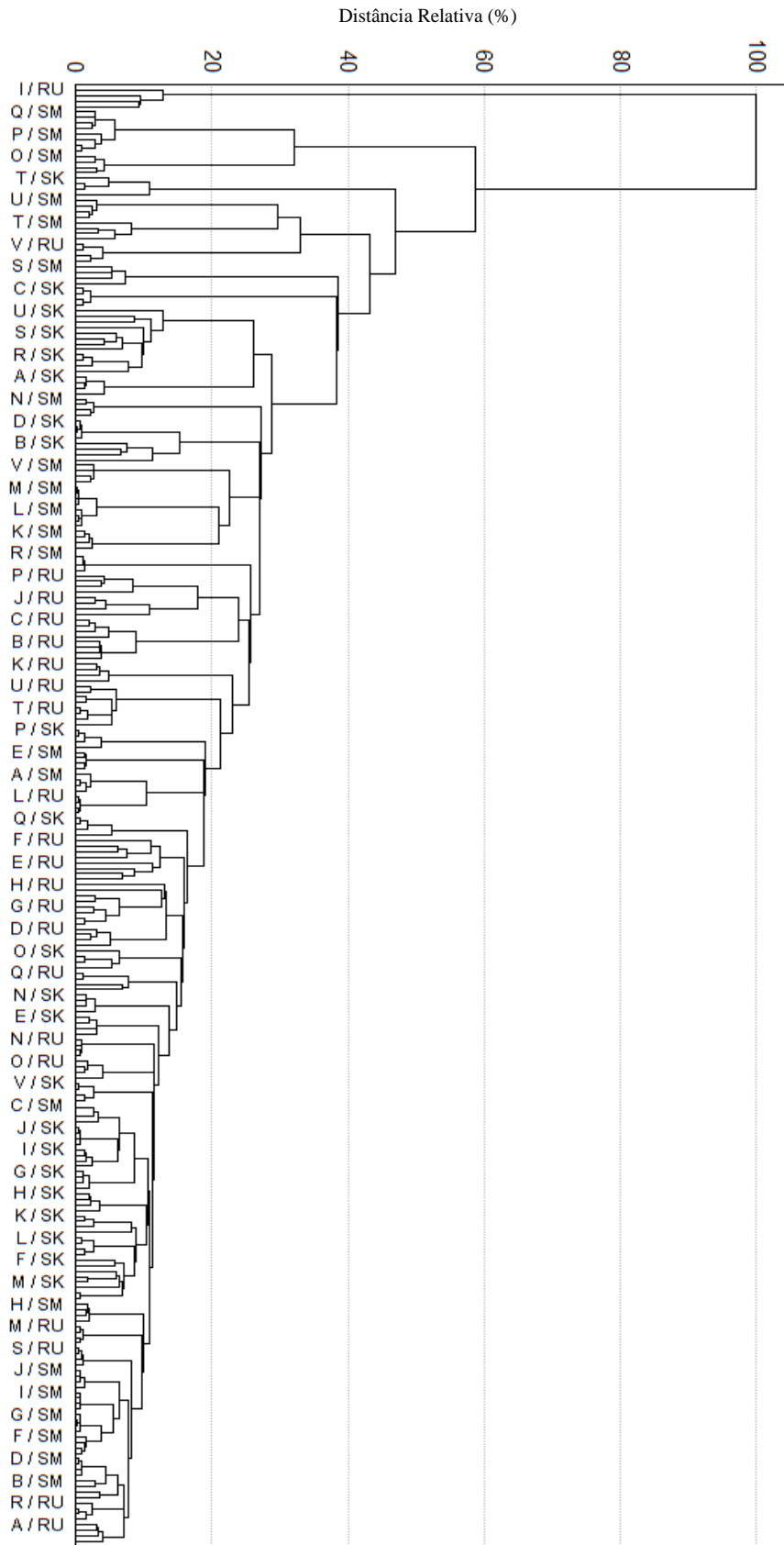
A HCA desse estudo (Figura 40, originalmente na Figura 33 a) adicionou informações ainda mais relevantes. A amostra E, que aparentemente se encontrava no círculo pontilhado II, possui mais similaridade com as amostras do círculo pontilhado III. Possivelmente, a amostra E está numa disposição na PCA que a angulação não favoreceu. A amostra U também deve ser destacada pelo mesmo motivo, saindo assim do grupo de amostras do círculo pontilhado IV

pela provável disposição na PCA. A amostra S apresenta alta singularidade em relação as outras amostras da análise e mesmo resultado aparece na HCA da Figura 24.

Diante das análises feitas e com ajuda da Tabela 3, observou-se que a melhor discriminação e agrupamento das amostras foram alcançados mais facilmente com o uso do microeletrodo de cobre, através da centragem na média sobre os resultados da corrente gerada pelas amostras adulteradas de vodca.

Outro dado importante na pesquisa é que inserir mais informações cria-se um modelo de agrupamento igual ou melhor das amostras, ou seja, a combinação dos resultados dos microeletrodos de ouro e cobre melhora os agrupamentos, mesmo assim na maioria dos casos não existiu melhora significativa, o que não justificaria o uso de dois microeletrodos.

Por fim, todos os dados de todas as vodcas foram analisados em conjunto, como é mostrado nas Figuras 41 a 49. Nas Figuras 41, 42 e 43 se expõe os resultados das três vodcas reunidas (sendo RU a vodca Rússian Rye®, SK a vodca Skyy® e SM a vodca Smirnoff®) sem pré-processamento de normalização entre HCA's (a) e PCA's (b) dos resultados dos microeletrodos de ouro (Figura 41), microeletrodos de cobre (Figura 42) e na combinação dos resultados dos microeletrodos de ouro e cobre (Figura 43).



(a)

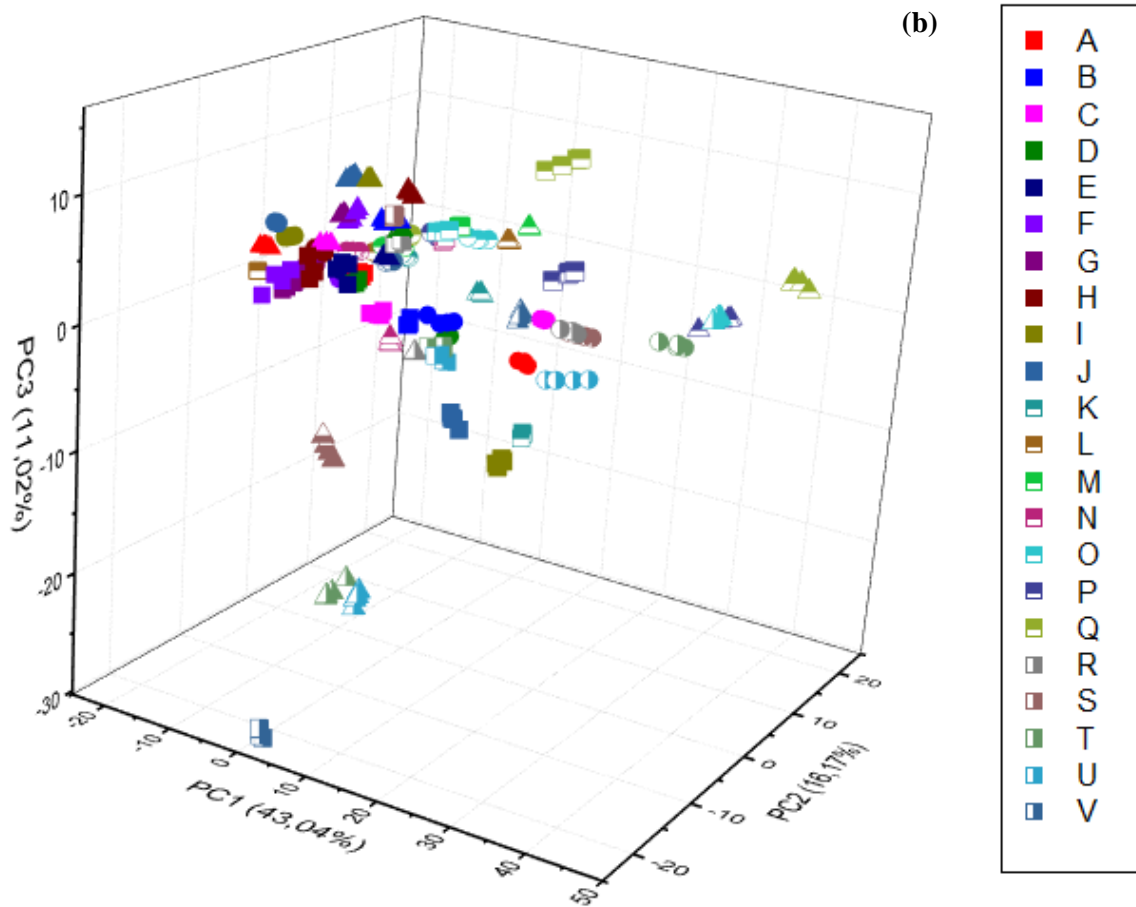
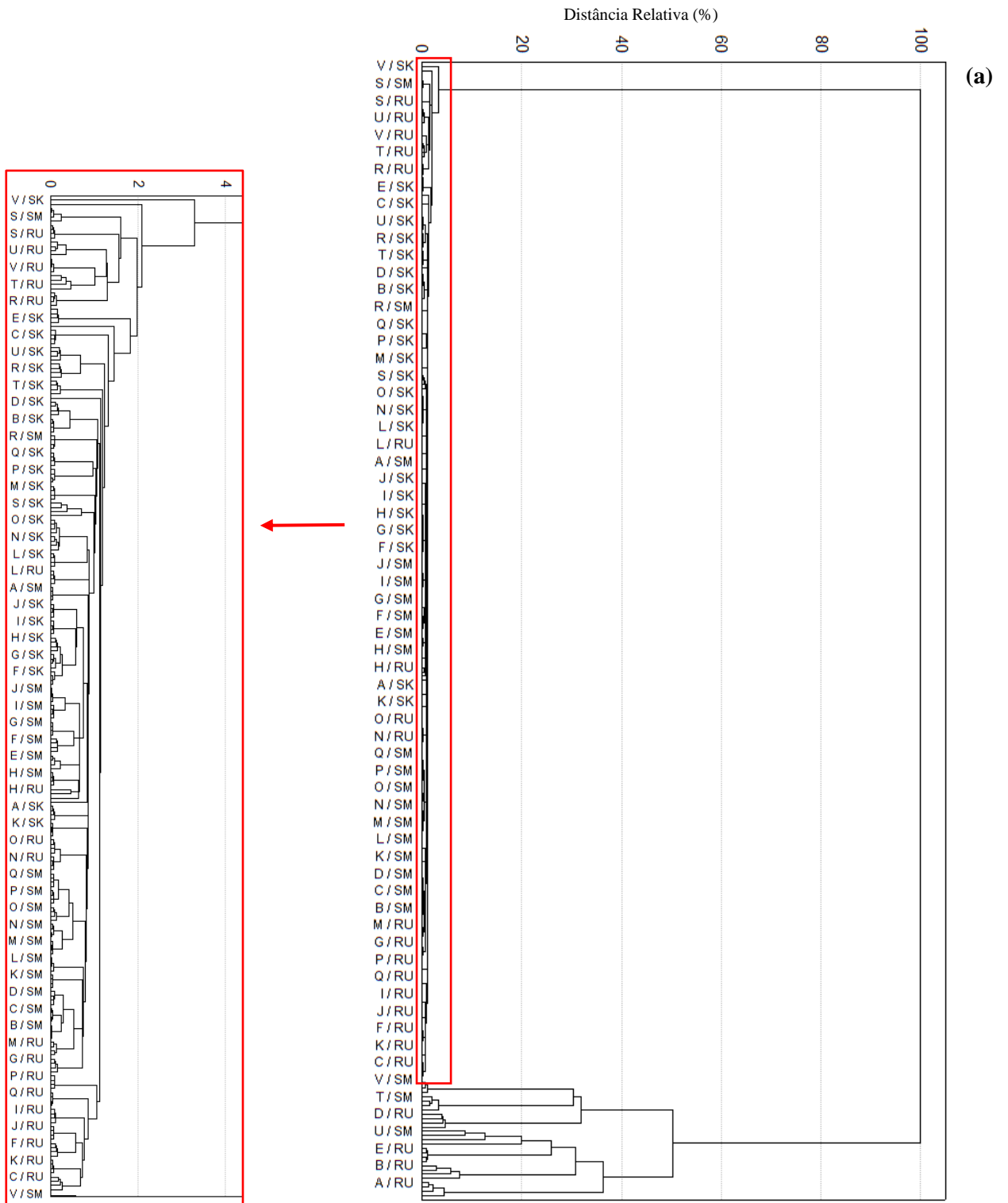


