

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DOMÉSTICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

**NÍVEIS DE CARBAMATO DE ETILA NAS CACHAÇAS  
PERNAMBUCANAS E SUAS TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO**

**Recife-PE  
2010**

**JOSÉ ARMANDO PIRES PEREIRA**

**NÍVEIS DE CARBAMATO DE ETILA NAS CACHAÇAS  
PERNAMBUCANAS E SUAS TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre.

**Orientador:** Prof. Dr. Ian Carneiro da Cunha Nóbrega.

**Co-orientador:** Prof. Dr. José do Egito de Paiva.

**Recife-PE**

**2010**

## **PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

Parecer da comissão examinadora da defesa de dissertação de mestrado de

JOSÉ ARMANDO PIRES PEREIRA

### **NÍVEIS DE CARBAMATO DE ETILA NAS CACHAÇAS PERNAMBUCANAS E SUAS TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO**

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Alimentos

A comissão examinadora, composta pelos membros abaixo, considera JOSÉ ARMANDO PIRES PEREIRA como aprovado.

---

Prof. Dr. Ian Carneiro da Cunha Nóbrega – UFRPE (Orientador)

---

Prof. Dr. José do Egito de Paiva – UFRPE (Membro Interno)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Samara Alvachian Cardoso Andrade – UFRPE (Membro Interno)

---

Prof. Dr. Luiz Gualberto de Andrade Sobrinho – UFCG (Membro Externo)

Recife, 25 de fevereiro de 2010.

*A minha mãe, Antônia Pires de Souza*

*Exemplo de Mulher. Saudades eternas.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por tudo.

A minha família, por me apoiar em todos os momentos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos por acreditar em minha capacidade.

A CAPES, pela importante bolsa.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

A José do Egito de Paiva, por mais uma vez acreditar em minha capacidade.

A Ian Carneiro da Cunha Nóbrega, exemplo de profissional, por todo o conhecimento passado.

A Diana Sione Barbosa Pinheiro, Maria de Fátima Ventura de Almeida, Glaubem Arruda Mariz e Hilda Barros de Freitas, por abrir as portas do MAPA/LANAGRO-PE, proporcionando a realização da parte experimental deste trabalho.

A Jackeline Michell Caú Guerra, por passar todo seu conhecimento em Química.

A Gláudia Virginia Gomes, conhecida por todos como “Dinha”, por contribuir na limpeza de toda vidraria utilizada no trabalho e proporcionar momentos alegres todos os dias dentro do laboratório.

# SUMÁRIO

	<b>Página</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	vii
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	viii
<b>RESUMO</b> .....	ix
<b>ABSTRACT</b> .....	xi
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	3
2.1. Geral.....	3
2.2. Específicos.....	3
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
3.1. Cenário da cachaça brasileira.....	4
3.2. Carcinogenicidade do carbamato de etila.....	8
3.3. Ocorrência e formação do carbamato de etila em cachaça.....	10
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	18
4.1. Amostragem.....	18
4.2. Análises físico-químicas.....	19
4.3. Reagentes.....	19
4.4. Procedimento experimental para determinação do grau alcoólico real.....	19
4.5. Procedimento experimental para determinação de acidez volátil.....	20
4.6. Procedimento experimental para determinação de açúcares totais.....	20
4.7. Procedimento experimental para determinação de extrato seco total.....	21
4.8. Procedimento experimental para determinação de cobre.....	21
4.9. Procedimento experimental para determinação de carbamato de etila.....	21
4.10. Perfil de produção das cachaças e aguardentes de cana analisadas.....	22

<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>23</b>
5.1. Teores de etanol (grau alcoólico), acidez volátil, açúcares totais, extrato seco total e cobre nas marcas analisadas.....	23
5.2. Características gerais das cachaças e aguardentes de cana analisadas e seus níveis de CE.....	33
5.3. Perfis de destilação das cachaças pernambucanas de alambique e seus níveis de CE.....	42
5.4. Perfis de destilação das cachaças pernambucanas de coluna e seus níveis de CE.....	51
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>55</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>57</b>
<b>8. ANEXOS.....</b>	<b>64</b>

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Página</b>
<b>Figura 1.</b> Corte esquemático do gomo de uma coluna de destilação, mostrando dois pratos e os fluxos de vinho (setas retas e contínuas) e dos vapores alcoólicos (setas curvas e pontilhadas).....	29
<b>Figura 2.</b> Teores de cobre por marca de cachaça e aguardente de cana e seus sistemas de destilação.....	32
<b>Figura 3.</b> Níveis de CE por marca de cachaça e aguardente de cana e seus sistemas de destilação. Os níveis de CE abaixo do LQ ( $50 \mu\text{gL}^{-1}$ ) e do LD ( $10 \mu\text{gL}^{-1}$ ) foram considerados como $25 \mu\text{gL}^{-1}$ e $5 \mu\text{gL}^{-1}$ , respectivamente.....	41
<b>Figura 4.</b> Esquemas das porções ascendentes dos alambiques, mostrando seus respectivos sistemas de resfriamento/refluxo: (a) “Cabeça quente” ou ausente; (b) Capelo; (c) Deflegmador tubular; (d) Prato e deflegmador tubular.....	45
<b>Figura 5.</b> Esquema de um alambique simples, tipo “cabeça quente” (sem resfriamento no topo da coluna), de um só corpo, com aquecimento a fogo direto, e seus respectivos componentes principais.....	46
<b>Figura 6.</b> Esquema simplificado de uma coluna contínua de baixo grau, utilizada na produção de cachaça, e seus respectivos componentes principais.....	52



## LISTA DE TABELAS

	<b>Página</b>
<b>Tabela 1.</b> Principais padrões de identidade e qualidade da cachaça e aguardente de cana, estabelecidos pela IN 13/2005 do MAPA.....	7
<b>Tabela 2.</b> Teores de etanol (grau alcoólico), acidez volátil, açúcares totais, extrato seco e cobre nas marcas analisadas e suas respectivas designações e sistema de destilação.....	24
<b>Tabela 3.</b> Características gerais das marcas amostradas e seus respectivos níveis de CE.....	35
<b>Tabela 4.</b> Perfil de destilação descontínua em alambiques nos estabelecimentos visitados e níveis correspondentes de CE e cobre nas cachaças brancas (incolores).....	44
<b>Tabela 5.</b> Níveis de CE, em ordem crescente de concentração, e níveis correspondentes de cobre em 8 marcas selecionadas de cachaças e aguardentes de cana pernambucanas.....	48
<b>Tabela 6.</b> Caracterização dos materiais utilizados nas partes ascendentes e descendentes nos destiladores contínuos dos três principais fornecedores de cachaça de coluna do estado de Pernambuco.....	53

## RESUMO

O estado de Pernambuco, segundo maior produtor de cachaça do Brasil, tem procurado consolidar a qualidade de suas cachaças e buscado, com sucesso, caminhos para exportação. Até aqui, entretanto, os níveis de carbamato de etila (CE), uma substância reconhecidamente carcinogênica, nas cachaças e aguardentes de cana pernambucanas são desconhecidos. A partir de 30 de junho de 2010 entrará em vigor a Instrução Normativa 13/2005 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) para CE, a qual estabelece uma tolerância de 150 microgramas ( $\mu\text{g}$ ) desta substância por litro (L) de cachaça ou aguardente de cana. Tendo em vista uma possível relação entre o processo produtivo, em particular a destilação, e os níveis de CE na cachaça, a presente pesquisa teve como objetivo investigar os níveis de CE nas cachaças e aguardentes de cana produzidas legalmente no estado de Pernambuco em associação com os perfis de produção dos respectivos estabelecimentos produtores. Foram analisadas 33 marcas de cachaças e aguardentes de cana, sendo duas amostras por marca, através da técnica de cromatografia gasosa-espectrometria de massas, e visitados 9 estabelecimentos produtores para obter detalhes do processo de destilação. Complementarmente, as amostras foram analisadas quanto aos seguintes parâmetros físico-químicos: grau alcoólico real, acidez volátil, açúcares totais, extrato seco total e cobre. Do ponto de vista dos parâmetros físico-químicos investigados nas 33 marcas, foram constatados os seguintes percentuais de não atendimento a legislação vigente, por parâmetro: grau alcoólico real (27%), acidez volátil (9%), açúcares totais (9%) e cobre (9%). Relativo aos tipos de aparelho destilador utilizados para produzir as 33 marcas, constatou-se que 13 delas (39%) foram obtidas utilizando sistema de destilação descontínua em alambiques (cachaça de alambique) e 20 (61%) em sistema contínuo por meio de colunas de destilação (cachaça de coluna). As concentrações

médias de CE por marca variaram desde menor que  $10 \mu\text{gL}^{-1}$  (limite de detecção) até  $532,5 \mu\text{gL}^{-1}$ . Dezoito marcas (55 %) apresentaram níveis de CE acima do tolerado pela legislação, sendo que apenas duas delas eram provenientes de sistema de destilação em alambique. Em comparação com as cachaças de coluna, foram observados níveis de CE mais baixos para as cachaças destiladas em alambiques, especialmente os manufaturados com as partes ascendentes e descendentes de cobre e aço inoxidável, respectivamente. Apesar dos maiores níveis de CE nas cachaças pernambucanas de coluna, estes ainda podem ser considerados como baixos quando comparados aos níveis médios de CE reportados em outros estudos sobre as cachaças de coluna do Brasil. Uma das possíveis razões foi a constatação que os produtores de cachaça de coluna do estado de Pernambuco vêm gradualmente incluindo e excluindo o cobre das partes ascendentes e descendentes, respectivamente, de seus aparelhos de destilação. Este estudo confirmou que a destilação descontínua em alambique, motivada provavelmente pela remoção da fração “cabeça” do destilado, mais rica em precursores de CE, aliada com o alto refluxo (parte ascendente) e baixa contaminação do destilado por cobre (parte descendente), produz cachaças com níveis muito reduzidos de CE.

Palavras-chave: carbamato de etila; *Saccharum* spp.; sistema de destilação; parâmetros físico-químicos; aguardente de cana-de-açúcar.

