



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS DE RIBEIRÃO PRETO



**Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação do perfil
de compostos voláteis em uísques: Um estudo abordando análise
multivariada e sensorial em casos de interesse forense**

Vítor Luiz Caleffo Piva Bigão

Ribeirão Preto

2022

VÍTOR LUIZ CALEFFO PIVA BIGÃO

Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação do perfil de compostos voláteis em uísques: Um estudo abordando análise multivariada e sensorial em casos de interesse forense

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Toxicologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto/USP para obtenção do Título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Toxicologia.

Orientador: Prof. Dr. Bruno Spinosa De Martinis

Versão corrigida da Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Toxicologia em 07/02/2023. A versão original encontra-se disponível na Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto/USP.

Ribeirão Preto-SP

2022

RESUMO

CALEFFO PIVA BIGÃO, V. L. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação do perfil de compostos voláteis em uísques: Um estudo abordando análise multivariada e sensorial em casos de interesse forense.** 2022. 143f. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2022.

Em 2015, 25% das bebidas alcoólicas comercializadas no Brasil eram ilegais, principalmente o uísque. A fraude pode ser identificada por inspeção visual do material apreendido, em alguns casos é necessário fazer análises mais complexas. Apesar da análise química composicional poder fornecer uma prova de materialidade de crime de falsificação, metodologias analíticas não estão necessariamente prontas para serem utilizadas por órgãos fiscalizadores. Deste modo, o objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de métodos por cromatografia em fase gasosa associada à amostragem da fase vapor (*Headspace*) em conjunto com avaliações sensoriais que permitam identificar a possível materialidade de fraude em uísques suspeitos com base no perfil composicional de substâncias voláteis presentes em tais amostras. Para tal, foram desenvolvidas duas metodologias analíticas: quantificação de teor alcoólico utilizando extração por *Headspace* (HS) associado à cromatografia em fase gasosa com detector de ionização por chama (GC/FID) e a análise qualitativa do perfil composicional (*fingerprinting*) das substâncias voláteis em bebidas por microextração em fase sólida e análise por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (HS-SPME-GC-MS), sendo ambos aplicados 42 amostras de uísque oriundas de apreensão por órgão policial. Somado a isso, foi aplicada uma análise sensorial por meio de testes discriminativos e de preferência a um painel de 52 voluntários não treinados, para os atributos aroma e cor. Os resultados indicam um desvio de 21% na média de teor alcoólico ao comparar amostras autênticas e suspeitas, evidenciando este composto como um possível marcador de fraude. Os resultados da análise qualitativa do perfil de VOC's em uísque indicaram que aproximadamente 40% das amostras questionadas não continham metade das substâncias voláteis presentes em uísques originais, sendo que 10% delas apresentaram apenas o etanol de acordo com o método. A análise sensorial permitiu concluir que os potenciais consumidores foram capazes de discriminar amostras autênticas de falsas na presença de um uísque autêntico como referência, porém em ensaios de preferência isentos de bebida de referência os voluntários não apresentaram uma preferência por nenhuma das classes de bebidas (originais ou suspeitas) para o atributo *aroma* e para a *coloração* houve preferência pela amostra suspeita em alguns casos. Tais resultados sugerem a seguinte conclusão: o nível de sofisticação na adulteração ou fraude empegado pode influenciar na capacidade de um indivíduo em distinguir e avaliar as propriedades organolépticas de uísques suspeitos, o que implica que consumidores em potencial não são totalmente responsáveis em identificar potenciais casos de fraude e que as propriedades sensoriais não indicariam a autenticidade ou não de um produto. Nesse sentido, surge a necessidade de metodologias analíticas como as desenvolvidas neste estudo para realizar as análises físico-químicas necessárias para que o Perito oficial possa construir um Laudo Pericial que poderá materializar a prova de delito em casos de interesse forense.

Palavras-chaves: Falsificação; uísque; cromatografia; análise sensorial; compostos voláteis.

