

Desenvolvimento de método para certificação de Material de Referência para Uísque: Etapa 1 – Caracterização de Background

Method development for certification of Whisky Reference Material: Stage 1 – Background characterization

Danieli Cristina Marcki, Lucas Quintal, Igor Renato Bertoni Olivares

Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Carlos, São Paulo, Brasil

E-mail: dmarcki@usp.br

Resumo: Atualmente, a produção de Material de Referência Certificado (MRC) tem apresentado destaque devido a sua importância durante a validação de métodos, estimativa de incerteza e controles de rotina, atendendo uma grande demanda de laboratórios que aplicam sistemas de gestão da qualidade (como por exemplo, baseados na ABNT ISO/IEC 17025:2005) e necessitam desenvolver estas atividades em busca da rastreabilidade metrológica. O uísque merece destaque como um produto que tem apresentado um crescimento exponencial de consumo e um elevado número de fraudes. Desta maneira este trabalho visa apresentar a primeira etapa para futura certificação deste MRC.

Palavras-chave: Material de Referência Certificado; Bebidas; Gestão da Qualidade para laboratórios; Controle de qualidade.

Abstract: Currently, the production of CRM has been highlighted due to its importance in method validation, uncertainty measurement and routine controls, necessary for laboratories that apply quality management systems (e.g. based on ISO/IEC 17025:2005) and need to develop these activities to achieve an adequate metrological traceability. Among these different laboratories, we can highlight the beverage laboratory that analyses, for example, contaminants in whiskey to ensure an appropriate monitoring of this product that has great domestic consumption. This project aims to show the first step to develop a certified reference material (CRM) for whiskey.

Keywords: Certified Reference Material; Beverages; Quality Management Systems for laboratories; Quality Control.

1. INTRODUÇÃO

A norma ABNT ISO/IEC 17025:2005 é a mais utilizada na aplicação de sistemas de gestão de qualidade para garantia da confiança e rastreabilidade dos resultados de análises laboratoriais. Para isso, três requisitos desta norma se destacam: validação do método, estimativa de incerteza e controle de qualidade.

No controle de qualidade os materiais de referência (MR) e/ou materiais de referência certificado (MRC) tem papel fundamental. [1;2]

A maioria dos MR/MRC utilizados no Brasil é de origem importada (80%), tornando sua produção nacional uma grande necessidade, especialmente na área de alimentos, os quais também são de grande interesse ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), devido ao seu programa de monitoramento da qualidade de alimentos. [3]

Dentre diferentes tipos de produto monitorados pelo MAPA, o uísque merece destaque devido ao seu grande volume de importação e inúmeras fraudes identificadas neste produto de alto valor comercial.

2. METODOLOGIA

Para candidato a MRC, serão selecionados diferentes tipos de uísque e fornecedores que serão misturados e fortificados com os analitos de interesse. Depois, baseando-se na ISO Guide 35 [4], serão desenvolvidas as etapas Caracterização, Estabilidade, Homogeneidade e Cálculo da Incerteza Expandida do MR produzido.

Antes da etapa de preparação do MR, foi realizada a caracterização de background do uísque, para determinação das concentrações iniciais dos analitos presentes no uísque comercial.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes e soluções

Os padrões analíticos utilizados: metanol, acetato de etila, n-propanol, 2-metil-1-propanol, 3-metil-1-butanol e 2-metil-1-pentanol (padrão interno) foram da marca Sigma Aldrich; 2-butanol e n-butanol da marca Vetec; etanol da marca Panreac. Todos os padrões utilizados possuem pureza maior que 99%.

3.2. Condições cromatográficas

A caracterização de background do uísque, através da injeção direta, utilizou um sistema GC-DIC que consiste em um GC-17A com detector por ionização de chama da marca Shimadzu, equipado com coluna Innowax de 50 m de comprimento, 0,2 mm de diâmetro interno e 0,2 µm de espessura de filme. O gás de arraste foi o nitrogênio a 1 ml/min, a temperatura do injetor, assim como do detector, foi de 200°C e o volume injetado foi de 1 µl.

Após testes, observou-se melhor separação dos analitos de interesse com a temperatura da coluna mantida a 35°C por 4 minutos, aumentando de 35°C para 200°C à razão de 20°C /minuto e manutenção a 200°C por 15 minutos.

3.3. Preparação das soluções

Uma solução aquosa 40% de etanol (v/v) foi preparada para simular a matriz uísque.