## ABSTRACT

The State of Pernambuco, the second largest producer of cachaça in Brazil, has been consolidating the quality of its cachaça and pursued, with success, paths for exporting the product. However, the levels of ethyl carbamate (EC), a recognized genotoxic carcinogen, in the cachaças and sugar cane spirits produced in Pernambuco State are still unknown. A Brazilian regulation (prepared by Ministry of the Agriculture, Livestock and Provisioning – MAPA) that limits the amount of EC in cachaça or sugar cane spirit ( $150 \mu\text{gL}^{-1}$ ) will come into effect from 30 June 2010. Taking into consideration a possible association between the processing of cachaça, in particular the distillation step, and its EC level, the objective of this work was to investigate the EC levels of recorded (legal) cachaças and sugar cane spirits produced in the State of Pernambuco and their technological profile. Duplicate samplings of 33 brands of cachaças and sugar cane spirits from Pernambuco State were analyzed for EC (through GC-MS) and 9 cachaça producing companies were visited to obtain details on their distillation process. In addition, the samples were analyzed for the following physiochemical parameters: alcoholic degree, volatile acidity, total sugars, total dry extract, and copper. Regarding the physiochemical parameters investigated in the 33 brands, the following percentages of nonconformity with the current MAPA regulations, per parameter, were found: alcoholic degree (27%), volatile acidity (9%), total sugars (9%) and copper (9%). According to the distillation systems applied to the 33 brands, it was found that 13 (39%) were obtained by batch distillation in pot stills (pot still cachaça) and 20 (61%) by continuous distillation in columns stills (column still cachaça). The average EC concentrations varied from less than  $10 \mu\text{gL}^{-1}$  (detection limit) up to  $532.5 \mu\text{gL}^{-1}$ . Eighteen brands (55%) contained EC levels above the MAPA regulation limit, among these brands only two came from distillation in pot stills. In comparison to columns still cachaças, lower EC levels in cachaças distilled in pot stills, particularly pot stills with the ascending and descending parts made of copper and

stainless stills, respectively, were observed. In spite of the higher levels of EC in column still cachaças from Pernambuco State, they can be considered as low when compared to average levels of EC reported by other studies on column still cachaças. One of the possible reasons was the observation that producers of column still cachaça from Pernambuco State have been gradually including and excluding copper in the ascending and descending parts of their column stills, respectively. This study has confirmed that batch distillation in pot still, probably due to the removal of "heads" fraction, richer in EC precursors, combined with high reflux (ascending part) and low distillate contamination with copper (descending part), produces cachaça with very low levels of EC.

Keywords: ethyl carbamate; cachaça; *Saccharum* spp.; distillation systems; physiochemical parameters; sugar cane spirit.

## 1. INTRODUÇÃO

Cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38% v/v a 48% v/v, a 20°C, obtida pela destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar com características sensoriais peculiares, podendo ser adicionada de açúcares até 6 gL<sup>-1</sup> (BRASIL, 2005a).

A indústria da cachaça no Brasil gera uma receita anual de mais de R\$ 1 bilhão, empregando mais de 450 mil pessoas diretamente e proporcionando uma arrecadação de aproximadamente R\$ 76,5 milhões em impostos a cada ano. São 30 mil produtores, dos quais 38% produzem artesanalmente e 62% em escala industrial. Sua produção tem se mantido estável desde 1995, com volume anual de 1,3 bilhão de litros. O consumo interno atinge 900 milhões de litros, representando 86% do mercado interno de destilados. Tais dados fazem da cachaça, entre os destilados, a terceira bebida alcoólica mais consumida em todo o mundo e a primeira no País (GUIA OFICIAL DA CACHAÇA, 2005; CÂMARA, 2006).

Segundo Bizelli (2000), apesar do grande volume produzido e comercializado, a qualidade de grande parte das cachaças e aguardentes de cana deixa muito a desejar, em virtude do fato de muitos leigos ou mesmo curiosos estarem à frente das unidades produtoras, executando o processo muitas vezes de maneira empírica e rudimentar, baseados no senso comum e informações errôneas que passam de pai para filho.

O aprimoramento da qualidade e da padronização da cachaça e aguardente de cana é essencial para que a bebida atenda aos padrões internacionais e seja aceita pelo mercado externo, proporcionando condições de abertura e manutenção do mercado de exportação. Além disso, uma bebida de qualidade no mercado interno proporcionaria o acesso de um público que outrora não consumia o destilado.

Atento a estas questões, em 29 de junho de 2005 o MAPA aprovou a Instrução Normativa (IN) n° 13 com o objetivo de fixar novos padrões de identidade e qualidade para a

cachaça e aguardente de cana comercializada em todo território nacional e aquelas destinadas à exportação. Dentre os vários requisitos a serem atendidos por essa nova legislação, destaca-se o contaminante orgânico carbamato de etila, substância reconhecidamente carcinogênica, que teve seu limite estabelecido em  $150 \mu\text{gL}^{-1}$  da bebida, porém foi fornecido um prazo de 5 anos para que os produtores se adequem a este parâmetro (BRASIL, 2005a).

De acordo com dados apresentados por diversas pesquisas realizadas desde o início dos anos 2000 até o momento atual, constata-se que a maioria das cachaças e aguardentes de cana comercializadas no Brasil se encontra com concentrações de CE bem acima de  $150 \mu\text{gL}^{-1}$  (NAGATO et al., 2000; ARESTA et al., 2001; ANDRADE-SOBRINHO et al., 2002; BRUNO et al., 2007; BARCELOS et al., 2007; LABANCA & GLÓRIA, 2008; NÓBREGA et al., 2009), que é o limite estabelecido por vários países para bebidas destiladas. Além disso, a maioria das pesquisas não indica com precisão e detalhamento a origem e as características de produção das cachaças e aguardentes de cana, tornando difícil o estabelecimento de correlações entre os níveis de CE e certos tipos de bebidas.

O estado de Pernambuco, um dos maiores produtores de cachaça do Brasil, tem procurado consolidar a qualidade de sua bebida e buscado, com sucesso, caminhos para exportação. Até aqui, entretanto, os níveis de CE nas cachaças e aguardentes de cana pernambucanas não foram sistematicamente investigados, o que poderá levar, nos casos de descumprimento das normas, a riscos à saúde dos consumidores e eventuais cassações de registros de produtores, com conseqüências sócio-econômicas imprevisíveis.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Geral**

Avaliar os níveis de carbamato de etila nas cachaças e aguardentes de cana produzidas no estado de Pernambuco em associação com os seus perfis de produção.

### **2.2. Específicos**

- Determinar a concentração de carbamato de etila nas cachaças e aguardentes de cana produzidas legalmente no estado de Pernambuco;
- Analisar alguns parâmetros físico-químicos nas cachaças e aguardentes de cana pernambucanas, frente à legislação vigente do MAPA;
- Levantar os perfis de produção das cachaças e aguardentes de cana pernambucanas.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Cenário da cachaça brasileira

“Cachaça” é um termo derivado do espanhol “cachaza”, que na Idade Média, denominava “uma bagaceira de qualidade inferior”. Esta denominação só se tornou usual entre nós na segunda metade do século XVIII. Desde 1972, leis e decretos, no Brasil, definem e conceituam a cachaça (CÂMARA, 2006). Hoje, é conhecida como “cachaça” toda e qualquer aguardente de cana produzida exclusivamente no Brasil, com graduação alcoólica de 38% v/v a 48% v/v, a 20°C, obtida pela destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar com características sensoriais peculiares, podendo ser adicionada de açúcares até 6 gL<sup>-1</sup>, expressos em sacarose (BRASIL, 2005a).

Por outro lado, “aguardente de cana” é a bebida com graduação alcoólica de 38% v/v a 54% v/v, a 20°C, obtida do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar ou pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, podendo ser adicionada de açúcares até 6 gL<sup>-1</sup>, expressos em sacarose (BRASIL, 2005a).

É considerada “aguardente de cana ou cachaça adoçada”, aquela que contém açúcares em quantidade superior a 6 gL<sup>-1</sup> e inferior a 30 gL<sup>-1</sup>, expressos em sacarose (BRASIL, 2005a).

De um modo geral, a cachaça pode ser elaborada por processos ditos “artesaniais” ou “industriais”, dependendo não apenas do seu modo de produção, mas, principalmente, do seu regime de produção.

A cachaça artesanal é comumente destilada descontinuamente (batelada) em alambique de cobre, em pequenas quantidades, seguindo práticas empíricas muitas vezes passadas de pai para filho. A destilação em alambique é caracterizada pelo fracionamento do destilado em três partes. A primeira fração, chamada de “cabeça”, corresponde de 5% a 10% do volume total a ser destilado e possui graduação alcoólica entre 65 e 70% v/v; contém a maior parte do metanol, aldeídos e alcoóis superiores e geralmente é descartada

ou reprocessada em álcool combustível. A segunda fração, chamada de “coração”, é a cachaça propriamente dita, pronta para padronização, envelhecimento e engarrafamento; corresponde a 80% do total a ser destilado e sua graduação alcoólica situa-se entre 45 e 50% v/v. A fração final, também chamada de “rabo”, “cauda”, “água fraca” ou “caxixi”, corresponde de 10% a 15% do total a ser destilado; contém muita água e impurezas, além de pouco álcool. Na cauda a graduação alcoólica não passa de 22% v/v (MAIA & CAMPELO, 2005; CÂMARA, 2006; ALMEIDA-LIMA, 1999 apud RECHE, 2009).

A cachaça industrial provém de destiladores contínuos ou colunas de destilação, em geral feitos em aço inoxidável, e caracteriza-se pela elevada escala de produção. Pelo fato de ser um sistema contínuo, ou seja, com alimentação da coluna por vinho e a saída do destilado ocorrendo simultaneamente, não há separação do destilado em frações (MAIA & CAMPELO, 2005; CÂMARA, 2006; ALMEIDA-LIMA, 1999 apud RECHE, 2009).

A produção nacional de cachaça gira em torno de 1,3 bilhão de litros anuais, porém ainda é pouco o volume que sai do território brasileiro rumo a países estrangeiros, principalmente europeus. Estima-se que apenas 12 milhões de litros, menos de 1% do montante produzido anualmente, sejam exportados por nossas indústrias. Esse cenário vem mudando sensivelmente nos últimos 10 anos. De 1999 a 2003 o crescimento foi de 14% e, segundo a Associação Brasileira de Bebidas – ABRABE, a expectativa para 2010 é exportar 42 milhões de litros (CÂMARA, 2006; ABRABE, 2009).