ABSTRACT

CALEFFO PIVA BIGÃO, V. L. **Development of analytical methods to determine a volatile fingerprinting in whiskeys: A study approaching multivariate and sensorial analysis in forensic cases.** 2022. 143f. Dissertation (Master). Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2022.

In 2015, 25% of the alcoholic beverages sold in Brazil were illegal, mainly whiskey. Fraud can be identified by visual inspection of seized material, but in some cases, more complex analyses are necessary. Although compositional chemical analysis can provide evidence of falsification, analytical methodologies are not necessarily ready to be used by regulatory agencies. Therefore, the aim of this work is to develop gas chromatography methods associated with vapor phase sampling (Headspace) along with sensory evaluations to identify the possible materiality of fraud in suspected whiskeys based on the compositional profile of volatile substances present in such samples. Two analytical methodologies were developed: quantification of alcohol content using Headspace extraction (HS) associated with gas chromatography with flame ionization detector (GC/FID), and qualitative analysis of the compositional profile (fingerprinting) of volatile substances in beverages using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS), both applied to 42 whiskey samples seized by the police. In addition, sensory analysis was applied through discriminative and preference tests to a panel of 52 untrained volunteers for aroma and color attributes. The results indicate a deviation of 21% in the average alcohol content when comparing authentic and suspicious samples, highlighting this compound as a possible marker of fraud. The results of the qualitative analysis of VOCs in whiskey indicated that approximately 40% of the questioned samples did not contain half of the volatile substances present in original whiskeys, with 10% of them presenting only ethanol according to the method. Sensory analysis allowed us to conclude that potential consumers were able to discriminate between authentic and fake samples in the presence of an authentic whiskey as a reference. However, in preference tests without a reference drink, volunteers did not show a preference for either the original or suspicious classes of beverages for aroma attribute, and in some cases, there was a preference for the suspicious sample for color. These results suggest that the level of sophistication in the adulteration or fraud employed can influence an individual's ability to distinguish and evaluate the organoleptic properties of suspected whiskeys, implying that potential consumers are not entirely responsible for identifying potential cases of fraud and that sensory properties do not indicate the authenticity of a product. In this sense, there is a need for analytical methodologies, such as those developed in this study, to perform the necessary physical-chemical analyses so that the official expert can construct a forensic report that can materialize the proof of the crime in cases of forensic interest.

Keywords: Counterfeiting. Whiskeys. Chromatography. Sensorial analysis. Volatile compounds.

**CAPÍTULO I – DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA
DETERMINAÇÃO DO PERFIL DE COMPOSTOS VOLÁTEIS EM UÍSQE: UM
ESTUDO ABORDANDO ANÁLISE MULTIVARIADA E SENSORIAL EM CASOS
DE INTERESSE FORENSE – DELINEAMENTO DA PESQUISA**

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o mercado de alimentos oferece uma variedade de produtos disponíveis para o consumo extremamente vasta. Concomitante a toda essa diversificação, surgem as tentativas de falsificar produtos de marcas com grande prestígio popular, com o objetivo de visar o lucro (SOUZA et al., 2015). Dentre a gama de produtos falsificados, destaca-se, com grande relevância na área forense, a fraude em bebidas alcoólicas. Este setor de mercado apresenta produtos tais como bebidas não registradas, oriundas de contrabandos, adulteração, ou produção caseira (ETCO, 2015).

Segundo o Instituto Brasileiro de Ética Concorrencial, em 2015, pouco mais de 25% de toda bebida alcoólica comercializada no país era de origem ilícita. A população consumidora de tais produtos é atraída pelos baixos preços que muitas vezes são oferecidos pelos itens fraudulentos, gerando reflexos na economia, pois esta parcela do mercado afeta o setor produtivo e acarreta perda de arrecadação significativa em impostos (ETCO, 2015).