Utilizando-se desta solução, foram preparadas gravimetricamente outras duas soluções: uma solução estoque contendo todos os analitos e uma contendo somente o padrão interno. Alíquotas destas duas soluções foram utilizadas para preparar também gravimetricamente cinco soluções (A, B, C, D e E) cujas concentrações dos analitos são apresentadas na tabela 1 em mg/100 ml de etanol. Em seguida, preparou-se uma amostra adicionando-se gravimetricamente a solução contendo o padrão interno em uísque.

Tabela 1. Concentrações das soluções utilizadas na curva de calibração (em mg/100 ml de etanol)

Analito	A	B	C	D	E
metanol	5,6	14,1	28,3	57,2	114,0
propanol	5,6	14,1	28,4	57,4	114,3
2-metil-1-propanol	5,5	14,0	28,1	56,7	113,0
3-metil-1-butanol	5,8	14,6	29,4	59,3	118,2
acetato de etila	6,8	17,2	34,6	69,9	139,2
n-butanol	6,0	15,1	30,4	61,3	122,2
2-butanol	6,0	15,2	30,6	61,8	123,2
padrão interno	54,5	55,2	55,4	56,0	55,8

3.4. Análise cromatográfica

Alíquotas de cada solução com as diferentes concentrações dos analitos foram analisadas em triplicata no GC-DIC.

A construção da curva de calibração de cada analito foi realizada plotando-se um gráfico da média das razões entre as áreas dos picos pelas áreas do pico do padrão interno das triplicatas em cada solução pelas razões das concentrações dos analitos pelo padrão interno. Calculou-se o coeficiente de correlação das curvas de calibração e os valores obtidos ultrapassaram o valor de 0,998. Quanto à repetibilidade dos resultados, por exemplo, o maior resultado de Coeficiente de Variação foi de 10,63% para a solução B.

Após a calibração, foram analisadas alíquotas da amostra do uísque contendo o padrão interno.

4. DETERMINAÇÕES

Para determinação das concentrações dos analitos presentes no uísque, utilizou-se a equação da reta

$$Rz_C = Rz_{Ra} - b \quad (1)$$

Onde:

Rz_C é a razão entre a concentração do analito presente na amostra pela concentração do padrão interno

Rz_R é a razão entre o pico da área do analito presente na amostra pela área do padrão interno

a é o coeficiente angular obtido pela curva de calibração

b é o coeficiente linear obtido pela curva de calibração

O valor obtido foi multiplicado pela concentração do padrão na amostra obtido pela massa da solução contendo o padrão e pela densidade do uísque determinada através de um picnômetro.

Os analitos presentes no uísque comercial cujas concentrações puderam ser determinadas nesta etapa estão apresentados na tabela 2. Os valores obtidos foram comparados e se aproximaram daqueles encontrados na literatura [5]. Devido a baixas concentrações, alguns analitos não foram quantificados por essa técnica.

Tabela 2. Comparação entre os dados obtidos e os dados da literatura.

Analitos	Concentrações encontrados na literatura (mg/100mL de etanol anidro)[5]	Concentrações determinados experimentalmente (mg/100mL de etanol anidro)
n-propanol	64±18,7	55,9
2-metil-1-propanol	56,6±7,5	59,8
3-metil-1-butanol	55,8±22,8	85,1
Acetato de etila	-	39,6

Com base nos resultados de background dos analitos, será calculada a fortificação do uísque em concentrações próximas aos limites da legislação para que sejam realizadas as próximas etapas para a produção do MRC, que será

realizada utilizando padrões de referência fornecidos por produtores acreditados na ABNT ISO Guia 34:2012 e avaliado por duas técnicas CG-DIC e CG-EM.

5. REFERÊNCIAS

- [1] Olivares, I. R. B.. Gestão de Qualidade em Laboratórios., 3º edição, Campinas, 2015.
- [2] Olivares, I. R. B.; Lopes, F. A. Essential steps to providing reliable results using the Analytical Quality Assurance Cycle. Trends in Analytical Chemistry (Regular ed.). , v.35, p.109 – 121, 2012.
- [3] Rede de Metrologia Química do Inmetro – Remeq-I. Disponível em: <http://www2.inmetro.gov.br/remeq-i/>. Acesso em: março de 2015.
- [4] ABNT ISO Guia 35 (2012). Materiais de Referência – Princípios Gerais e estatísticos para certificação. Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- [5] Nóbrega, I. C.C ; Oliviera, Sônia P. A. ; Monakhova, Yulia B. ; Pereira, E. V. S. ; Araújo, A. C. P. ; Telles, D. L. ; Silva, M. ; Lima, Vera L. A. G. ; Lachenneier, D. W. Chemical composition of whiskies produced in Brazil compared to international products. Deutsche Lebensmittel-Rundschau, v. 109, p. 145-149, 2013.