Figura 41: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica com os resultados da corrente sem pré-processamento das amostras das vodcas Rússian Rye® (quadrado), Skyy® (círculo) e Smirnoff® (triângulo): **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água (símbolo cheio); **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol (símbolo metade de cima cheio); **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol (símbolo metade da direita cheio); utilizando o microeletrodo de ouro.



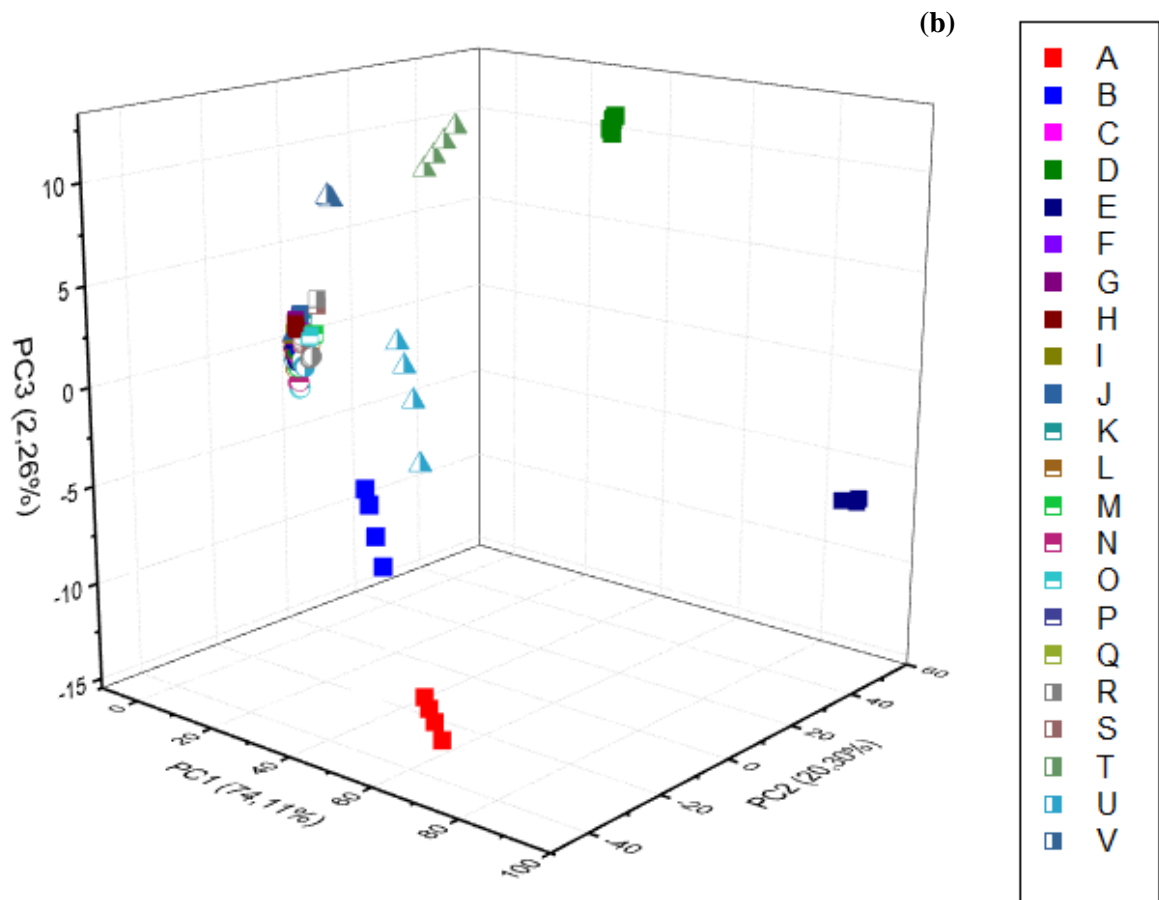
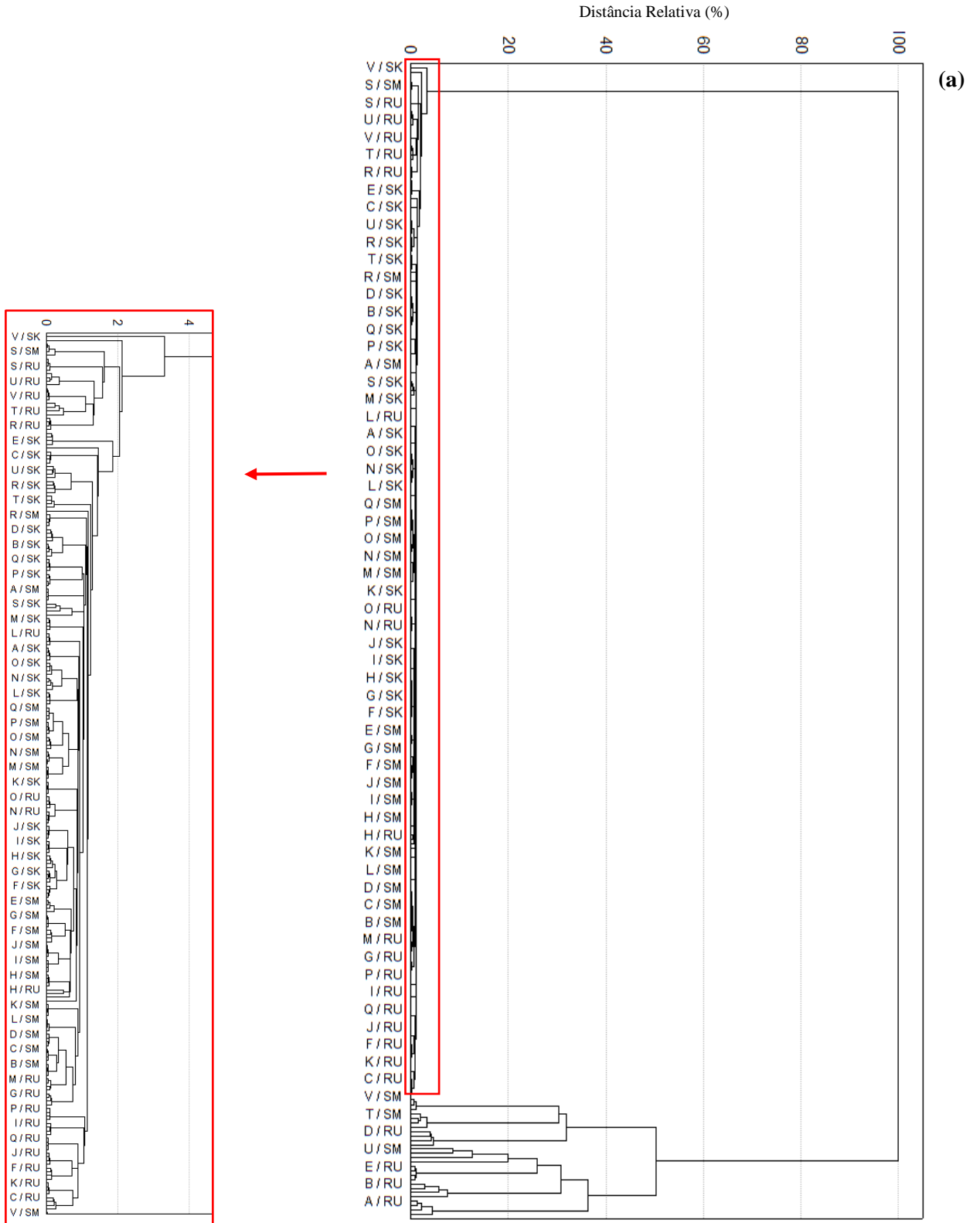


Figura 42: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica com os resultados da corrente sem pré-processamento das amostras das vodcas Rússian Rye® (quadrado), Skyy® (círculo) e Smirnoff® (triângulo): **A (5%)**, **B (10%)**, **C (15%)**, **D (20%)**, **E (25%)**, **F (30%)**, **G (35%)**, **H (40%)**, **I (45%)**, **J(50%)** em diluição de água (símbolo cheio); **K (1%)**, **L (3%)**, **M (5%)**, **N (7%)**, **O (9%)**, **P (11%)**, **Q (13%)**, em diluição de metanol (símbolo metade de cima cheio); **R (5%)**, **S (10%)**, **T (15%)**, **U (20%)**, **V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol (símbolo metade da direita cheio); utilizando o microeletrodo de cobre.