O Brasil possui 30 mil produtores, dos quais 38% produzem artesanalmente e 62% em escala industrial. O consumo interno atinge 900 milhões de litros, representando 86% do mercado interno de destilados. Contudo, o seu consumo, em especial das cachaças industriais, de baixo custo, concentra-se mais nas classes C e D. Existe, entretanto, uma tendência de consumo das cachaças artesanais de qualidade, especialmente as de embalagens sofisticadas, pelas classes A e B (COUTINHO, 2003; CÂMARA, 2006; ABRABE, 2009).

Dentre os estados produtores de cachaça, destacam-se São Paulo, Pernambuco e Ceará, responsáveis por 45%, 12% e 11% da produção nacional, respectivamente. Além destes, também aparecem Minas Gerais, Rio de Janeiro e Goiás, cada qual responsável por cerca de 8% da produção nacional. Os estados da Paraíba e Bahia produzem apenas 2%, cabendo ressaltar que nesses estados predomina o sistema de produção artesanal, caracterizado pela pequena escala produtiva (MARTINELLI, 2000).

Além de ser o segundo maior produtor de cachaça do País, Pernambuco ocupa a segunda posição no *ranking* de exportadores da bebida, perdendo apenas para São Paulo. Só no ano 2004, os produtores pernambucanos foram responsáveis pela exportação de 1,5 milhão de litros, do total de 8,6 milhões de litros exportados pelo País no referente ano (GUIA OFICIAL DA CACHAÇA, 2005).

Apesar de sua tradição e importância econômica, a cadeia produtiva da cachaça no País não é tecnologicamente homogênea, havendo grandes diferenças regionais, estaduais e até mesmo dentro de um determinado estado, o que torna difícil o estabelecimento de correlações entre a qualidade da bebida e seus padrões de produção.

O aprimoramento da qualidade e da padronização da cachaça é essencial para que a bebida atenda aos padrões internacionais e seja aceita pelo mercado externo, proporcionando condições de abertura e manutenção do mercado de exportação. Além disso, proporcionaria maior aceitação da cachaça por outros segmentos do mercado interno, especialmente pelas classes de maior poder aquisitivo, ainda resistentes ao consumo da bebida.

Atento a estas questões, em 29 de junho de 2005 o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) aprovou a Instrução Normativa (IN) n° 13 com o objetivo de fixar novos padrões de identidade e qualidade para a cachaça e aguardente de cana comercializada em todo território nacional e aquelas destinadas à exportação (BRASIL, 2005a). De acordo com a referida normativa, tais bebidas devem atender aos requisitos de qualidade descritos na Tabela 1.

**Tabela 1.** Principais padrões de identidade e qualidade da cachaça e aguardente de cana, estabelecidos pela IN 13/2005 do MAPA.

Padrão	Unidade	Limite	
		Mínimo	Máximo
Graduação alcoólica <sup>a</sup>	% em volume de álcool etílico a 20 °C	38	48
Sacarose <sup>b</sup> (cachaças não adoçadas)	gL <sup>-1</sup>	-	6
Acidez volátil em ácido acético	mg.100mL <sup>-1</sup> de álcool anidro	-	150
Ésteres em acetato de etila	mg.100mL <sup>-1</sup> de álcool anidro	-	200
Aldeídos em acetaldeído	mg.100mL <sup>-1</sup> de álcool anidro	-	30
Furfural + hidroximetilfurfural	mg.100mL <sup>-1</sup> de álcool anidro	-	5
Alcoóis superiores <sup>c</sup>	mg.100mL <sup>-1</sup> de álcool anidro	-	360
Congêneres <sup>d</sup>	mg.100mL <sup>-1</sup> de álcool anidro	200	650
Metanol	mg.100mL <sup>-1</sup> de álcool anidro	-	20
Carbamato de etila	µgL <sup>-1</sup>	-	150
Cobre	mgL <sup>-1</sup>	-	5

<sup>a</sup> Para aguardente de cana, os limites mínimo e máximo são 38 e 54% v/v, respectivamente.

<sup>b</sup> Para cachaças ou aguardentes de cana declaradas adoçadas, os limites mínimo e máximo são 6 e 30 gL<sup>-1</sup>, respectivamente.

<sup>c</sup> Alcoóis superiores referem-se à soma dos alcoóis n-propílico (1-propanol), isobutílico (2-metil propanol) e isoamílicos (2-metil-1-butanol e 3-metil-1-butanol).

<sup>d</sup> Congêneres referem-se à soma da acidez volátil, ésteres, aldeídos, alcoóis superiores, furfural e hidroximetilfurfural.

Sendo a cachaça um produto de grande aceitação no mercado interno e que almeja o mesmo no mercado externo, é importante que se conheça sua composição química, tanto orgânica quanto inorgânica, para que esteja disponível no mercado um produto de composição harmônica e que contenha o mínimo possível de substâncias tóxicas, dentro do que for tecnologicamente possível ser atingido.

### 3.2. Carcinogenicidade do carbamato de etila

Carbamato de etila (uretana,  $H_2NCOOC_2H_5$ ) é um carcinógeno reconhecido de ampla ocorrência em vários alimentos fermentados e bebidas alcoólicas. Pode estar presente em pães, queijos, iogurtes, molhos de soja, azeitonas, em níveis que variam desde não detectado até algumas dezenas de microgramas por litro ( $\mu gL^{-1}$ ). Em vinhos, derivados de vinho, saquê, cerveja, licores e bebidas destiladas (por exemplo, aguardentes de frutas, aguardente de cana e uísque), são encontradas quantidades que vão desde menores que 5 até  $1000 \mu gL^{-1}$ . Ocasionalmente, os níveis de CE podem exceder  $1000 \mu gL^{-1}$  em alguns tipos de bebidas destiladas. Em alimentos ou bebidas não fermentados ainda não foram detectadas quaisquer quantidades de carbamato de etila (ZIMMERLI & SCHLATTER, 1991).

Em estudos toxicológicos com roedores, o CE causou aumentos dose-dependentes de adenomas ou carcinomas no fígado, glândula harderiana, hemangiosarcoma de fígado e coração (ambos os sexos), tumores nas glândulas mamárias e ovários nas fêmeas e carcinomas de pele e pré-estômago em machos (BELAND et al., 2005).

De acordo com a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação e a Organização Mundial de Saúde, a quantidade de carbamato de etila (CE) ingerida através dos alimentos, excetuando bebidas alcoólicas, é menor do que aquelas que causam câncer em animais de laboratório, apresentando assim pouco risco a saúde dos consumidores. No entanto, a ingestão destes alimentos aliado ao consumo de bebidas alcoólicas requer medidas preventivas a fim de reduzir a concentração de CE nos alimentos, em particular, nas bebidas alcoólicas (FAO/WHO, 2005; EFSA, 2007).

Reavaliando a carcinogenicidade do CE em bebidas alcoólicas, em fevereiro de 2007 a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC – *International Agency for Research on Cancer*) elevou o nível do CE de “possivelmente carcinogênico a humanos” (Grupo 2B) para “provavelmente carcinogênico a humanos” (Grupo 2A). Isto vem se confirmando em avaliações de risco realizadas no mundo, principalmente pelas autoridades européias, as quais reforçam a importância de reduzir os níveis deste composto em certas

bebidas alcoólicas, em especial nas aguardentes de frutas (EFSA, 2007; IARC, 2007; LANCHENMEIER et al., 2009).

A carcinogenicidade do carbamato de etila é provavelmente mediada via rota de bioativação inicialmente proposta por Dahl et al. (1978 apud EFSA, 2007), na qual o CE é oxidado seqüencialmente pelo citocromo P450 2E1 (CYP2E1) a carbamato de vinila e epóxido de carbamato de vinila.

O CE é absorvido rapidamente e quase completamente pelo trato gastrointestinal e pele. Ele é igualmente distribuído no corpo, seguido por uma rápida eliminação com mais de 90% do excretado como dióxido de carbono dentro de 6 h em camudongos. O metabolismo do CE envolve basicamente três rotas: hidrólise, N-hidroxilação ou C-hidroxilação e oxidação da cadeia lateral. A hidrólise é mediada por esterases e leva a produção de etanol, dióxido de carbono e amônia. A N-hidroxilação, C-hidroxilação e a oxidação da cadeia lateral têm sido mostradas serem mediadas pelo citocromo P450 2E1 para formar N-hidroxicarbamato,  $\alpha$ -hidroxicarbamato de etila e carbamato de vinila, respectivamente. O hidroxicarbamato é conjugado e excretado na urina, o  $\alpha$ -hidroxicarbamato de etila é metabolizado a amônia e dióxido de carbono, e o carbamato de vinila é oxidado a epóxido de carbamato de vinila, o qual é metabolizado via glutatona a dióxido de carbono e amônia. O epóxido de carbamato de vinila tem sido reconhecido como o principal metabólito responsável pela carcinogenicidade do carbamato de etila, uma vez que se liga covalentemente a ácidos nucléicos (DNA, RNA) e proteínas (DAHL et al., 1978; GUENGERICH et al., 1991; HOFFLER et al., 2003 apud EFSA, 2007).

Aductos de DNA – molécula formada por um fragmento de DNA ligado covalentemente a um composto químico carcinogênico – têm sido detectados em fígados de camundongos tratados com carbamato de etila, carbamato de vinila e epóxido de carbamato de vinila (FERNANDO et al., 1996). Dentre tais aductos, o 1,N<sup>6</sup>-etenodesoxiadenosina tem sido apontado como principal causa do aumento de adenomas ou carcinomas da glândula harderiana e tumores hepatocelulares em camundongos (BELAND et al., 2005). Além disso,

adenomas e carcinomas hepatocelulares induzidos por CE e carbamato de vinila em camundongos revelaram uma mutação característica no códon 61 do gene *H-ras* (CAA para CTA) quando comparada a mutações tipicamente encontradas em tumores espontâneos (CAA para AAA). O 1,N<sup>6</sup>-etenodesoxiadenosina contribui substancialmente para o aumento dessas mutações (WISEMAN et al., 1986; DRAGANI et al., 1991; MARONPOT et al., 1995; WATSON et al., 1995; HAMILTON et al., 2003 apud BELAND et al., 2005).