No âmbito legal, adulterar e/ou falsificar alimentos é uma ação considerada crime previsto no Artigo 272 do Código Penal:

Art. 272. Corromper, adulterar ou falsificar substância alimentícia ou medicinal destinada a consumo, tornando-a nociva à saúde:

§ 1º Está sujeito à mesma pena quem vende, expõe à venda, tem em depósito para vender ou, de qualquer forma, entrega a consumo a substância corrompida, adulterada ou falsificada.

§ 2º Se o crime é culposo:

Art. 272 - Corromper, adulterar, falsificar ou alterar substância ou produto alimentício destinado a consumo, tornando-o nocivo à saúde ou reduzindo-lhe o valor nutritivo: (Redação dada pela Lei nº 9.677, de 2.7.1998) Pena - reclusão, de 4 (quatro) a 8 (oito) anos, e multa. (Redação dada pela Lei nº 9.677, de 2.7.1998)

§ 1º - A - Incorre nas penas deste artigo quem fabrica, vende, expõe à venda, importa, tem em depósito para vender ou, de qualquer forma, distribui ou entrega a consumo a substância alimentícia ou o produto falsificado, corrompido ou adulterado. (Incluído pela Lei nº 9.677, de 2.7.1998).

Além disso, a fraude em bebidas alcoólicas pode também produzir efeitos nocivos à saúde da população consumidora. Esses reflexos na saúde se devem pelo fato de que, frequentemente, produtos falsificados encontram-se em desconformidade com as normas sobre o limite tolerável de algumas substâncias presentes em sua composição (ARSLAN et al., 2015). Por exemplo, compostos com potencial tóxico como metanol e álcoois de cadeia

curta (e.g., isobutanol e álcool isoamílico) podem aparecer como elementos composicionais em concentrações inadequadas em bebidas alcoólicas já que, muitas vezes, os falsificadores utilizam álcool comercial de baixa qualidade junto com a adição de compostos desnaturantes e flavorizantes para mimetizar a bebida autêntica (SZCS et al., 2005; ELLIS et al., 2017).

A presença do metanol em uísques pode causar dor de cabeça, náusea, vômitos, cegueira e até mesmo a morte (WANG; WANG; CHOONG, 2004b). O envenenamento por esse álcool continua sendo uma séria preocupação de saúde pública ao redor do mundo, como foi relatado por pesquisadores em episódio de envenenamento em massa em decorrência da ingestão de bebidas alcoólicas ilegais por cidadãos iranianos em setembro de 2018 na cidade de Bojnourd, localizada no nordeste do país (SALAHSHOUR; SADEGHI; SOLTANINEJAD, 2020). No Brasil, para o caso de bebidas destiladas, o uísque corresponde a um dos principais alvos de falsificação, devido ao seu valor agregado, sendo este tipo de bebida alcoólica o foco do presente trabalho (TEODORO, 2017).

De modo geral, o uísque pode ser caracterizado por três propriedades: a consistência na coloração, o perfil de congêneres (isto é, substâncias além da água que são responsáveis pelas propriedades sensoriais e que são formadas nas etapas de fermentação e maturação do produto) e seu teor alcoólico (MCINTYRE et al., 2011). Cada uma destas propriedades representa um aspecto crucial em casos de avaliação da autenticidade de uma amostra de uísque, visto que a fraude em bebidas alcoólicas pode ocorrer de diversas formas.

Além da adição de compostos tóxicos ou de baixo custo ao produto fraudulento, os falsários recorrem a diversos métodos para realizar a fraude, tais como a adição de volume de produto falsificado e/ou mistura de etanol e água em frasco contendo parte do produto original (ELLIS et al., 2017; MARTINS et al., 2017); adição de corante caramelo para correção da cor; troca de garrafas de um produto mais barato por materiais de um produto mais caro, ocasionando o rompimento de lacres e selo da Receita Federal (vide exemplo da Figura 1), ou até mesmo a fabricação de uma bebida com diversos componentes não inspecionados que podem causar efeitos adversos ao organismo (MARTINS et al., 2017; BRUNI; VELHO; DE OLIVEIRA, 2019).