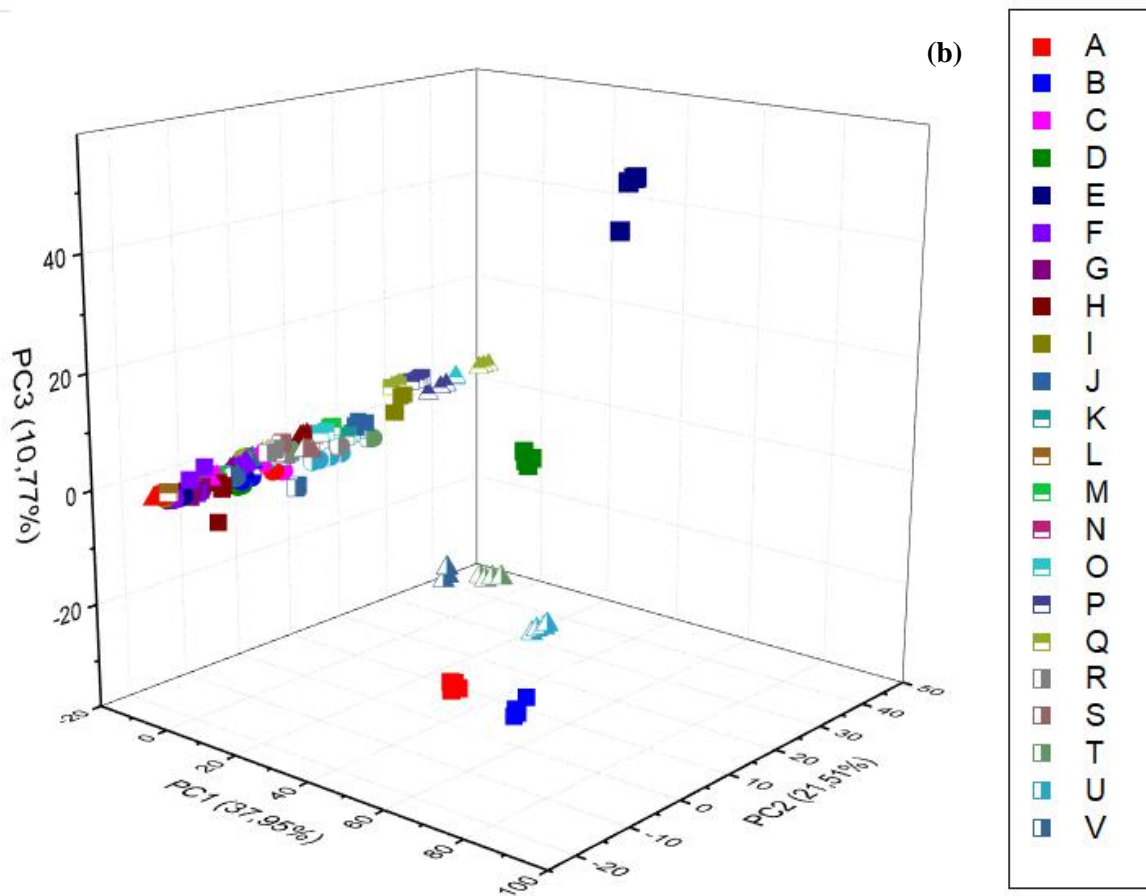
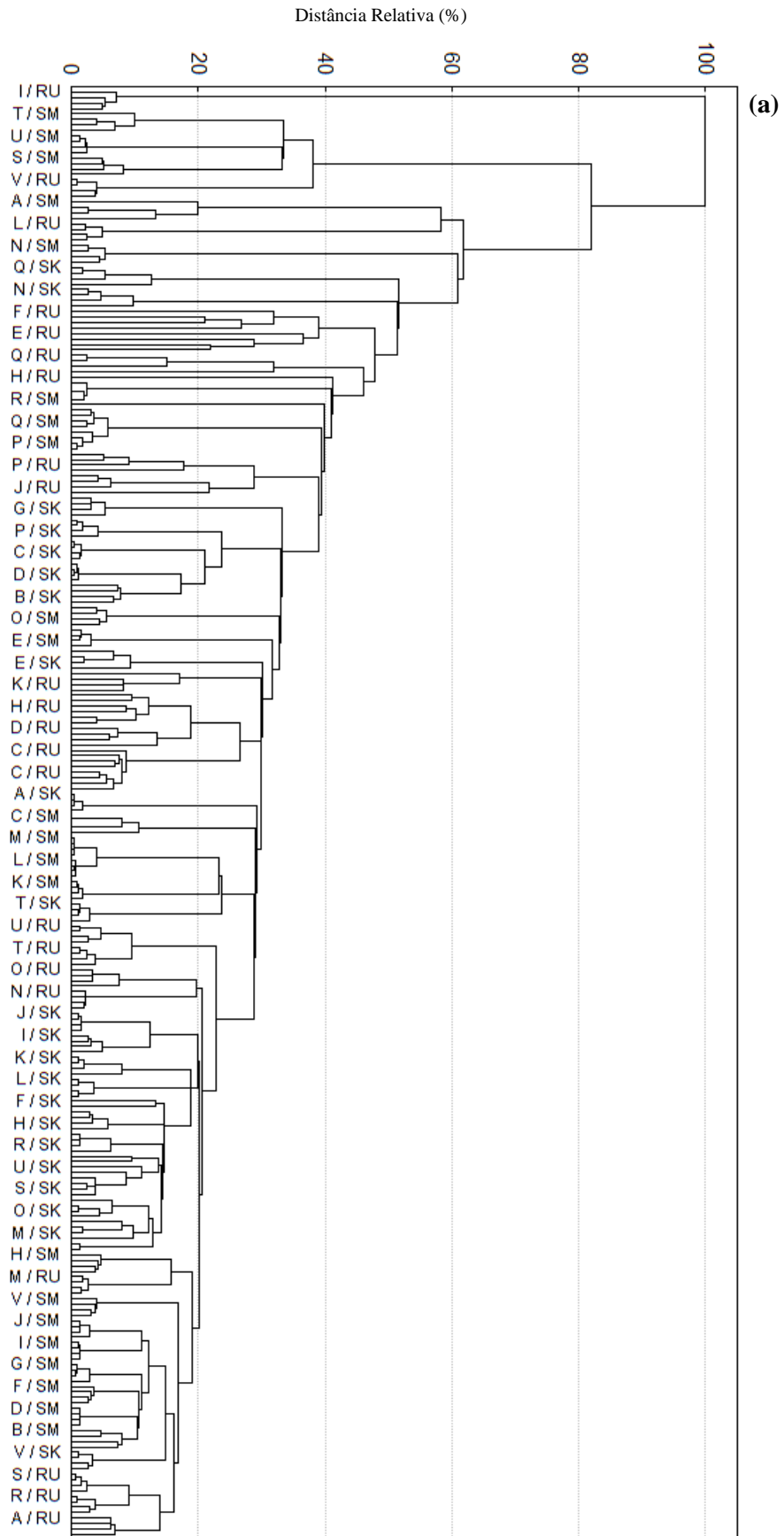


Figura 43: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica com os resultados da corrente sem pré-processamento das amostras das vodcas Rússian Rye® (quadrado), Skyy® (círculo) e Smirnoff® (triângulo): **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água (símbolo cheio); **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol (símbolo metade de cima cheio); **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol (símbolo metade da direita cheio); utilizando a reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre.

Como pode ser visto nas PCA's das figuras 41, 42 e 43, não é possível observar nenhum padrão de separação entre as amostras. O melhor resultado foi obtido com o eletrodo de ouro (Figura 41), onde algum tipo de separação foi observado por tipo de vodca e não por tipo de adulteração. Em relação às HCA's, nenhum agrupamento entre vodcas ou adulterações foi observado, mas no microeletrodo de ouro (Figura 41) e na combinação dos resultados dos microeletrodos de ouro e cobre (Figura 43), observou-se pequenos agrupamentos (média de 5 amostras) da mesma vodca, e no microeletrodo de cobre (Figura 42) encontrou-se agrupamentos maiores entre as amostras de uma mesma vodca (média de 6 amostras) dando destaque aos agrupamentos que possuem metanol como adulterante das vodcas Smirnoff® e

Rússian Rye®. Por outro lado, nenhuma amostra da mesma vodca com a mesma adulteração foi classificada erroneamente.