### **3.3. Ocorrência e formação do carbamato de etila em cachaça**

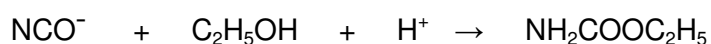
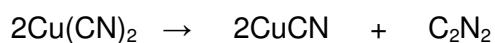
A formação do carbamato de etila em alimentos geralmente ocorre via reação química entre o álcool etílico e certos precursores nitrogenados. No caso de bebidas alcoólicas fermentadas, tais como os vinhos, o principal precursor nitrogenado é a uréia, resultante da metabolização da arginina (abundante nas uvas) pelas leveduras (BUTZKE & BISSON, 1997). No que se refere à influência da uréia na formação de CE em cachaças comerciais, um estudo recente mostrou não haver uma correlação significativa entre os níveis de uréia e CE nessas bebidas (LABANCA & GLÓRIA, 2008).

No caso dos destilados, tais como uísque, aguardente de frutas, saquê e cachaça, os precursores nitrogenados são principalmente cianetos e cianatos, resultantes da decomposição de glicosídeos cianogênicos presentes nas matérias-primas utilizadas no processo (ZIMMERLI & SCHLATTER, 1991; EFSA, 2007). A cana-de-açúcar (*Saccharum* spp.), matéria-prima da cachaça, é classificada como planta cianogênica, porém a identidade química da fonte de cianeto (glicosídeo cianogênico) ainda é desconhecida (JONES, 1998).

Duas rotas químicas têm sido propostas para formação do carbamato de etila a partir do cianeto em bebidas destiladas. A primeira é baseada na complexação do cianeto pelo Cu<sup>++</sup>, proveniente do aparelho destilador, seguida pela oxidação a cianogênio, com

subseqüente desproporcionamento para cianato. O cianato pode reagir com o etanol e formar o carbamato de etila (Esquema 1) (ARESTA et al., 2001). Em muitos casos, o cianato é o último precursor do CE (EFSA, 2007).

### Esquema 1

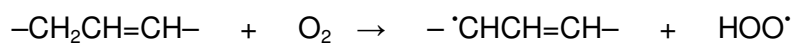


A segunda via é baseada na oxidação sob a luz UV de compostos insaturados presentes em bebidas alcoólicas, os quais produzem radicais livres (orgânicos ou hidroperóxidos), os quais catalisam a oxidação de cianeto a cianato (Esquema 2) (ARESTA et al., 2001).

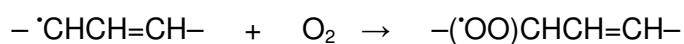


## Esquema 2

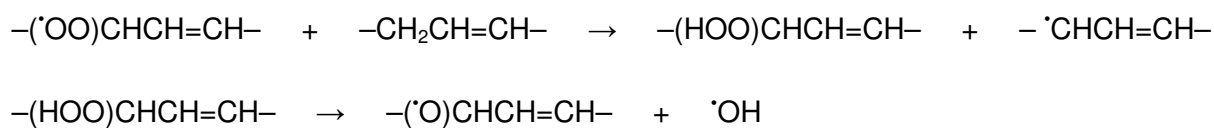
Período de iniciação



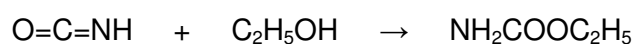
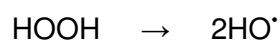
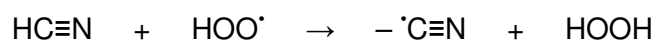
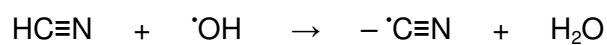
Período de propagação



Período da auto-oxidação



Hipótese de formação do carbamato de etila



Vários fatores influenciam a formação de CE a partir do cianeto em bebidas destiladas (pH, luz, presença de substâncias oxidantes, quantidade de etanol, temperatura, tempo de armazenamento, concentração de íons  $\text{Cu}^{++}$ , entre outros) (ZIMMERLI & SCHLATTER, 1991; ANDRADE-SOBRINHO et al., 2002; EFSA, 2007), porém ainda não existe uma explicação satisfatória sobre as suas influências na cachaça.

Apesar de várias pesquisas mencionarem a influência positiva da radiação ultravioleta sobre os níveis de CE em bebidas alcoólicas, alguns autores, considerando as paredes dos recipientes como potenciais barreiras à radiação luminosa, procuraram uma possível correlação entre a coloração das garrafas e o teor de carbamato de etila dos destilados. Não foi observada uma diferença significativa entre a coloração das garrafas e o teor de CE, indicando que a formação desse composto após o engarrafamento, se ocorrer em proporções consideráveis, é independente da radiação luminosa incidente sobre a bebida (ANDRADE-SOBRINHO et al, 2002; NÓBREGA et al., 2009). Tal fato pôde ser constatado por Lachenmeier et al. (2009), que após submeterem 19 amostras de cachaça à radiação UV observaram que os níveis de CE no destilado permaneceram inalterados.

Segundo Zimmerli e Schalatter (1991), o tempo de armazenamento também é um importante parâmetro para a formação de CE em bebidas destiladas. Esta afirmação, entretanto, não foi confirmada por Andrade-Sobrinho et al. (2009), os quais analisaram 15 amostras de cachaça após 36 meses de estocagem nas garrafas e sob o abrigo da luz. Tais autores observaram que as diferenças entre as concentrações de CE encontradas nas amostras após 36 meses apresentaram uma variação de -5,3% a 6,7%, sugerindo que este composto na cachaça é estável após a sua formação.

O histórico do carbamato de etila nas cachaças brasileiras pode ser remetido ao Canadá em 1985. Naquele ano, após constatar níveis elevados de CE em bebidas alcoólicas diversas, o Canadá foi o primeiro país a legislar sobre o tema. Tomando como referencial uma ingestão diária máxima de 0,3  $\mu\text{g}$  de carbamato de etila por kg de massa corporal, o Canadá estabeleceu os seguintes limites para bebidas alcoólicas: vinho de

mesa, 30  $\mu\text{gL}^{-1}$ ; vinhos fortificados, 100  $\mu\text{gL}^{-1}$ ; bebidas destiladas, 150  $\mu\text{gL}^{-1}$ ; aguardente de frutas e licores, 400  $\mu\text{gL}^{-1}$  (HEALTH AND WELFARE CANADA, 1985; ZIMMERLI & SCHLATTER, 1991). Vários países, entre eles os Estados Unidos e Reino Unido, seguiram diretrizes semelhantes, especialmente para bebidas alcoólicas destiladas.

No contexto brasileiro, entre os anos de 2000 e 2002, pesquisadores constataram que a maioria das cachaças se encontrava com concentrações de CE bem acima dos 150  $\mu\text{gL}^{-1}$  preconizados pelas autoridades canadenses (NAGATO et al., 2000; BOSCOLO, 2001; ANDRADE-SOBRINHO, 2002).

Assim, tomando como base a legislação canadense e os altos níveis de carbamato de etila encontrados nas cachaças brasileiras, aliado ao elevado consumo da bebida no Brasil, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) incluiu na Instrução Normativa 13/2005 uma tolerância de 150  $\mu\text{gL}^{-1}$  de cachaça ou aguardente de cana.

De acordo com recente avaliação de risco sobre carbamato de etila em bebidas alcoólicas brasileiras, com especial atenção para a cachaça e a tiquira (destilado de mandioca), foi concluído que o CE representa um risco de câncer à população brasileira consumidora de bebidas alcoólicas, especialmente de cachaça. Ainda de acordo com a avaliação, foi sugerido que a implementação do limite estabelecido pela IN 13/2005 (150  $\mu\text{gL}^{-1}$ ) seria benéfico (redução de risco de câncer) à população, por meio do aumento da Margem de Exposição (MOE – *margin of exposure*) em fatores da ordem de 3 a 6 (LACHENMEIER et al., 2010).

A MOE é definida como a relação entre a dose real causadora de efeitos adversos em animais de laboratório e a ingestão estimada do composto por humanos na dieta. Em geral a MOE considerada segura em estudos de avaliação de risco é de 10.000 ou mais, se baseada na menor dose capaz de causar não mais que 10% da incidência de câncer em roedores (BMDL – *Benchmark Dose Lower Confidence Limit*). O valor estipulado internacionalmente pelo Conselho de Especialistas sobre Aditivos em Alimentos da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação/Organização Mundial de

Saúde (JECFA – *Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*) para esta dose foi de 0,3 mg/Kg de peso corpóreo por dia. Este mesmo valor foi adotado pela Autoridade Europeia de Segurança Alimentar (EFSA – *European Food Safety Authority*) em suas avaliações de risco para o CE. Sendo assim, as BMDLs são usadas como uma ferramenta estatística para calcular níveis de exposição “seguros”. Portanto, as MOEs são calculadas pela divisão do ponto de referência, por exemplo, a BMDL, e a ingestão humana estimada (EFSA, 2005; FAO/WHO, 2005).

Por outro lado, vale acrescentar que a IN 13/2005 do MAPA fixou um prazo de 5 anos para os produtores se adequarem à citada norma, de forma que a cobrança só ocorrerá legalmente a partir de 30 de junho de 2010 (BRASIL, 2005a).

Os primeiros autores a investigarem o tema na cachaça foram Nagato et al. (2000), os quais reportaram um nível médio de CE, em 13 amostras comerciais de cachaça, de 333  $\mu\text{gL}^{-1}$ . É interessante observar que apenas duas amostras apresentaram níveis muito baixos de CE (média de 45  $\mu\text{gL}^{-1}$ ), coincidentemente provenientes de processos de bi-destilação, ressaltando a importância da destilação no nível de CE.

No ano seguinte, após analisar 84 amostras comerciais de aguardentes de cana e cachaças diversas, Boscolo (2001) reportou uma média de 904  $\mu\text{g}$  de CE por litro da bebida, sendo que apenas 13% das amostras estavam com níveis de CE abaixo de 150  $\mu\text{gL}^{-1}$ .