Figura 1 – Exemplo de garrafa de uísque apreendido com lacre rompido



Fonte: Imagem gentilmente cedida pelo Perito Criminal Pablo Alves Marinho.

Uma vez que alguma dessas práticas foi realizada pelos falsários, é de se presumir que tais violações podem ser evidenciadas por algum tipo de exame pericial. Neste sentido, a inspeção visual de características dos produtos como a checagem de rótulos e lacres rompidos ou notas fiscais, por exemplo, são o suficiente para identificar alguns casos onde ocorre a falsificação. Entretanto, em muitas situações, a análise composicional e de propriedades sensoriais é indispensável para que se forneçam elementos inequívocos que evidenciem a materialidade do delito de fraude em um produto (TEODORO, 2017; BRUNI; VELHO; DE OLIVEIRA, 2019).

Portanto, este projeto visa o desenvolvimento de metodologias analíticas para realizar o monitoramento do teor de etanol em bebidas e a elaboração de uma “impressão digital” (*fingerprinting*) dos compostos orgânicos voláteis responsáveis pelo aroma que permita a distinção entre as populações de amostras (autênticas e falsificadas), auxiliando na elucidação de possíveis delitos criminais. Ainda, dada a complexidade do perfil aromático de produtos como uísque e a escassez de estudos que avaliem as preferências e a capacidade de discriminação de potenciais consumidores em casos de adulteração (vide Tabela 2 da seção 2.3), este projeto propõe a análise sensorial como uma segunda abordagem de estudo, de modo que o perfil composicional traçado na parte instrumental possa ser comparado e avaliado juntamente com os resultados da análise sensorial.

CAPÍTULO V – CAPÍTULO FINAL

1 CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS FUTURAS

Foram desenvolvidos métodos analíticos baseados na investigação de substâncias voláteis presentes em uísques. Os procedimentos baseados na amostragem da fase vapor demonstram simplicidade no preparo da amostra e a avaliação do perfil composicional de VOC's possui potencial aplicação para outros tipos de bebidas, demonstrando a versatilidade do método empregado.

Ainda, os dados provenientes da análise composicional contribuíram para elaboração dos modelos quimiométricos, os quais permitiram a classificação das amostras utilizadas neste estudo como pertencentes às classes de bebidas autênticas ou suspeitas com pequena taxa de erro, além de revelarem os compostos responsáveis por esta atribuição.

A distinção de bebidas é de grande importância não só para os fabricantes, mas também para os consumidores, garantindo a credibilidade das informações presentes no rótulo do produto. Nesse sentido, dependendo do grau de adulteração ou fraude empregados, o consumidor pode não possuir a capacidade de identificar um potencial caso de bebida falsificada conforme a avaliação sensorial realizada neste projeto, tornando as análises físico-químicas como ferramentas indispensáveis para a realização dos exames que resultarão no Laudo Pericial que materializará a prova do delito em casos de interesse forense.

Ademais, seria interessante se futuros estudos desenvolvessem uma abordagem semelhante ao presente estudo (combinação de metodologias analíticas e avaliação sensorial no contexto de exames de fraude em bebidas) com outros testes discriminatórios e um número maior de voluntários, de modo que seja possível relacionar os dados obtidos das análises cromatográficas das substâncias voláteis com a análise sensorial, o que poderia contribuir para entender possíveis correlações entre o perfil composicional e a tendência de distinção e preferência entre bebidas autênticas e suspeitas por parte da população consumidora.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **RESOLUÇÃO - RDC Nº 27, DE 17 DE MAIO DE 2012**. Disponível em:

<https://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2012/rdc0027_17_05_2012.html>.

ALMEIDA, A. . M.; CASTEL-BRANCO, M. . M.; FALCÃO, A. . C. Linear regression for calibration lines revisited: weighting schemes for bioanalytical methods. **Journal of Chromatography B**, v. 774, n. 2, p. 215–222, jul. 2002. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1570023202002441>>.