Nas Figuras 44, 45 e 46, se expõe os resultados das três vodcas reunidas (sendo RU a vodca Rússian Rye®, SK a vodca Skyy® e SM a vodca Smirnoff®) na normalização de 0 a 1 entre HCA's (a) e PCA's (b) dos resultados dos microeletrodos de ouro (Figura 44), microeletrodos de cobre (Figura 45) e na combinação dos resultados dos microeletrodos de ouro e cobre (Figura 46).



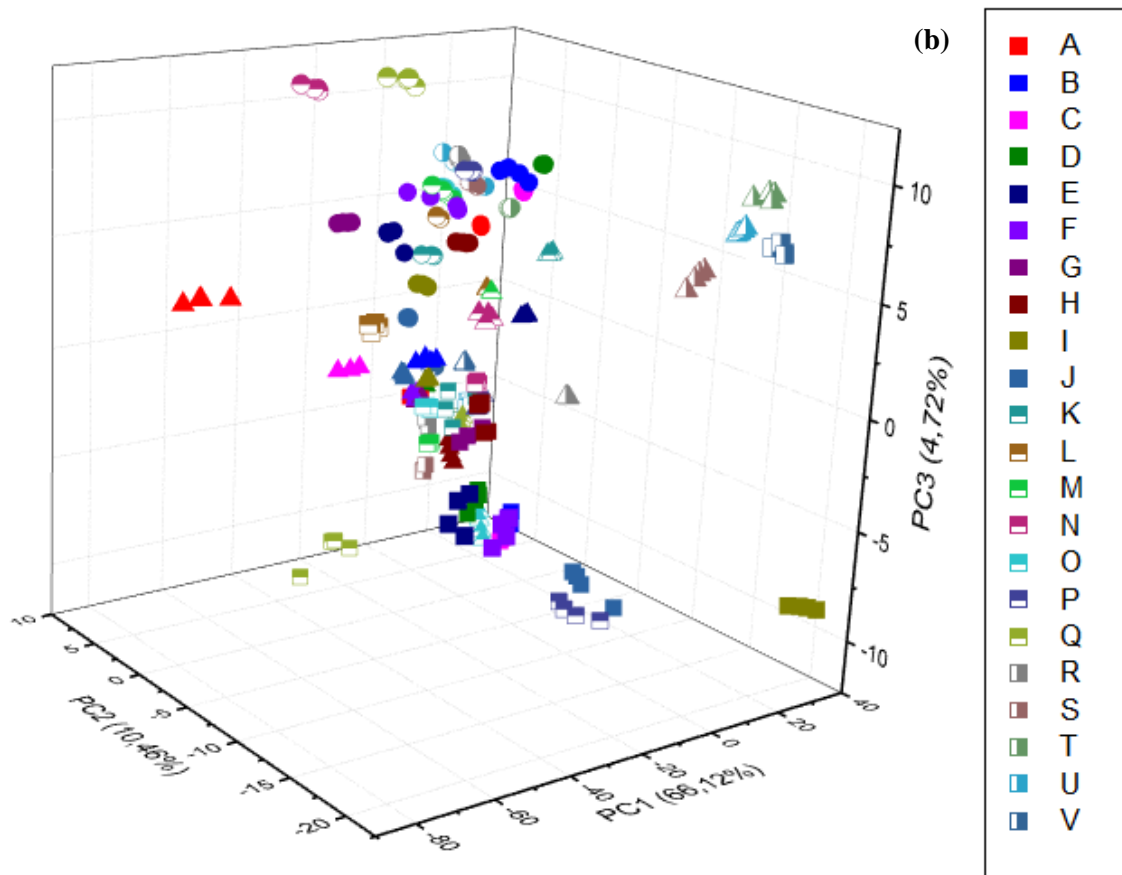
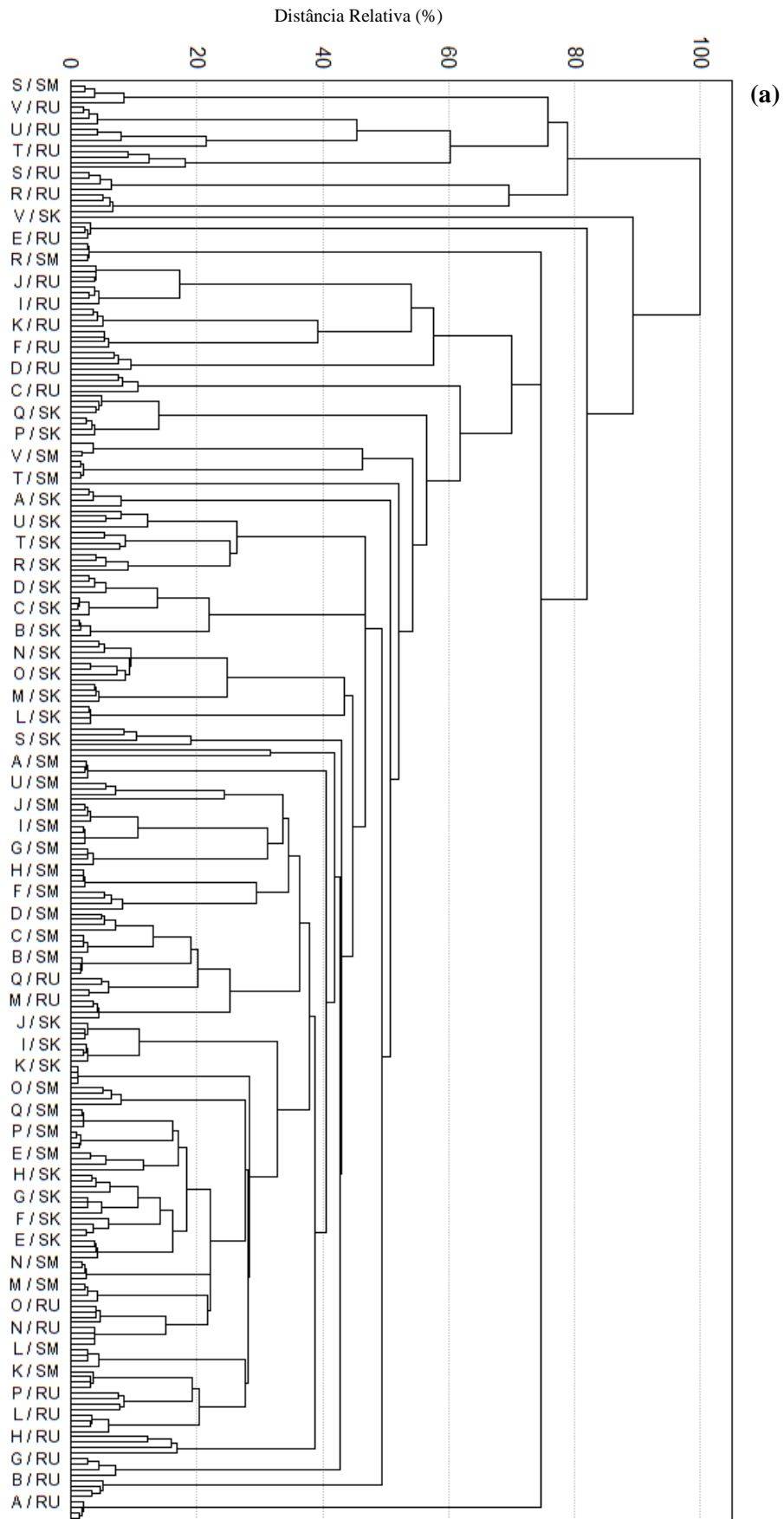


Figura 44: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica com os resultados da corrente sob normalização de 0 a 1 das amostras das vodcas Rússian Rye® (quadrado), Sky® (círculo) e Smirnoff® (triângulo): **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J (50%)** em diluição de água (símbolo cheio); **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol (símbolo metade de cima cheio); **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol (símbolo metade da direita cheio); utilizando o microeletrodo de ouro.