Logo em seguida, Andrade-Sobrinho et al. (2002), ao analisarem um total de 126 amostras de cachaças comerciais provenientes de diferentes partes do Brasil, reportaram um nível médio de 770  $\mu\text{gL}^{-1}$ , sendo que apenas 21% delas estavam com níveis abaixo de 150  $\mu\text{gL}^{-1}$ . No trabalho, procurou-se também comparar os dados das concentrações de CE com o tipo de destilação (coluna ou alambique) que as amostras teriam sido submetidas. Constatou-se então que havia uma tendência das amostras destiladas em alambique terem um nível mais baixo de CE do que as amostras destiladas em coluna.

As hipóteses para o efeito do tipo de destilação nos níveis de CE, constatado no trabalho de Andrade-Sobrinho et al. (2002), são diversas. Uma delas foi apresentada de forma convincente por Aresta et al. (2001), os quais propuseram que o cobre, material presente em maior quantidade na parte ascendente dos alambiques (em comparação com as colunas), apresentava um efeito catalítico na formação do CE no vinho (mosto fermentado), quando do seu aquecimento para destilação. Assim, como o CE formado apresenta um ponto de ebulição elevado, em torno de 183°C, ele tende a ser pouco arrastado ao destilado final, ficando no resíduo (vinhaça) do alambique depois da destilação. Em termos de mecanismo da reação, o papel do cobre, segundo Aresta et al. (2001), envolve a oxidação do cianeto (no caso da cachaça derivado de glicosídeos cianogênicos presentes na cana-de-açúcar) a cianato. Este último, ao se complexar com o cobre, forma o isocianato de cobre, o qual é atacado pela água, formando o carbamato de cobre. O carbamato de etila finalmente se forma por meio da etanólise do carbamato de cobre.

Bruno et al. (2007), ao investigarem o nível de CE em 13 cachaças comerciais destiladas em alambique e 5 cachaças comerciais destiladas em coluna, todas produzidas no estado do Rio de Janeiro, também constataram uma tendência de menor concentração de CE nas cachaças destiladas em alambique. Foram constatados níveis muito baixos de CE nas cachaças de alambique provenientes de destilação lenta, em temperaturas relativamente baixas, e com maior intensidade de refluxo, ressaltando a importância do controle da destilação no nível de CE da bebida.

Recentemente, Nóbrega et al. (2009), ao comparar o teor de CE de 25 marcas de cachaças destiladas em alambique de cobre do estado da Paraíba aos seus perfis de destilação, confirmou alguns resultados obtidos por Bruno et al. (2007). A partir de uma faixa de concentração de CE encontrada entre 55 e 700  $\mu\text{gL}^{-1}$ , foi constatado que nos limites mais baixos (55-100  $\mu\text{gL}^{-1}$ ) predominavam as cachaças destiladas em alambiques com algum tipo de sistema de resfriamento da coluna (capelo ou deflegmador tubular), o que proporciona uma maior taxa de refluxo.

Apesar de alguns avanços, o problema do CE nas cachaças está longe de ser resolvido. Recentemente, Labanca, Glória & Afonso (2008) publicaram o resultado de um amplo estudo realizado em cachaças comerciais de Minas Gerais. Das 71 amostras investigadas, apenas 7% ficaram abaixo de  $150 \mu\text{gL}^{-1}$ , sendo que a média geral encontrada foi de  $893 \mu\text{gL}^{-1}$ .

Sendo genuinamente brasileira e produzida praticamente em todo território nacional, tendo Pernambuco como o segundo maior produtor, a cachaça é a terceira bebida destilada mais consumida do mundo e a primeira do Brasil. É de grande importância, pois, o estudo dos níveis de carbamato de etila, uma substância potencialmente carcinogênica ao homem, nas cachaças e aguardentes de cana pernambucanas. Sua eventual presença em níveis elevados poderá gerar barreiras à comercialização interna e externa do produto, tendo em vista que em 2010 entrará em vigor uma norma do MAPA que estabelece uma tolerância de  $150 \mu\text{gL}^{-1}$  da bebida. Portanto, além dos aspectos ligados a saúde pública, a não-adequação das cachaças e aguardentes de cana pernambucanas poderá trazer danosas consequências sócio-econômicas a esse tradicional setor agroindustrial do estado de Pernambuco.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1. Amostragem**

Duas amostras de cada uma das 33 marcas de cachaças e aguardentes de cana, produzidas legalmente no estado de Pernambuco, foram adquiridas entre os meses de abril e maio de 2009 no comércio da cidade do Recife-PE. Para obter uma representação válida dos níveis de CE em cada marca, amostras de diferentes lotes de fabricação foram analisadas.

As marcas amostradas foram: 7 Ranchos, Aratanha, Aratú, Cachaça Nordestina, Cachaça da Serra Ouro, Cachaça da Serra Prata, Caninha do Interior, Caninha D'Ouro, Carvalheira, Casa de Cana Alambique, Casa de Cana Coluna, Engenho Água Doce Ouro, Engenho Água Doce Prata, Madeira do Norte, Moenda Pernambucana, Pé de Serra, Pinga Nordestina Ouro, Pirassununga 51, Pitú, Pitú Gold, Rancheira, Sanhaçu, São Saruê Prata, São Saruê Premium, Serra Grande, Serrote Prata, Serrote Envelhecida, Souza Leão, Souza Leão Envelhecida em Barris de Carvalho, Souza Leão Envelhecida em Barris de Madeira, Souza Leão Envelhecida Premium, Triumpho e Triumpho Envelhecida em Barril de Carvalho.

As características gerais das marcas, incluindo designação do produto (aguardente de cana, aguardente de cana adoçada, cachaça, cachaça adoçada, etc.), estabelecimento produtor, graduação alcoólica, ingredientes, cor do vasilhame, cor da bebida, lote de fabricação e sistema de destilação (coluna ou alambique), foram obtidas de informações disponíveis nos rótulos dos produtos e no banco de dados do LANAGRO-PE. Informações mais detalhadas sobre o processo de destilação foram coletadas nos próprios estabelecimentos produtores. Uma vez levantados todos os dados das cachaças e aguardentes de cana, as mesmas foram codificadas, seus vasilhames embalados em papel alumínio e armazenadas em sala escura e mantida em temperatura de 18°C até o momento das análises.

## **4.2. Análises físico-químicas**

As amostras foram analisadas quanto aos seguintes parâmetros físico-químicos: grau alcoólico real, acidez volátil, açúcares totais, extrato seco total e cobre. Tais análises, descritas nos itens 4.4 a 4.8, foram realizadas no Laboratório de Bebidas e Vinagre (LABV) do Laboratório Nacional Agropecuário em Pernambuco (LANAGRO-PE) do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

## **4.3. Reagentes**

Os reagentes utilizados foram: ácido clorídrico 37% p.a.-acs (F.maia, São Paulo, Brasil), azul de metileno (Merck, Darmstadt, Alemanha), carbamato de etila 99% (Chem Service, West Chester, EUA), etanol 99,9% (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), etanol grau HPLC (Merck, Darmstadt, Alemanha), fenolftaleína (F.maia, São Paulo, Brasil), glicose D (+) anidra p.a. (Isofar, Rio de Janeiro, Brasil), hidróxido de sódio p.a.-acs (F.maia, São Paulo, Brasil), padrão de cobre titrisol<sup>®</sup> (Merck, Darmstadt, Alemanha), sulfato de cobre II pentahidrato (CRQ, São Paulo, Brasil) e tartarato de potássio e sódio tetraidrato p.a. (Merck, Darmstadt, Alemanha).

## **4.4. Procedimento experimental para determinação do grau alcoólico real**

Foi determinado utilizando-se 100 mL da amostra, destilando-se cerca de 75% do volume inicial, o qual foi recolhido em balão volumétrico de 100 mL a aproximadamente 0°C, aferindo-se o restante com água ultra pura (Millipore<sup>®</sup>). O grau alcoólico real foi obtido a partir de medidas a 20°C, com o auxílio de um densímetro automático digital de leitura direta



(Anton Paar<sup>®</sup> DMA 4500) e os resultados expressos em % v/v de etanol (BRUNO et al., 2007).

#### **4.5. Procedimento experimental para determinação de acidez volátil**

Foi determinada por meio da extração dos ácidos voláteis, utilizando-se técnicas de arraste por vapor de água. 10 mL da amostra foram colocados no borbulhador, recolhendo-se 100 mL do destilado. O destilado obtido foi titulado com hidróxido de sódio 0,1N em presença de fenolftaleína 1%. Os resultados destas análises foram expressos em miligramas de ácido acético para 100 mL de álcool anidro (aa) (BRASIL, 2005b).

#### **4.6. Procedimento experimental para determinação de açúcares totais**

Para amostras declaradas “adoçadas” ou com açúcar em sua composição vide rótulo, foi determinado o teor de açúcares totais. Cinquenta mililitros da amostra foram colocados em bquer e levados ao aquecimento para desalcoolização até um volume de 25 mL, o qual foi aferido novamente para 50 mL com água ultra pura (Millipore<sup>®</sup>), adicionado de 1,0 mL de ácido clorídrico concentrado e levado a banho-maria a 65-70°C por 15 minutos. Uma vez invertidos os açúcares da amostra, a mesma, após resfriar-se a temperatura ambiente, foi neutralizada com hidróxido de sódio 5N. A titulação procedeu-se utilizando 20 mL de solução de Soxhlet (10 mL de Fehling A [CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O] + 10 mL de Fehling B [C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>KNaO<sub>6</sub>.4H<sub>2</sub>O + NaOH]) em 50 mL de água ultra pura (Millipore<sup>®</sup>), na qual se adicionou 10 mL da amostra preparada e titulou-se com solução padrão de glicose anidra p.a. 0,5% em presença de azul de metileno 1%. Os resultados desta análise foram expressos em gramas de sacarose por litro da amostra (BRASIL, 2005b).

#### **4.7. Procedimento experimental para determinação de extrato seco total**

Foi efetuada por meio de métodos gravimétricos. 25 mL da amostra, pipetados em cápsula previamente tarada, foram evaporados em banho-maria, a 95°C durante 1 hora. Terminada a evaporação, a cápsula foi levada à estufa a 100°C por 30 minutos, resfriando-se em dessecador e pesando-se o resíduo em balança analítica. Os resultados foram expressos em gramas de extrato seco por litro da amostra (BRASIL, 2005b).