ARGO, A. et al. A fatal case of a paint thinner ingestion: Comparison between toxicological and histological findings. **American Journal of Forensic Medicine and Pathology**, v. 31, n. 2, p. 186–191, 2010.

ARSLAN, M. M. et al. Analysis of methanol and its derivatives in illegally produced alcoholic beverages. **Journal of Forensic and Legal Medicine**, v. 33, p. 56–60, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jflm.2015.04.005>>.

BEALE, D. J. et al. **Review of recent developments in GC–MS approaches to metabolomics-based research**. [s.l.] Springer US, 2018. v. 14

BENEDETTI, B.; CAPONIGRO, V.; ARDINI, F. Experimental Design Step by Step: A Practical Guide for Beginners. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, p. 1–14, 1 dez. 2020. Disponível em:

<<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10408347.2020.1848517>>.

BIANCHI, F. et al. Retention indices in the analysis of food aroma volatile compounds in temperature-programmed gas chromatography: Database creation and evaluation of precision and robustness. **Journal of Separation Science**, v. 30, n. 4, p. 563–572, 2007.

BIANCHIN, J. N. et al. Screening of volatile compounds in honey using a new

sampling strategy combining multiple extraction temperatures in a single assay by HS-SPME-GC-MS. **Food Chemistry**, v. 145, p. 1061–1065, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.08.139>>.

BLOOM, D. J.; BAIK, H.-Y.; LEE, S.-Y. Beverage Complexity Yields Unpredicted Power Results for Seven Discrimination Test Methods. **Journal of Food Science**, v. 84, n. 3, p. 606–612, mar. 2019. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/1750-3841.14476>>.

BORDIN, D. C. M. et al. Técnicas de preparo de amostras biológicas com interesse forense. **Scientia Chromatographica**, v. 7, n. 2, p. 125–143, 2015.

BORGES, K. B.; DE FIGUEIREDO, E. C.; QUEIROZ, M. E. C. **Preparo de amostras para análise de compostos orgânicos**. 1. ed. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015.

BRUNI, A. T.; VELHO, J. A.; DE OLIVEIRA, M. F. **Fundamentos de Química Forense**. 2. ed. ed. Campinas: Millennium, 2019.

BRYER, J.; SPEERSCHNEIDER, K. . **Likert: Analysis and Visualization Likert Items**. Disponível em: <<https://cran.r-project.org/package=likert>>.

CÂMARA, J. S. et al. Comparative study of the whisky aroma profile based on headspace solid phase microextraction using different fibre coatings. **Journal of Chromatography A**, v. 1150, n. 1–2, p. 198–207, maio 2007. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021967306017559>>.

CHAMPELY, S. **Pwr: Basic Functions for Power Analysis**. Disponível em: <<https://cran.r-project.org/package=pwr>>.

COSTA, B. R. B. da et al. Quantifying Ethanol in Ethanol-Based Hand Sanitizers by Headspace Gas Chromatography with Flame Ionization Detector (HS-GC/FID). **Journal of AOAC INTERNATIONAL**, n. September, p. 1–8, 2021.

CUADROS-RODRÍGUEZ, L. et al. Chromatographic fingerprinting: An innovative approach for food “identification” and food authentication – A tutorial. **Analytica**

Chimica Acta, v. 909, p. 9–23, fev. 2016. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267016300204>>.

DE FARIAS, S. L. et al. Avaliação metrológica da curva analítica para determinação do teor de enxofre em baixíssimas concentrações em óleo diesel S-10. **Química Nova**, v.

38, n. 6, p. 852–858, 2015.

DESTANOĞLU, O.; ATEŞ, İ. Determination and evaluation of methanol, ethanol and higher alcohols in legally and illegally produced alcoholic beverages. **Journal of the**

Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry, v. 6, n. 1, p. 21–32, 2019.

ELLIS, D. I. et al. Through-container, extremely low concentration detection of multiple chemical markers of counterfeit alcohol using a handheld SORS device.