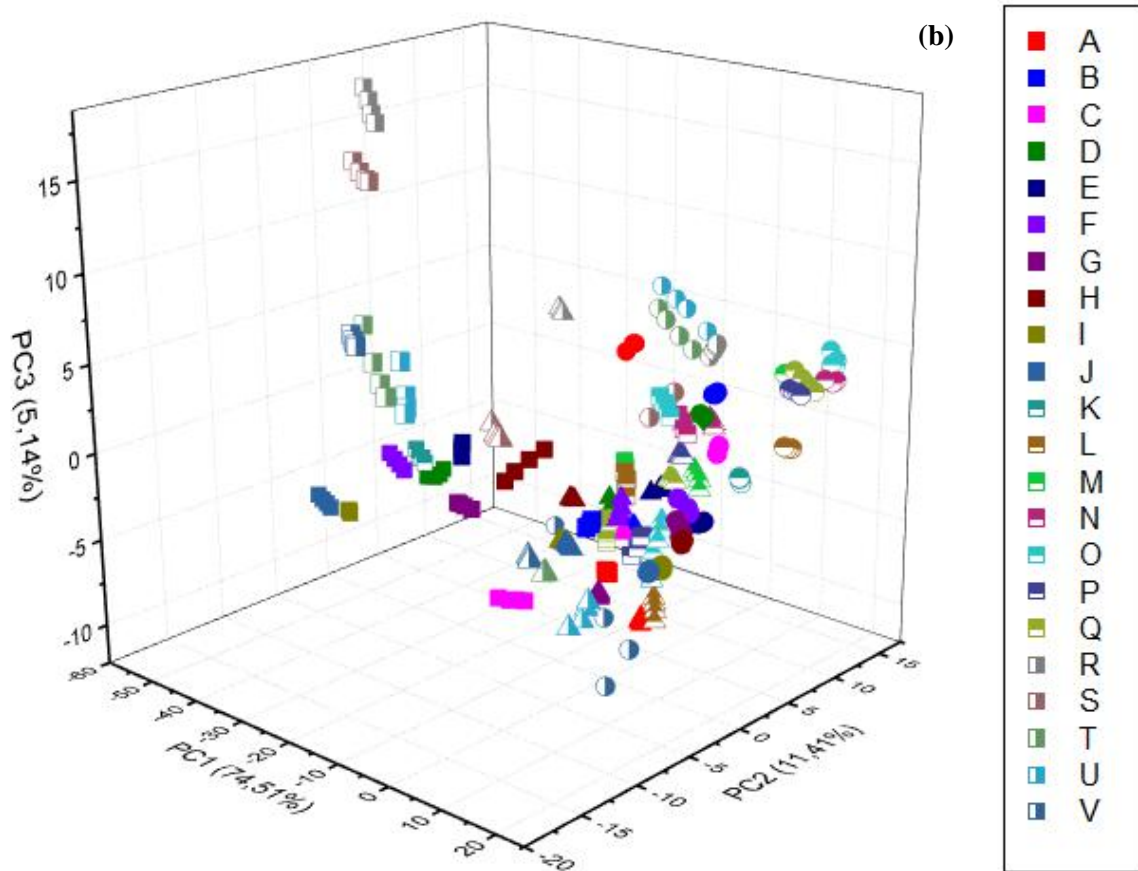
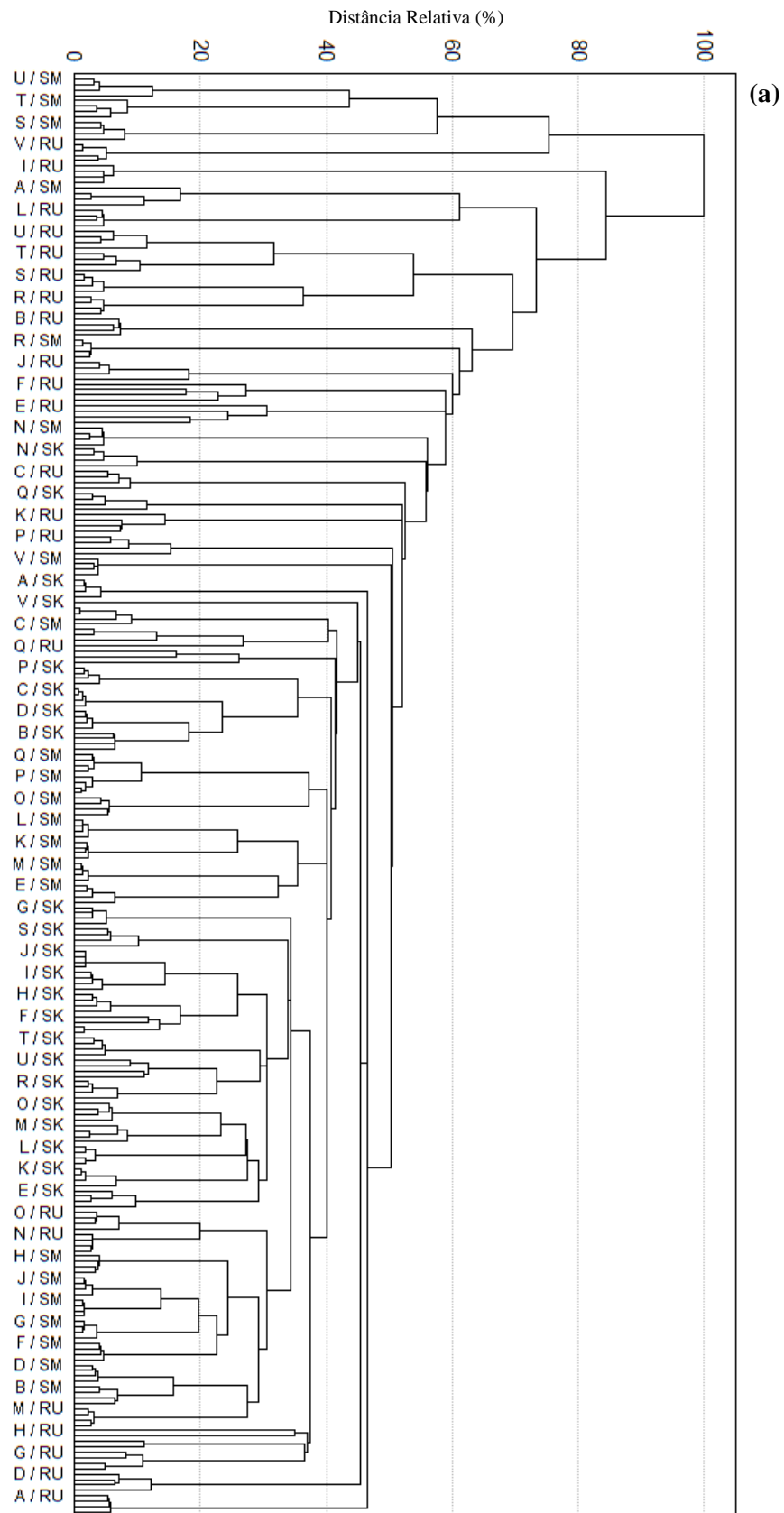


Figura 45: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica com os resultados da corrente sob normalização de 0 a 1 das amostras das vodcas Rússian Rye® (quadrado), Skyy® (círculo) e Smirnoff® (triângulo): **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J (50%)** em diluição de água (símbolo cheio); **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol (símbolo metade de cima cheio); **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol (símbolo metade da direita cheio); utilizando o microeletrodo de cobre..



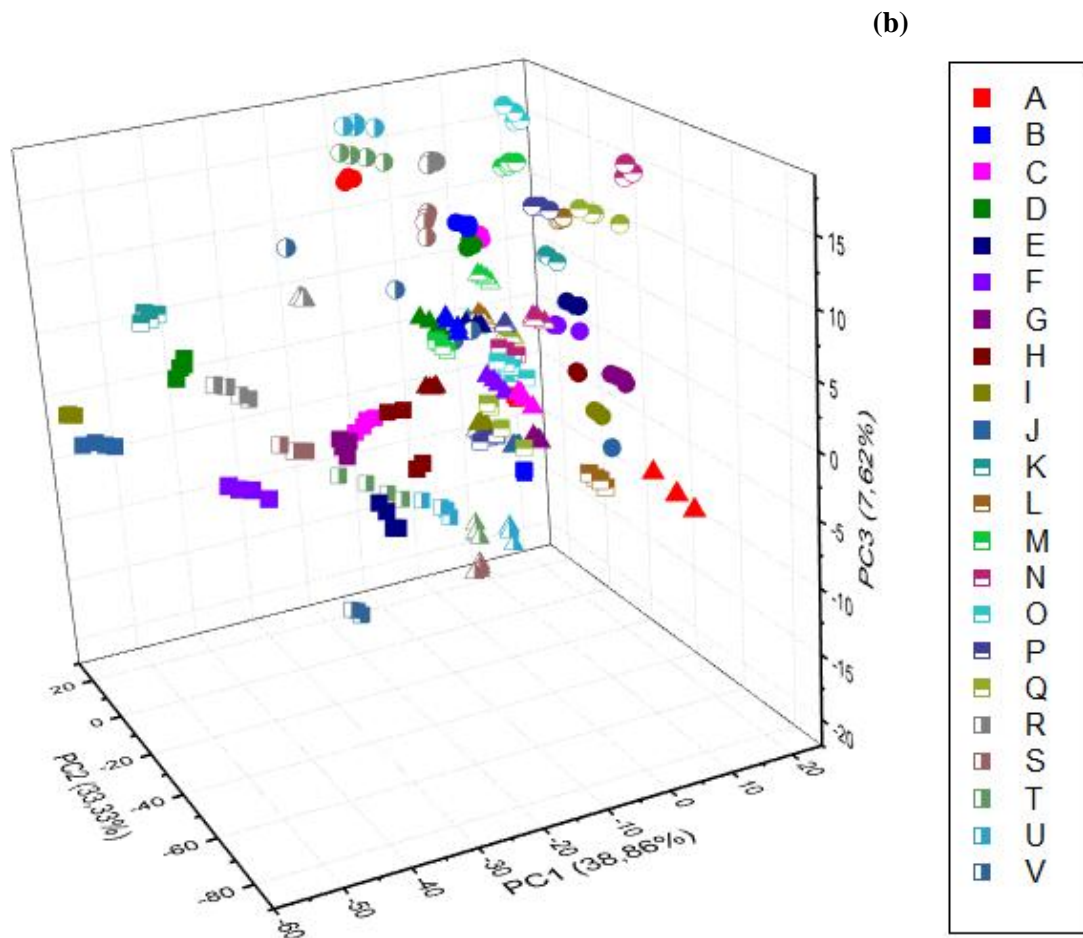
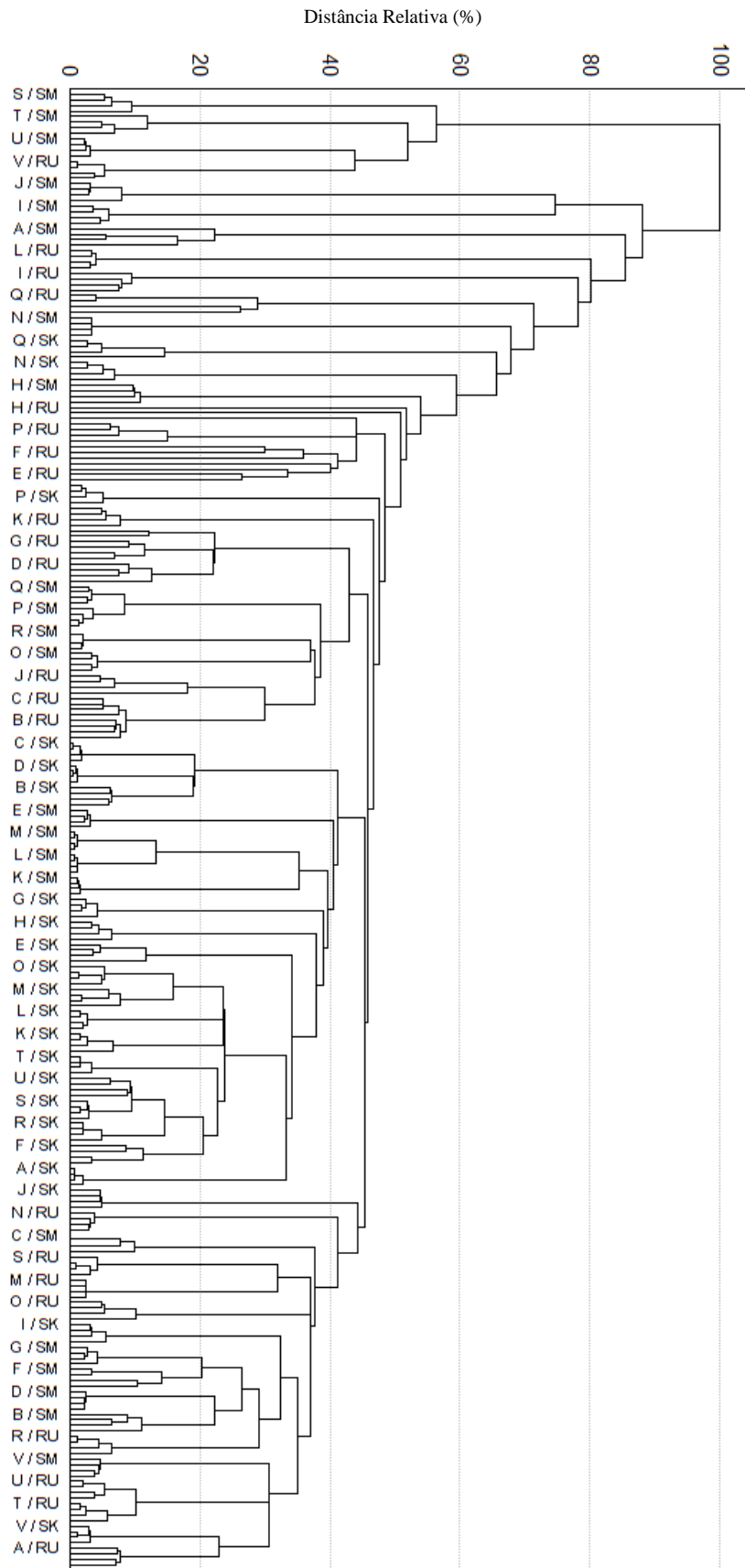