#### **4.8. Procedimento experimental para determinação de cobre**

Foi determinado por espectrometria de absorção atômica, utilizando-se espectrômetro (Perkin Elmer® A Analyst 200), com chama de ar/acetileno e lâmpada de cátodo oco de cobre. O comprimento de onda foi de 324,7 nm e os fluxos para o ar sintético e acetileno foram de 8,7 L/min e 1,7 L/min, respectivamente. 50 mL da amostra foram previamente evaporados a 10 mL e posteriormente aferidos com água ultra pura (Millipore®) em balões volumétricos de 50 mL. A análise quantitativa foi realizada através do método de padrão externo e os resultados expressos em miligrama de cobre por litro de amostra (OIV, 1994).

#### **4.9. Procedimento experimental para determinação de carbamato de etila**

A determinação dos teores de carbamato de etila nas amostras foi realizada no mês de maio de 2009 no Laboratório de Análises de Resíduos de Agrotóxicos e de Bebidas Alcoólicas (LABTOX) do Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP). A preparação da curva de calibração e análise do CE foi baseada em Andrade-Sobrinho et al. (2002) e Reche et al. (2007), respectivamente. Um autosampler Agilent 6873 foi utilizado para introduzir 2 µL

de cada marca de cachaça ou aguardente de cana (n=2), em modo splitless, em uma coluna capilar HP-FFAP (50 m x 0,2 mm x 0,3 µm) instalada em cromatógrafo gasoso (CG) Agilent 6890 acoplado a um detector seletivo de massa (EM) Agilent 5973. O EM foi operado em modo de impacto eletrônico com uma energia de ionização de 70 eV, com hélio a 1,4 mL/min como gás de arraste. O forno do CG foi inicialmente mantido a 90°C (2 min), seguido por um incremento a 10°C/min até 150°C (0 min) e então a 40°C/min até 230°C. A temperatura do injetor foi de 250°C e a interface do CG com o EM mantida a 230°C. A análise qualitativa e quantitativa foi realizada no modo SIM (*single ion monitoring*) para o fragmento de massa/carga (m/z) 62 e para a quantificação utilizou-se o método de padrão externo. Na metodologia usada, os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram fixados em 10 e 50 µg/L, respectivamente.

#### **4.10. Perfil de produção das cachaças e aguardentes de cana analisadas**

Por meio de cadastros de estabelecimentos disponíveis no MAPA-PE e nas informações obtidas nos rótulos dos produtos, foram obtidas as seguintes informações: classificação do tipo de estabelecimento (produtor, acondicionador, engarrafador, standardizador, exportador, etc.), *status* do estabelecimento (registrado, cassado, cancelado), nome das marcas comercializadas, denominação das marcas (aguardente de cana, cachaça, aguardente de cana adoçada, cachaça adoçada, etc.), *status* do produto (registrado, não-registrado, etc.) e tipo de destilador (alambique ou coluna). Informações mais detalhadas sobre o estabelecimento e o processo produtivo, em especial a destilação, foram obtidas por meio de entrevista por telefone com os produtores e durante visitas aos estabelecimentos, seguindo um roteiro previamente estabelecido (Anexo A). Além do levantamento de tais informações, o estabelecimento foi registrado por meio fotográfico digital (Anexo B), em especial os equipamentos utilizados no processo de destilação.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1. Teores de etanol (grau alcoólico), acidez volátil, açúcares totais, extrato seco e cobre nas marcas analisadas**

A Tabela 2 mostra as médias obtidas para grau alcoólico real, acidez volátil, açúcares totais, extrato seco total e cobre em 33 marcas de cachaças e aguardentes de cana produzidas e/ou engarrafadas no estado de Pernambuco, bem como suas respectivas designações e sistemas de destilação.

Das 33 marcas analisadas, 15 (45%) eram designadas como “cachaça”, 1 (3%) como “aguardente de cana”, 8 (24%) como “aguardente de cana adoçada”, 2 (6%) como “cachaça adoçada”, 3 (9%) como “cachaça envelhecida”, 2 (6%) como “aguardente de cana envelhecida” e 2 (6%) como “cachaça premium”. Treze marcas (39%) eram provenientes de sistemas de destilação descontínua em alambiques e 20 (61%) de sistemas de destilação contínua em colunas.

Os valores encontrados para o grau alcoólico real por marca variaram de 33,7 a 42,6% v/v, sendo a mediana igual a 38,7% v/v (Tabela 2). Quando os resultados da Tabela 2 são confrontados com os intervalos de grau alcoólico estabelecidos pela IN 13/2005 do MAPA para cachaça (38-48% v/v) e aguardente de cana (38-54% v/v), conclui-se que 73% das marcas atenderam à legislação. Labanca e Glória (2006), analisando o grau alcoólico de 63 amostras de cachaça e 8 amostras de aguardente de cana produzidas comercialmente em Minas Gerais, encontraram um percentual de atendimento (79%) ligeiramente superior.

**Tabela 2.** Teores<sup>a</sup> de etanol (grau alcoólico), acidez volátil, açúcares totais, extrato seco e cobre nas marcas analisadas e suas respectivas designações e sistema de destilação.

Marca	Grau alcoólico ± DP <sup>b</sup> (% v/v)	Acidez volátil ± DP <sup>b</sup> (mg.100 mL <sup>-1</sup> aa)	Açúcares totais ± DP <sup>b</sup> (gL <sup>-1</sup> )	Extrato seco ± DP <sup>b</sup> (gL <sup>-1</sup> )	Cobre ± DP <sup>b</sup> (mgL <sup>-1</sup> )	Designação	Sistema de destilação
01	37,0 ± 0,1	58,4 ± 0,2	ND <sup>c</sup>	ND <sup>d</sup>	ND <sup>e</sup>	Cachaça	Alambique
02	37,4 ± 0,2	118,8 ± 0,5	ND <sup>c</sup>	0,6 ± 0,0	0,1 ± 0,0	Cachaça Premium	Alambique
03	40,4 ± 1,3	93,9 ± 10,4	ND <sup>c</sup>	ND <sup>d</sup>	ND <sup>e</sup>	Cachaça	Alambique
04	40,6 ± 0,1	29,5 ± 0,0	ND <sup>c</sup>	ND <sup>d</sup>	0,9 ± 0,0	Cachaça	Alambique
05	40,5 ± 0,2	103,7 ± 0,5	ND <sup>c</sup>	4,2 ± 0,0	7,3 ± 0,0	Cachaça	Alambique
06	36,4 ± 0,3	70,9 ± 0,5	ND <sup>c</sup>	0,1 ± 0,0	5,0 ± 0,0	Cachaça	Alambique
07	38,3 ± 0,6	156,6 ± 2,3	19,3 ± 0,3	19,3 ± 0,2	8,0 ± 0,0	Ag. Cana Adoçada	Alambique
08	40,0 ± 0,2	82,5 ± 7,1	ND <sup>c</sup>	4,6 ± 0,0	5,2 ± 0,1	Cachaça	Alambique
09	39,2 ± 0,5	154,7 ± 0,3	ND <sup>c</sup>	0,2 ± 0,0	ND <sup>e</sup>	Cachaça Envelh.	Alambique
10	40,4 ± 0,4	54,9 ± 1,0	ND <sup>c</sup>	ND <sup>d</sup>	0,3 ± 0,0	Cachaça	Alambique
11	38,0 ± 0,7	39,9 ± 2,4	ND <sup>c</sup>	0,1 ± 0,0	3,7 ± 0,2	Cachaça	Alambique
12	38,0 ± 0,2	15,9 ± 0,1	12,6 ± 0,0	12,6 ± 0,0	0,9 ± 0,0	Cachaça	Coluna
13	37,2 ± 1,2	15,3 ± 0,3	ND <sup>c</sup>	ND <sup>d</sup>	1,4 ± 0,3	Cachaça	Coluna
14	38,8 ± 0,2	122,3 ± 1,0	ND <sup>c</sup>	0,8 ± 0,0	0,2 ± 0,0	Ag. Cana Envelh.	Coluna
15	38,0 ± 0,0	188,4 ± 0,9	ND <sup>c</sup>	0,9 ± 0,0	0,6 ± 0,0	Cachaça Premium	Coluna

**Tabela 2.** Continuação.

Marca	Grau alcoólico ± DP <sup>b</sup> (% v/v)	Acidez volátil ± DP <sup>b</sup> (mg.100 mL <sup>-1</sup> aa)	Açúcares totais ± DP <sup>b</sup> (gL <sup>-1</sup> )	Extrato seco ± DP <sup>b</sup> (gL <sup>-1</sup> )	Cobre ± DP <sup>b</sup> (mgL <sup>-1</sup> )	Designação	Sistema de destilação
16	38,0 ± 0,3	85,8 ± 0,6	ND <sup>c</sup>	ND <sup>d</sup>	8,2 ± 0,0	Cachaça Envelh.	Alambique
17	41,0 ± 1,2	52,6 ± 1,3	ND <sup>c</sup>	ND <sup>d</sup>	4,2 ± 0,4	Cachaça	Coluna
18	42,6 ± 0,1	28,2 ± 7,0	ND <sup>c</sup>	0,1 ± 0,0	0,6 ± 0,0	Cachaça	Coluna
19	40,2 ± 0,7	13,5 ± 1,7	17,8 ± 0,3	17,7 ± 0,2	ND <sup>e</sup>	Ag. Cana Adoçada	Coluna
20	39,2 ± 0,4	19,9 ± 4,4	18,4 ± 0,8	17,7 ± 0,8	1,5 ± 0,1	Cachaça Adoçada	Coluna
21	36,5 ± 0,3	11,5 ± 1,6	9,5 ± 0,0	9,9 ± 0,4	1,3 ± 0,0	Ag. Cana Adoçada	Coluna
22	36,0 ± 0,6	6,6 ± 3,2	9,5 ± 0,0	10,3 ± 0,4	0,6 ± 0,0	Ag. Cana Adoçada	Coluna
23	36,0 ± 0,1	41,6 ± 8,2	ND <sup>c</sup>	10,5 ± 0,1	1,6 ± 0,0	Cachaça	Coluna
24	40,4 ± 2,6	19,3 ± 0,2	20,8 ± 1,3	22,7 ± 0,1	3,5 ± 0,0	Ag. Cana Adoçada	Coluna
25	38,4 ± 0,3	39,1 ± 1,9	ND <sup>c</sup>	0,1 ± 0,1	4,4 ± 0,0	Cachaça	Alambique
26	41,1 ± 1,0	14,5 ± 2,6	12,0 ± 0,0	12,9 ± 0,1	0,9 ± 0,0	Ag. Cana Adoçada	Coluna
27	33,7 ± 0,2	30,3 ± 1,9	ND <sup>c</sup>	0,1 ± 0,0	2,8 ± 0,0	Ag. Cana Adoçada	Coluna