Scientific Reports, v. 7, n. 1, p. 1–8, 2017. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-12263-0>>.

GAO, B. et al. Differentiating Organically and Conventionally Grown Oregano Using Ultraperformance Liquid Chromatography Mass Spectrometry (UPLC-MS), Headspace Gas Chromatography with Flame Ionization Detection (Headspace-GC-FID), and Flow Injection Mass Spectrum (FIMS). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.

62, n. 32, p. 8075–8084, 13 ago. 2014. Disponível em:

<<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf502419y>>.

GEWERS, F. L. et al. Principal component analysis: A natural approach to data exploration. **ACM Computing Surveys**, v. 54, n. 4, 2021.

GONZÁLEZ-ARJONA, D. et al. Authentication and differentiation of irish whiskeys by higher-alcohol congener analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 381, n. 2–3, p. 257–

264, 1999.

HELLER, M. et al. A Rapid Sample Screening Method for Authenticity Control of Whiskey Using Capillary Electrophoresis with Online Preconcentration. p. 6882–6888, 2011.

HEYMANN, H. A personal history of sensory science. **Food, Culture and Society**, v. 22, n. 2, p. 203–223, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/15528014.2019.1573043>>.

INMETRO. Orientação sobre validação de métodos analíticos. **Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia**, p. 31, 2016. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf>.

INSTITUTO BRASILEIRO DE ÉTICA CONCORRENCIAL. **Álcool ilegal e o prejuízo aos cofres públicos - ETCO**. Disponível em: <<https://www.etc.org.br/noticias/alcool-ilegal-e-o-prejuizo-aos-cofres-publicos/>>.

Acesso em: 21 dez. 2019.

JOLLIFE, I. T.; CADIMA, J. Principal component analysis: A review and recent developments. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 374, n. 2065, 2016.

JORDI LABS. NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library Compound Scoring: Match Factor, Reverse Match Factor, and Probability. **Jordi Labs**, p. 1–2, 2017. Disponível em: <<https://jordilabs.com/wp-content/uploads/2017/07/Whitepaper-NIST-EPA-NIH-Mass-Spectral-Library-Compound-Scoring.pdf>>.

KASSAMBARA, A. **Rstatix: Pipe-Friendly Framework for Basic Statistical Tests. R package version 0.7.0**.

KING, E. S. et al. Regional sensory and chemical characteristics of malbec wines from

mendoza and california. **Food Chemistry**, v. 143, p. 256–267, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.07.085>>.

KUBALLA, T. et al. Detection of counterfeit brand spirits using ¹H NMR fingerprints in comparison to sensory analysis. **Food Chemistry**, v. 245, n. October 2017, p. 112–118, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.10.065>>.

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

LAWLESS, H. T.; HEYMANN, H. **Sensory Evaluation of Food**. 2. ed. [s.l: s.n.]

LEME, G. M. Estudo Metabolômico De Cana-De-Açúcar. 2011.

MARRUBINI, G. et al. Experimental designs for solid-phase microextraction method development in bioanalysis: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1119, p. 77–100, jul. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.04.012>>.

MARTINS, A. R. et al. Discrimination of whisky brands and counterfeit identification by UV-Vis spectroscopy and multivariate data analysis. **Food Chemistry**, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.024>>.

MCINTYRE, A. C. et al. Detection of counterfeit Scotch whisky samples using mid-infrared spectrometry with an attenuated total reflectance probe incorporating polycrystalline silver halide fibres. **Analytica Chimica Acta**, v. 690, n. 2, p. 228–233, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2011.02.027>>.

MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. **Sensory Evaluation Techniques**. 4. ed. [s.l: s.n.]

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. DECRETO Nº 6.871. p. 1–39, 2009. Disponível

em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2009/Decreto/D6871.htm>.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E. A.-B. Instrução Normativa número 15 de 31 de março de 2011. Diário Oficial da União 2011. 2011.