Figura 46: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica com os resultados da corrente sob normalização de 0 a 1 das amostras das vodcas Rússian Rye® (quadrado), Sky® (círculo) e Smirnoff® (triângulo): **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J (50%)** em diluição de água (símbolo cheio); **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol (símbolo metade de cima cheio); **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol (símbolo metade da direita cheio); utilizando a reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre.

As PCA's das Figuras 44, 45 e 46 mostram que ao normalizar o sinal de 0 a 1 consegue-se uma melhor separação das amostras. Com todos os eletrodos, os resultados das amostras de Sky® (círculos) aparecem em sua maioria separados dos restantes. O mesmo ocorre para as amostras de Rússian Rye® para o eletrodo de cobre (Figura 45) e para a junção dos dois eletrodos (Figura 46). Por fim, as amostras adulteradas só com metanol podem ser melhor visualizadas com o eletrodo de ouro (Figura 44), e o mesmo é observado com o eletrodo de cobre (Figura 45) com as adulterações de metanol e água mais metanol. Nas HCA's, nenhum agrupamento entre vodcas ou adulterações foi observado, mas mostram alguns pequenos grupos reunidos da mesma vodca, destacando-se no microeletrodo de ouro (Figura 44) e microeletrodo

de cobre (Figura 45), as amostras adulteradas com água da vodca Smirnoff® e amostras variadas da vodca Skyy®; e na combinação dos resultados dos microeletrodos de ouro e cobre (Figura 46), as amostras com adulteração de água e metanol (amostras A-Q) da vodca Skyy®. E nenhuma amostra da mesma vodca com a mesma adulteração foi classificada erroneamente.

Nas Figuras 47, 48 e 49, se expõe os resultados das três vodcas reunidas (sendo RU a vodca Rússian Rye®, SK a vodca Skyy® e SM a vodca Smirnoff®) na normalização através da centragem na média entre HCA's (a) e PCA's (b) dos resultados dos microeletrodos de ouro (Figura 47), microeletrodos de cobre (Figura 48) e na combinação dos resultados dos microeletrodos de ouro e cobre (Figura 49).



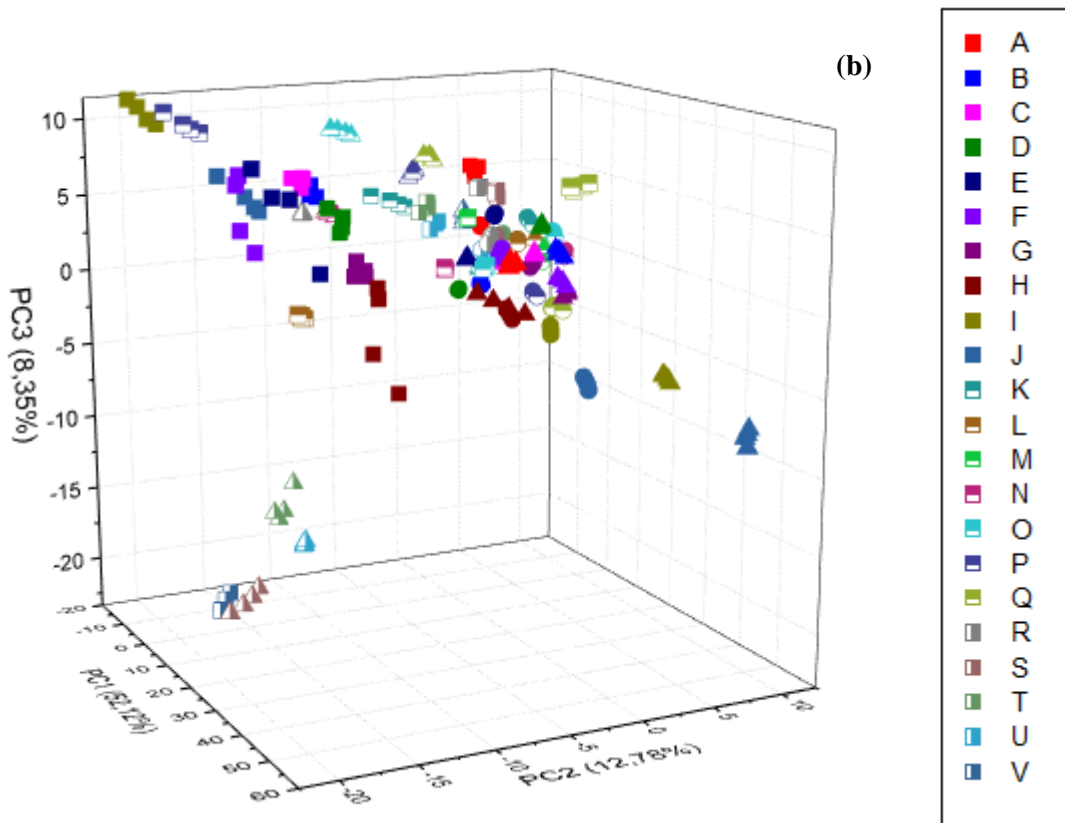
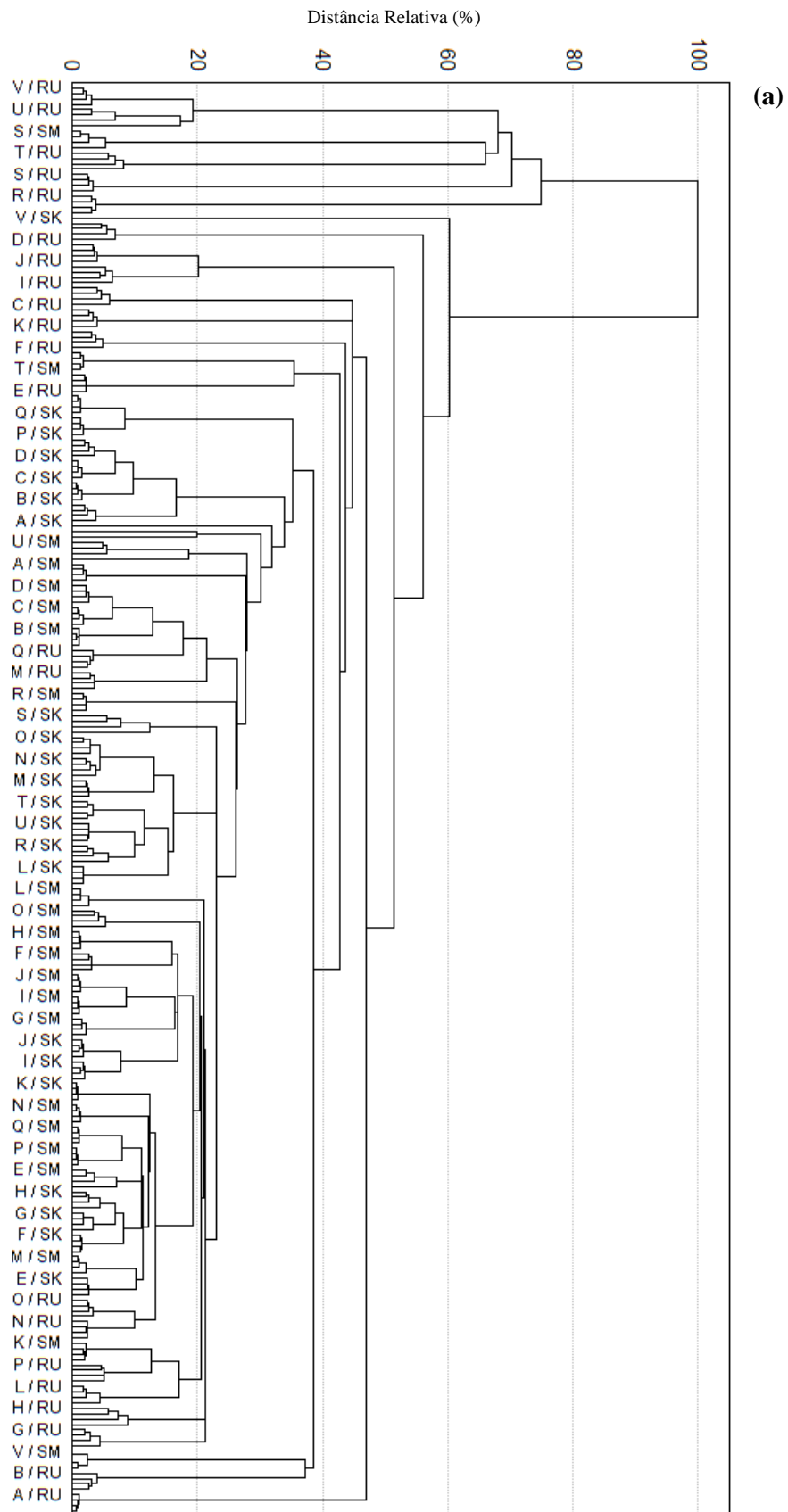