**Tabela 2.** Continuação.

Marca	Grau alcoólico ± DP <sup>b</sup> (% v/v)	Acidez volátil ± DP <sup>b</sup> (mg.100 mL <sup>-1</sup> aa)	Açúcares totais ± DP <sup>b</sup> (gL <sup>-1</sup> )	Extrato seco ± DP <sup>b</sup> (gL <sup>-1</sup> )	Cobre ± DP <sup>b</sup> (mgL <sup>-1</sup> )	Designação	Sistema de destilação
28	39,9 ± 1,7	113,1 ± 75,5	ND <sup>c</sup>	1,4 ± 0,0	0,1 ± 0,0	Cachaça Envelh.	Coluna
29	40,7 ± 0,2	25,1 ± 1,4	17,8 ± 0,1	17,3 ± 0,5	1,2 ± 0,0	Cachaça Adoçada	Coluna
30	38,9 ± 0,1	37,0 ± 0,1	ND <sup>c</sup>	0,3 ± 0,0	0,1 ± 0,0	Ag. Cana Envelh.	Coluna
31	36,1 ± 0,4	113,0 ± 1,2	ND <sup>c</sup>	ND <sup>d</sup>	2,3 ± 0,0	Cachaça	Coluna
32	38,0 ± 0,2	30,2 ± 1,5	16,9 ± 0,0	17,5 ± 0,2	3,3 ± 0,1	Ag. Cana Adoçada	Coluna
33	40,7 ± 1,4	23,7 ± 3,8	18,8 ± 0,3	19,2 ± 0,1	3,2 ± 0,0	Ag. Cana	Coluna
Média	38,7	60,9	15,7	8,0	2,5	-	-
Mediana	38,8	39,9	17,8	4,6	1,5	-	-

<sup>a</sup> Os teores dos parâmetros investigados, por marca, foram obtidos pela média de duas amostras de diferentes lotes de fabricação.

<sup>b</sup> Desvio Padrão.

<sup>c</sup> ND – Não Detectado (O volume gasto na titulação da amostra foi superior ao volume gasto na titulação do branco).

<sup>d</sup> ND – Não Detectado (O peso do extrato foi inferior a tara da cápsula).

<sup>e</sup> ND – Não Detectado (<0,01 mgL<sup>-1</sup>).

No presente estudo, das 9 marcas que não atenderam a IN 13/2005 para grau alcoólico, 6 eram de coluna e 3 eram de alambique, não havendo, portanto, número suficiente de amostras que indicasse possíveis tendências de atendimento (ou não atendimento) do grau alcoólico em relação aos citados tipos de produtos. Deve-se ressaltar, entretanto, que as marcas líderes de mercado (19 e 20, ambas adoçadas e destiladas em coluna) atenderam plenamente o padrão de grau alcoólico.

O não atendimento do grau alcoólico ao que estabelece a IN 13/2005 aponta uma provável falha no processo de destilação ou de blendagem (mistura de destilados de diferentes graus alcoólicos e água apropriada). Para se obter cachaças de alambiques com graus alcoólicos mais uniformes, medidas simples como o controle do grau alcoólico na saída do destilador, de forma a se obter a fração “coração” entre 38 e 55% de grau alcoólico, aproximadamente, são bastante efetivas. O processo de correção posterior do grau alcoólico, seja com destilados de diferentes teores alcoólicos ou com água apropriada, também devem obedecer a determinados cálculos prévios de mistura, de forma que os graus alcoólicos desejados (e apresentados nos rótulos) sejam atingidos antes do engarrafamento (LIMA & NÓBREGA, 2004).

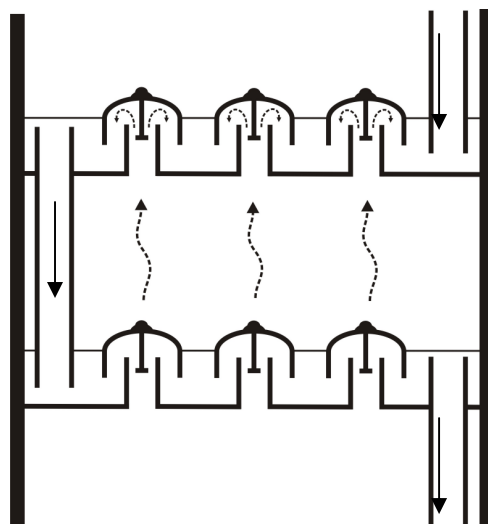
Para o parâmetro acidez volátil, os valores médios encontrados variaram de 6,6 a 188,4 mg de ácido acético para cada 100 mL de álcool anidro (aa). De acordo com a Tabela 2, das 33 marcas analisadas, 30 (91%) atenderam o padrão determinado pela IN 13/2005 do MAPA para este parâmetro.

O ácido acético é encontrado nas amostras de cachaça ou aguardente de cana como um produto normal da fermentação alcoólica a que os mostos de cana-de-açúcar são submetidos. Apesar da fermentação alcoólica da cachaça e aguardente de cana ser primariamente viabilizada por leveduras da espécie *Saccharomyces cerevisiae*, o processo como um todo ocorre com a participação de uma ampla gama de microrganismos, incluindo bactérias acéticas e suas fermentações correspondentes (MAIA, 1994).



Quando comparadas as cachaças de alambique com as de coluna, constataram-se maiores níveis de acidez volátil nas primeiras. Na destilação em alambique, o ácido acético, bastante hidrossolúvel e com alto ponto de ebulição (119°C), é intensamente arrastado a partir da fração denominada como “cauda” (BOZA & HORII, 2000), a qual é incorporada, em maior ou menor proporção, nas cachaças de alambique. Reche e Franco (2009) ao comparar cachaças diversas por quimiometria, constataram níveis médios de acidez volátil de 67 e 27 mg.100 mL<sup>-1</sup> aa para amostras de alambique e de coluna, respectivamente. Os resultados reportados na Tabela 2 estão alinhados aos dos referidos autores, na medida em que se constatou médias de 84 e 46 mg.100 mL<sup>-1</sup> aa para as cachaças e aguardentes de cana de alambique e coluna, respectivamente.

Altos teores de acidez volátil podem estar relacionados a vários fatores, tais como: elevada contaminação do mosto ou da cana por bactérias acéticas, corte inadequado das frações, aeração excessiva do mosto durante a fermentação e falta de higienização durante as entressafras e práticas específicas de cada produtor. O número de pratos teóricos (Figura 1) envolvidos na destilação (um alambique simples equivale a 1 prato teórico, enquanto uma coluna de destilação pode ter de 15-20 pratos) também é um fator que poderá influenciar diretamente esta característica observada, pois a separação dos compostos secundários (congêneres) e a conseqüente tendência à padronização da bebida será mais efetiva à medida que aumente o número de pratos teóricos do equipamento utilizado na destilação (BARCELOS, 2006; RECHE & FRANCO, 2009).



**Figura 1.** Corte esquemático do gomo de uma coluna de destilação, mostrando dois pratos e os fluxos de vinho (setas retas e contínuas) e dos vapores alcoólicos (setas curvas e pontilhadas).

Ao comparar os níveis de acidez volátil em marcas designadas como “envelhecidas” e “premium” com o restante (Tabela 2), observou-se uma tendência de níveis relativamente elevados nas primeiras, sendo encontrados médias de  $117 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  aa e  $46 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$  aa, respectivamente. Algumas substâncias podem ser consideradas referências no processo de envelhecimento, dentre as quais estão o aumento da acidez, da cor e das concentrações de acetato de etila, acetaldeído, cetona e compostos fenólicos (taninos). Durante o período de envelhecimento o etanol presente no destilado pode sofrer oxidação formando acetaldeído, o qual, por sua vez, conduz à formação de ácido acético. Além disso, alguns compostos oriundos da madeira, tais como ácidos orgânicos não voláteis (por exemplo, ácido tânico), componentes secundários e outros compostos fenólicos, favorecem o aumento da acidez da cachaça em envelhecimento (MENDES et al. 2002 apud PARAZZI et al. 2008). Miranda et al. (2008) e Parazzi et al. (2008) puderam constatar a influência do envelhecimento em barris de madeira sobre a cachaça. Enquanto os primeiros autores observaram um aumento de dez vezes nos níveis de acidez volátil em cachaças

armazenadas durante 13 meses, Parazzi e colaboradores (2008) verificaram um aumento de duas vezes nos níveis acidez volátil em cachaças armazenadas por 36 meses.

Análises como extrato seco pode ser útil para avaliar teores de sólidos solúveis, e como indicativo de eventual necessidade de determinação de açúcares redutores totais (MIRANDA et al., 2007). No presente estudo, o extrato seco foi utilizado como indicativo de necessidade de análises de açúcares redutores e confirmação da quantidade de açúcares em bebidas ditas “adoçadas”. Para marcas consideradas “adoçadas” ou com açúcar em sua composição vide rótulo, a quantidade de extrato seco coincidiu com a quantidade de açúcares no destilado (Tabela 2), indicando que todo o extrato era proveniente de açúcares e não de outras fontes, tais como ácidos fixos e extrato de madeira nas cachaças envelhecidas, como já abordado na discussão sobre a acidez volátil. Confrontados os teores de sacarose com as designações dos produtos (adoçado ou não adoçado), apenas as marcas 12, 27 e 33 (9% do total de marcas) não atenderam ao padrão estabelecido pela legislação brasileira vigente. Enquanto as marcas 12 e 33, designadas como não adoçada, excederam a tolerância de  $6 \text{ gL}^{-1}$ , a marca 27, designada como adoçada, não apresentou qualquer teor de sacarose em sua composição (Tabela 2).