MØLLER, J. K. S.; CATHARINO, R. R.; EBERLIN, M. N. Electrospray ionization mass spectrometry fingerprinting of whisky: Immediate proof of origin and authenticity. **Analyst**, v. 130, n. 6, p. 890–897, 2005.

NAGATO, L. A. F. et al. Monitoramento da autenticidade de amostras de bebidas alcoólicas enviadas ao Instituto Adolfo Lutz em São Paulo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n. 1, p. 39–42, 2001.

NEGRI, G.; SOARES NETO, J. A. R.; DE ARAUJO CARLINI, E. L. Chemical Analysis of Suspected Unrecorded Alcoholic Beverages from the States of São Paulo and Minas Gerais, Brazil. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2015, 2015.

NETO, Á. J. dos S. Problemas com o formato dos picos em cromatografia líquida PARTE 2. **Chromatographica, Scientia**, p. 55–61, 2009.

NIELSEN, N. P. V.; CARSTENSEN, J. M.; SMEDSGAARD, J. Aligning of single and multiple wavelength chromatographic profiles for chemometric data analysis using correlation optimized warping. **Journal of Chromatography A**, v. 805, n. 1/2, p. 17–35, 1998.

O'MAHONY, M. **Sensory Evaluation of Food. Estatistical methods and procedures**. 1. ed. California: Routledge, 1986.

OTTENSMANN, M. et al. GCalignR: An R package for aligning gas-chromatography data for ecological and evolutionary studies. **PLOS ONE**, v. 13, n. 6, p. e0198311, 7 jun. 2018. Disponível em: <<https://dx.plos.org/10.1371/journal.pone.0198311>>.

PERESTRELO, R. et al. DLL μ E/GC-MS as a Powerful Analytical Approach to Establish the Volatilomic Composition of Different Whiskeys. **Beverages**, v. 8, n. 3, 2022.

PIGGOTT, J. R.; CONNER, J. M. **Fermented Beverage Production**. 2 ed ed. [s.l: s.n.]

PINU, F. R.; VILLAS-BOAS, S. G. Rapid quantification of major volatile metabolites in fermented food and beverages using gas chromatography-mass spectrometry. **Metabolites**, v. 7, n. 3, p. 1–13, 2017.

POHLERT, T. **PMCMRplus: Calculate Pairwise Multiple Comparisons of Mean Rank Sums Extended. R package version 1.9.6**. Disponível em: <<https://cran.r-project.org/package=PMCMRplus>>.

PRAVDOVA, V.; WALCZAK, B.; MASSART, D. L. A comparison of two algorithms for warping of analytical signals. **Analytica Chimica Acta**, v. 456, p. 77–92, 2022.

REID, L. M.; O'DONNELL, C. P.; DOWNEY, G. Recent technological advances for the determination of food authenticity. **Trends in Food Science and Technology**, v. 17, n. 7, p. 344–353, 2006.

REZENDE, K. C. A. et al. Authenticity screening of seized whiskey samples using electrophoresis microchips coupled with contactless conductivity detection. **Electrophoresis**, v. 37, n. 21, p. 2891–2895, 2016.

REZENDE, K. C. A. et al. Determination of the alcoholic content in whiskeys using micellar electrokinetic chromatography on microchips. **Food Chemistry**, v. 329, p. 127175, nov. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814620310372>>.

RINKER, T. W.; KURKIEWICZ, D. **Pacman: Package Management for R**. 2017. Disponível em: <<http://github.com/trinker/pacman>>.

RODRIGUES, C. H. P.; BRUNI, A. T. Vidros automobilísticos como vestígios de cena de crime: UMA abordagem multivariada. **Química Nova**, v. 44, n. 5, p. 1–8, 2021.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos & Otimização de Processos**. 3. ed. Campinas: Cárita, 2014.

SALAHSHOUR, B.; SADEGHI, S.; SOLTANINEJAD, K. Analysis of methanol content in fake alcoholic beverages during a methanol mass poisoning outbreak (Bojnourd- Northeast of Iran, 2018). **Asia Pacific Journal of Medical Toxicology**, v. 9, n. 4, p. 142–149, 2020.