Figura 47: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica com os resultados da corrente sob a centragem na média das amostras das vodcas Rússian Rye® (quadrado), Skyy® (círculo) e Smirnoff® (triângulo): **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água (símbolo cheio); **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol (símbolo metade de cima cheio); **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol (símbolo metade da direita cheio); utilizando o microeletrodo de ouro.



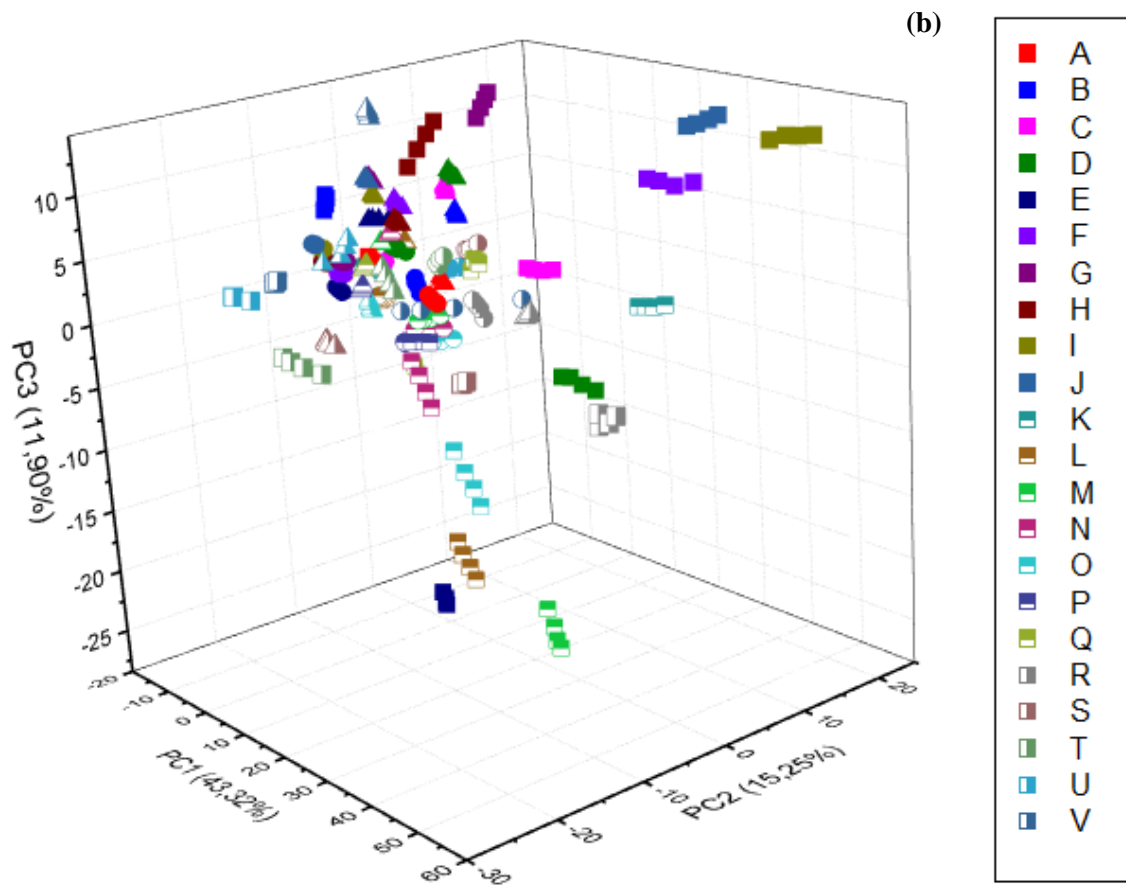
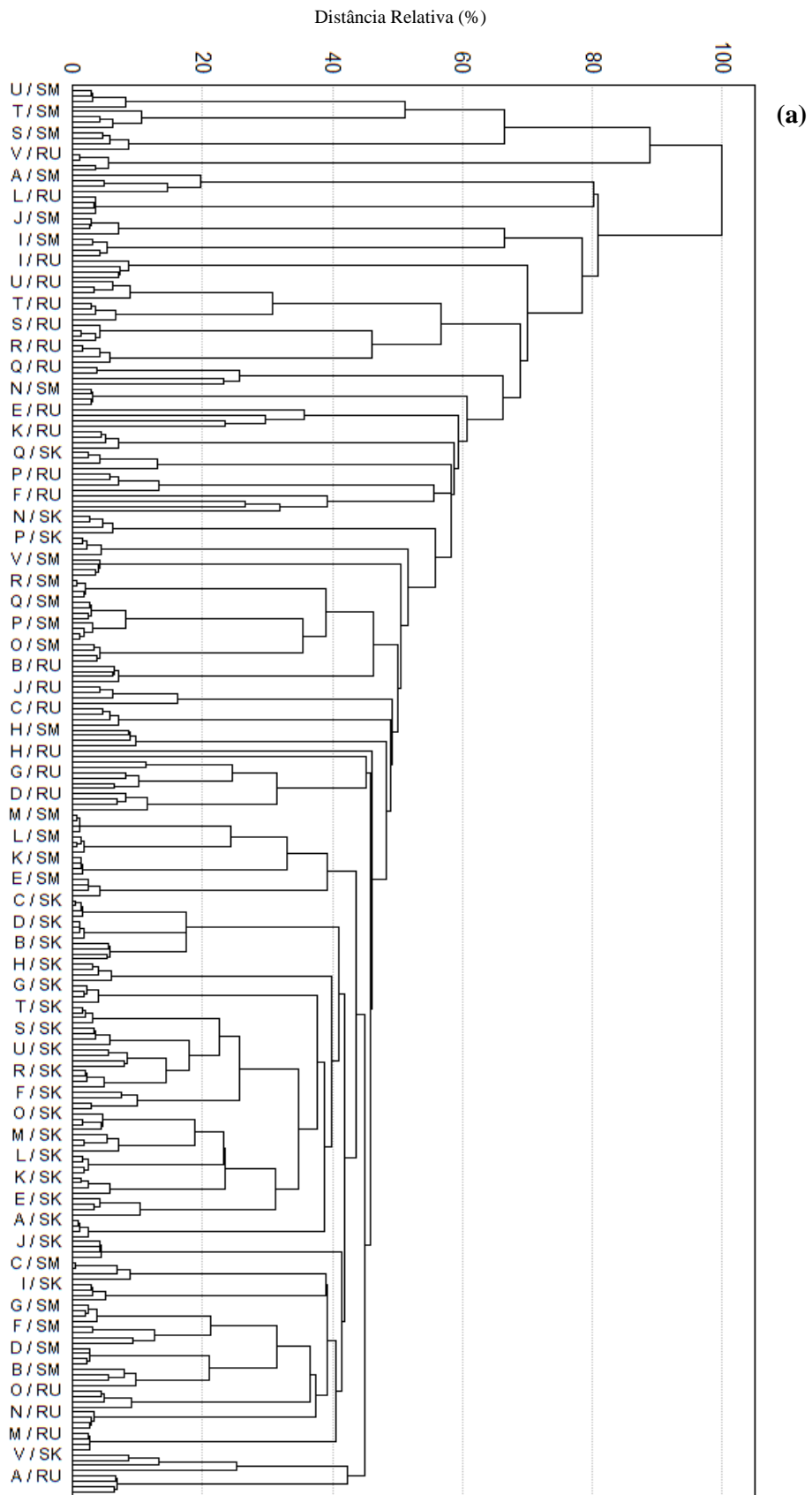


Figura 48: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica com os resultados da corrente sob a centragem na média das amostras das vodcas Rússian Rye® (quadrado), Skyy® (círculo) e Smirnoff® (triângulo): **A (5%)**, **B (10%)**, **C (15%)**, **D (20%)**, **E (25%)**, **F (30%)**, **G (35%)**, **H (40%)**, **I (45%)**, **J(50%)** em diluição de água (símbolo cheio); **K (1%)**, **L (3%)**, **M (5%)**, **N (7%)**, **O (9%)**, **P (11%)**, **Q (13%)**, em diluição de metanol (símbolo metade de cima cheio); **R (5%)**, **S (10%)**, **T (15%)**, **U (20%)**, **V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol (símbolo metade da direita cheio); utilizando o microeletrodo de cobre.



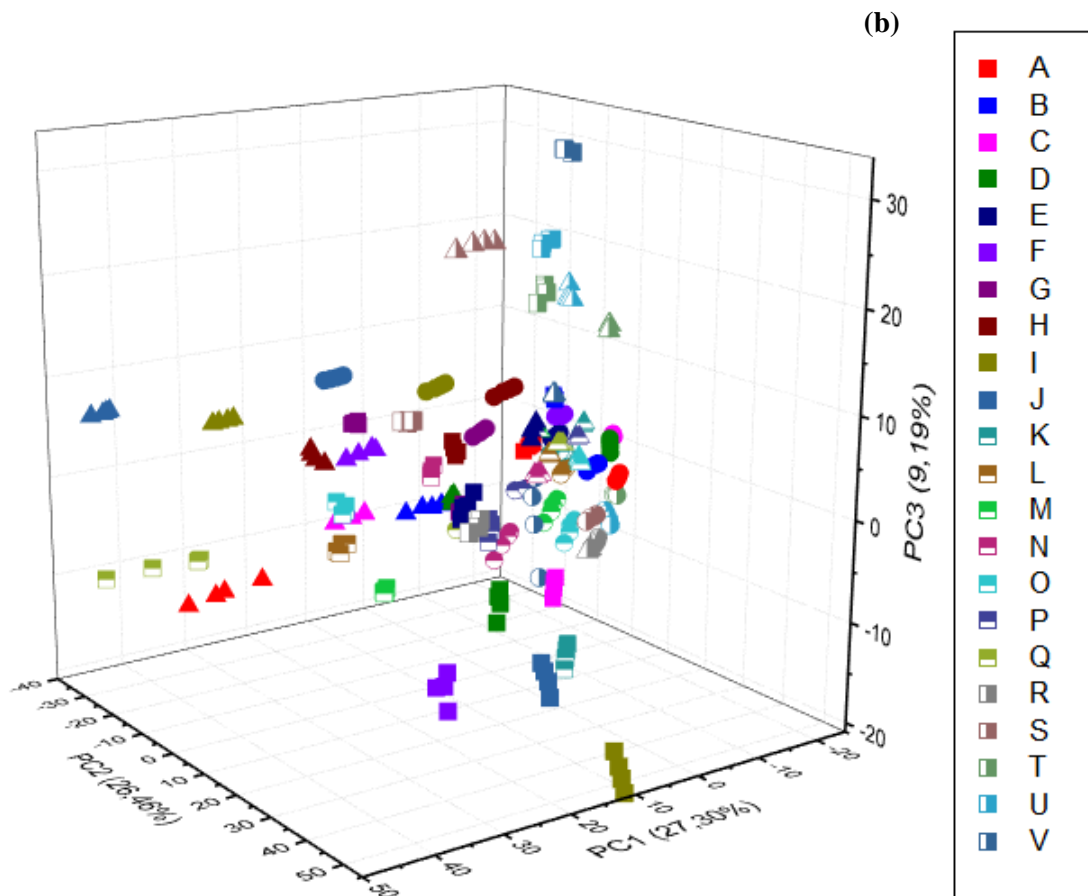


Figura 49: (a) Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – HCA e (b) Análise por Componentes Principais – PCA 3D da voltametria cíclica com os resultados da corrente sob a centragem na média das amostras das vodcas Rússian Rye® (quadrado), Skyy® (círculo) e Smirnoff® (triângulo): **A (5%), B (10%), C (15%), D (20%), E (25%), F (30%), G (35%), H (40%), I (45%), J(50%)** em diluição de água (símbolo cheio); **K (1%), L (3%), M (5%), N (7%), O (9%), P (11%), Q (13%)**, em diluição de metanol (símbolo metade de cima cheio); **R (5%), S (10%), T (15%), U (20%), V (25%)**, em diluição de água com 5% de metanol (símbolo metade da direita cheio); utilizando a reunião dos registros dos microeletrodos de ouro e cobre.

Para a centragem na média, uma melhor separação nas PCA's foi observada para as amostras da vodca Rússian Rye® (quadrado) para os eletrodos de ouro e cobre, enquanto que para a junção dos dois, pode-se destacar a adulteração só com metanol. Nas HCA's, nenhum agrupamento entre vodcas ou adulterações foi observado, mas mostram pequenos grupos da mesma vodca, destacando-se no microeletrodo de ouro (Figura 47) e na combinação de resultados dos microeletrodos de ouro e cobre (Figura 49), um agrupamento de amostras variadas da vodca Skyy®, e nenhuma amostra da mesma vodca com a mesma adulteração foi classificada erroneamente.

Como pode ser visto, nenhuma das situações analisadas permitiu uma clara separação de algum grupo em particular (por vodca ou por adulteração), no entanto ao realizar as normalizações, claramente foi observada uma melhora nas distinções dos grupos, mesmo que não tenham sido perfeitas. Acredita-se que ter triplicado o quantitativo nas análises tenha sido um fator limitante no julgamento das PCA's e HCA's. Para melhorar e complementar esses resultados, acredita-se que análises supervisionadas, como a PLS sejam o caminho, já que modelos poderão ser criados podendo ser possível diferenciar a vodca e/ou a adulteração.

CONCLUSÕES:

Ainda que tenha sido o início na linha de pesquisa sobre adulteração de vodca dentro do nosso grupo do laboratório, os resultados obtidos foram satisfatórios para ajustar o método a ser utilizado nos próximos trabalhos relacionados ao tema. Foi parametrizado que analisando individualmente cada vodca, a centragem na média, como pré-processamento, melhor atendeu a segregação dos grupos analisados (diluição com água, diluição com metanol e diluição com água/metanol) dentro das amostras adulteradas de vodcas e que o microeletrodo de cobre obteve resultado um pouco melhor. Para a análise realizada de todas as amostras juntas, foi apenas possível determinar que o pré-processamento, seja pela normalização de 0 a 1, seja pela centragem na média são fundamentais para uma melhor visualização dos resultados.

RECOMENDAÇÕES/PERSPECTIVAS FUTURAS:

Para prosseguimento do projeto, algumas recomendações podem ser feitas, tais como:

- Inicialmente deve-se aumentar a diversidade de amostras adulteradas para ter maior exatidão e confiabilidade no método voltamétrico.
- Avaliar o método proposto para aplicação com amostras obtidas em operações da Polícia Científica do Estado do Rio de Janeiro (PC/RJ).
- Identificar possíveis marcadores para as amostras reais de vodcas adulteradas, utilizando diversas técnicas eletroanalíticas e análises multivariadas.

A falta mais significativa do trabalho foi a ausência da calibração multivariada PLS. A perspectiva futura é usá-la com o objetivo de determinar quantas componentes seriam necessárias para construção do modelo de análise, afim de testar a aplicabilidade da língua eletrônica desenvolvida em amostras reais.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA:

BBC BRASIL, 2017. Disponível em: <<https://www.bbc.com/portuguese/brasil-39325884>>. Acesso em: 1 Julho 2018.

BRASIL. Leis, Decretos, etc. Decreto no. 2314 de 4 de set de 1997. **Diário Oficial da União**, Brasília, n. 171, 5 de set de 1997. Seção I, p.19556. [Regulamenta a Lei nº. 8918, de 14-07-1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e fiscalização de bebidas].

CHRISTIE, O. H. J. Introduction to multivariate methodology, an alternative way? **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 29, n. 2, p. 177-188, October 1995.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria - Conceitos, Métodos e Aplicações**. Campinas: [s.n.], 2015.

G1, 2007. Disponível em:

<http://g1.globo.com/Noticias/Economia_Negocios/0,MUL6541-9356,00-BRASIL+E+O+SEXTO+MAIOR+CONSUMIDOR+DE+VODCA+DO+MUNDO.html>.

Acesso em: 11 Março 2018.

G1, 2015. Disponível em: <<http://g1.globo.com/espírito-santo/noticia/2015/08/quadrilha-e-presa-por-adulterar-garrafas-de-cerveja-no-es.html>>. Acesso em: 10 Junho 2018.

G1, 2017. Disponível em: <<http://g1.globo.com/hora1/noticia/2017/03/quadrilha-usava-soda-caustica-e-outras-substancias-para-adulterar-leite.html>>. Acesso em: 1 Julho 2018.

NAGATO, Leticia Araújo Farah et al . Monitoramento da autenticidade de amostras de bebidas alcoólicas enviadas ao Instituto Adolfo Lutz em São Paulo. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 21, n. 1, p. 39-42, Jan. 2001 .

OSTAPENKO, Y. N.; BRUSIN, K. M.; ZOBNIN, 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.

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.

SALARO, V., 18 Setembro 2016. Disponível em:

<<http://g1.globo.com/fantastico/noticia/2016/09/operacao-desarma-o-maior-esquema-de-falsificacao-de-bebidas-do-brasil.html>>. Acesso em: 17 Junho 2018.

SALLES, M. O.; PAIXÃO, T. R. "Chapter 7: Application of Pattern Recognition Techniques in the Development of Electronic Tongues". **Advanced Synthetic Materials in Detection Science**, p. 197-224, 2014.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Princípios da Química Analítica. Tradução de Marco Tadeu Grassi. 8. ed. São Paulo: **Cengage Learning**, 2008. 627-629 p.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Princípios de Análise Instrumental. Tradução de Celio Pasquini. 6. ed. Porto Alegre: **Bookman**, 2009. 642 p.

TERRA, 2013. Disponível em: <<https://www.terra.com.br/noticias/brasil/policia/rs-investigacao-aponta-adicao-de-agua-oxigenada-em-nova-fraude-no-leite>>. Acesso em: 10 Junho 2018.

TOKO, K. Multichannel Chemical Sensor with Global Selectivity. **Reviews on Heteroatom Chemistry**, v. 14, p. 245-270, Dec 1996.

UOL, 2015. Disponível em: <<https://noticias.uol.com.br/cotidiano/ultimas-noticias/2015/10/15/garconete-de-sc-ganha-r-80-mil-por-ser-obrigada-a-vender-vodka-adulterada.htm>>. Acesso em: 10 Junho 2018.

WISNIEWSKA, P. et al. The Analysis of Vodka: A Review Paper. **Food Analytical Methods**, v. 8, n. 8, p. 2000-2010, Setembro 2015.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. 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>. Acesso em: 07 mar. 2018.