SHAPIRA, B. et al. The methanol content of illicit alcoholic beverages seized in a low socio-economic area of Tel-Aviv: public health impact and policy implications. **Journal of Public Health (Germany)**, v. 27, n. 1, p. 37–42, 2019.

SINGLE MALT BRASIL. **Scotch Whisky**. Disponível em: <http://www.singlemaltbrasil.com.br/whisky/scotch_whisky/>. Acesso em: 30 dez. 2019.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8^a ed. São Paulo: Cengage Learning, 2009.

SORIA, A. C.; GARCÍA-SARRIÓ, M. J.; SANZ, M. L. Volatile sampling by headspace techniques. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 71, p. 85–99, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2015.04.015>>.

STONE, H. et al. Sensory Evaluation by Quantitative Descriptive Analysis. **Descriptive Sensory Analysis in Practice**, p. 23–34, 2008.

STUPAK, M. et al. A novel approach to assess the quality and authenticity of Scotch Whisky based on gas chromatography coupled to high resolution mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 1042, p. 60–70, 2018. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.09.017>>.

SZCS, S. et al. Could the high level of cirrhosis in central and eastern Europe be due partly to the quality of alcohol consumed? An exploratory investigation. **Addiction**, v. 100, n. 4, p. 536–542, abr. 2005. Disponível em:

<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1360-0443.2005.01009.x>>.

TEAM, R. C. **R: A language and environment for statistical computing**. Vienna R Foundation for Statistical Computing, , 2020. . Disponível em: <<https://www.r-project.org/>>.

TEODORO, J. A. R. IMPRESSÃO DIGITAL E IDENTIFICAÇÃO DE ADULTERAÇÕES EM AMOSTRAS DE INTERESSE FORENSE APLICANDO PAPER SPRAY MASS SPECTROMETRY: PERFUME E UÍSQE. n. 2, 2017.

UNODC. **Guidance for the Validation of Analytical Methodology and Calibration of Equipment used for Testing of Illicit Drugs in Seized Materials and Biological Specimens**, 2009. .

VANDEGINSTE, B. G. M. et al. **Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Part B**. [s.l: s.n.]v. 42

VERA, L. et al. Talanta Experimental design and multiple response optimization . Using the desirability function in analytical methods development. **Talanta**, v. 124, p. 123–138, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.01.034>>.

WACHEŁKO, O.; SZPOT, P.; ZAWADZKI, M. The application of headspace gas chromatographic method for the determination of ethyl alcohol in craft beers, wines and soft drinks. **Food Chemistry**, v. 346, p. 128924, jun. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814620327990>>.

WANG, M.-L.; WANG, J.-T.; CHOONG, Y.-M. Simultaneous quantification of

methanol and ethanol in alcoholic beverage using a rapid gas chromatographic method coupling with dual internal standards. **Food Chemistry**, v. 86, n. 4, p. 609–615, ago.

2004a. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814603005958>>.

WANG, M. L. et al. A rapid method for determination of ethanol in alcoholic beverages using capillary gas chromatography. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 11, n. 2, p. 133–140, 2003.

WANG, M. L.; WANG, J. T.; CHOONG, Y. M. A rapid and accurate method for determination of methanol in alcoholic beverage by direct injection capillary gas chromatography. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 17, n. 2, p. 187–196, 2004b.

WICKHAM, H. Reshaping data with the reshape package. **Journal of Statistical Software**, v. 21, n. 12, 2007.

WICKHAM, H. **Ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis**. New York: Springer Verlag, 2016.

WICKHAM, H. et al. **Dplyr: A Grammar of Data Manipulation**. Disponível em:

<<https://cran.r-project.org/package=dplyr>>.

WIŚNIEWSKA, P. et al. Chemical composition analysis and authentication of whisky. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n. 11, p. 2159–2166, 2015.