Problema semelhante ao constatado para as marcas 12, 27 e 33 foi encontrado por Miranda e colaboradores (2007), ao verificarem que ora amostras designadas como adoçadas apresentavam teores de sacarose muito aquém da legislação, ora outras amostras designadas como não adoçadas ultrapassavam o limite tolerado.

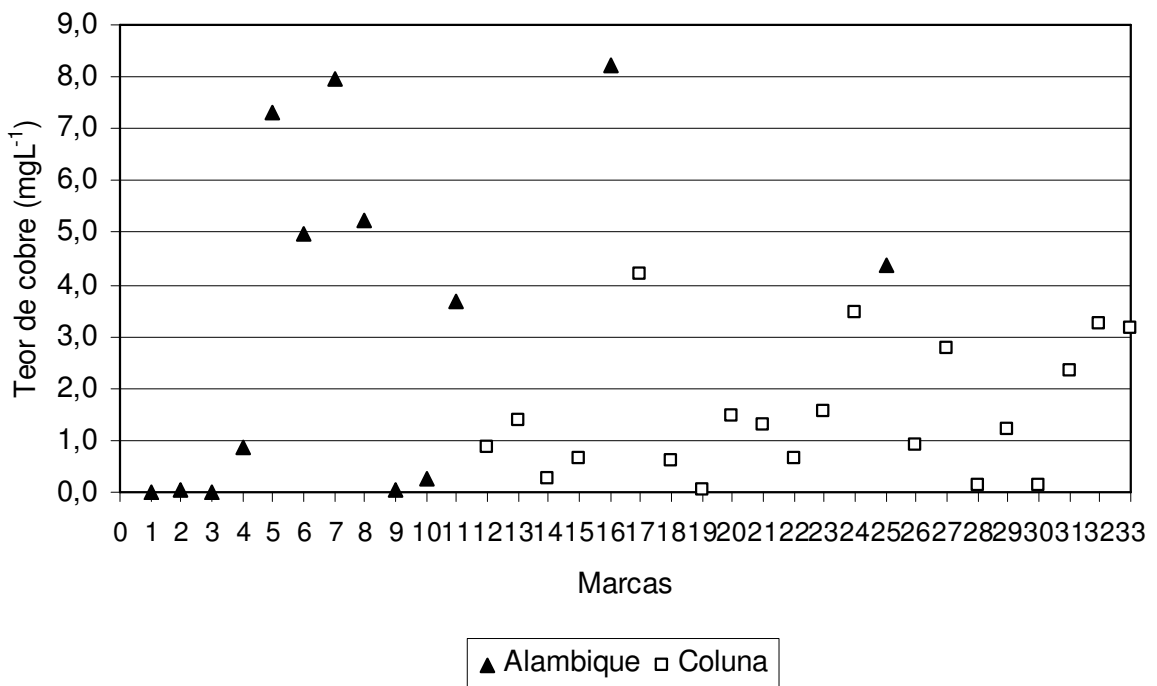
É interessante observar que a marca 23 apresentou um teor de extrato elevado em relação ao teor de sacarose, este último constatado como não detectado (ND) (Tabela 2). Apesar de não declarado no rótulo que a marca 23 era envelhecida, pode-se assumir pela cor do produto (amarelada) que o elevado teor de extrato é proveniente do armazenamento em barris de madeira.

Das 33 marcas analisadas para o teor de cobre, 91% atenderam o limite estabelecido pela legislação vigente, sendo constatada uma variação de concentração

desde não detectado ( $<0,01 \text{ mgL}^{-1}$ ) a  $8,2 \text{ mgL}^{-1}$  e uma mediana igual a  $1,5 \text{ mgL}^{-1}$  (Tabela 2). A mediana aqui reportada encontra-se acima do valor encontrado ( $0,302 \text{ mgL}^{-1}$ ) por Andrade-Sobrinho et al. (2009) para 108 marcas de cachaça coletadas no estado de São Paulo, as quais todas apresentaram teores abaixo do preconizado pela legislação vigente ( $5 \text{ mgL}^{-1}$ ). Por sua vez, Labanca e Glória (2006), ao analisarem 71 marcas de cachaças comerciais mineiras, observaram uma variação no teor de cobre entre  $0,05$  e  $8,1 \text{ mgL}^{-1}$  com 93% destas de acordo com a legislação vigente. Em comparação com estudos mais antigos sobre o teor de cobre, como por exemplo, o de Lima-Neto et al. (1994), os quais constataram uma variação desde não detectado a  $14,3 \text{ mgL}^{-1}$  e uma mediana igual a  $3,2 \text{ mgL}^{-1}$  em 74 marcas de cachaças brasileiras, os resultados mais recentes, incluindo este estudo, indicam que atualmente existe um maior controle, seja do lado tecnológico (por exemplo, substituição das partes descendentes de cobre dos destiladores por aço inoxidável), seja pela condução de um processo mais controlado de destilação em alambiques de cobre (por exemplo, eliminação das frações cabeça e cauda, mais ricas em cobre).

O cobre, em baixas concentrações, é de fundamental importância para a qualidade sensorial da bebida, uma vez que ele se complexa com compostos sulfurados durante o processo de destilação. Sua presença no destilado provém do material (cobre) tradicionalmente utilizado na construção dos alambiques. Como o cobre metálico é insolúvel em água e em álcool, seu contato com o ar úmido origina o carbonato básico de cobre  $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$  conhecido também como “azinhavre”. Este composto pode acumular-se no interior da alonga (parte descendente do alambique) e, especialmente, dentro da serpentina de resfriamento, sendo solubilizado pelos vapores ácidos e arrastado para a cachaça durante a destilação (MAIA & CAMPELO, 2005). Tal fato pode explicar os teores mais elevados nas cachaças destiladas em alambiques (em geral fabricados em cobre), quando comparadas a bebidas provenientes de colunas de destilação (em geral construídas em aço inoxidável), observados no presente estudo (Figura 2). É interessante observar que

cachaças provenientes de alambiques cujas partes descendentes são feitas em aço inoxidável (Tabela 5; Figura 2) praticamente não apresentaram contaminação por cobre. A quantidade de íons de cobre encontrada nas cachaças ou aguardentes de cana industriais provavelmente provém dos condensadores ou recheios de cobre empregados pelos produtores a fim de reduzir o efeito negativo dos compostos sulfurados (por exemplo, dimetil sulfeto) sobre a qualidade sensorial da bebida (ANDRADE-SOBRINHO et al., 2002).



**Figura 2.** Teores de cobre por marca de cachaça e aguardente de cana e seus sistemas de destilação.

Segundo Bizelli et al. (2000), alternativas como a bi-destilação da cachaça de alambique podem ser utilizadas para a redução dos teores de cobre na bebida, porém os níveis dos congêneres tendem também a ser reduzidos, alterando provavelmente o perfil sensorial esperado da cachaça de alambique. Outra alternativa seria a utilização de carvão ativo ou de resinas de troca iônica. Entretanto, os compostos que dão o sabor e aroma característicos das cachaças poderiam ser igualmente retidos, prejudicando assim a qualidade do produto final. De modo geral, uma assepsia criteriosa e periódica dos alambiques e colunas de destilação tende a reduzir consideravelmente os problemas de presença de cobre nas cachaças e aguardentes de cana (BARCELOS, 2006; LABANCA & GLÓRIA, 2006).

## **5.2. Características gerais das cachaças e aguardentes de cana analisadas e seus níveis de CE**

A Tabela 3 apresenta, por ordem crescente de concentração, os níveis de CE em 33 marcas de cachaças e aguardentes de cana produzidas legalmente no estado de Pernambuco, bem como seus respectivos graus alcoólicos reais e características gerais, estas últimas obtidas de informações disponíveis nos rótulos dos produtos e no banco de dados do LANAGRO-PE.

Em relação às características gerais dos produtos, em parte já apresentadas na Tabela 2, a Tabela 3 também apresenta informações sobre a cor (do vasilhame e do produto) e o estabelecimento (nome e classificação) responsável pelas marcas. Quanto à classificação dos estabelecimentos, observa-se que 11 deles (33%) eram destilarias, isto é, realizavam todo o processo produtivo da cachaça ou aguardente de cana (desde a moagem até o engarrafamento e comercialização), enquanto que 22 (67%) eram engarrafadores (a produção era terceirizada, ficando os estabelecimentos limitados a padronização e

engarraçamento/comercialização dos produtos). Como já abordado na discussão da Tabela 2, as marcas líderes de venda no estado de Pernambuco e na região Nordeste são a 19 e a 20 (ambas destiladas continuamente em coluna e adoçadas), cujos estabelecimentos (engarrafadores) responsáveis são o J e o K, respectivamente (Tabela 3).

**Tabela 3.** Características gerais das marcas amostradas e seus respectivos níveis de CE.

Marca	CE <sup>a</sup> ± DP <sup>b</sup>	Grau alcoólico real (% v/v)	Cor		Designação	Sistema de destilação	Estabelecimento	
			Garrafa	Bebida			Nome	Classificação
01	<LD	37,0	Incolor	Branca	Cachaça	Alambique	A	Destilaria
02	<LD	37,4	Incolor	Amarelada	Cachaça Premium	Alambique	A	Destilaria
03	<LD	40,4	Opaca	Branca	Cachaça	Alambique	B	Destilaria
04	<LQ	40,6	Incolor	Branca	Cachaça	Alambique	C	Destilaria
05	<LQ	40,5	Incolor	Branca	Cachaça	Alambique	D	Destilaria
06	<LQ	36,4	Incolor	Branca	Cachaça	Alambique	E	Destilaria
07	55,0 ± 1,0	38,3	Incolor	Branca	Ag. Cana Adoçada	Alambique	F	Destilaria
08	57,5 ± 1,5	40,0	Incolor	Amarelada	Cachaça	Alambique	D	Destilaria
09	74,5 ± 2,5	39,2	Opaca	Amarelada	Cachaça Envelh.	Alambique	B	Destilaria
10	75,0 ± 9,0	40,4	Incolor	Amarelada	Cachaça	Alambique	C	Destilaria
11	79,0 ± 6,0	38,0	Incolor	Branca	Cachaça	Alambique	G	Engarrafador
12	110,5 ± 2,5	38,0	Incolor	Branca	Cachaça	Coluna	H	Engarrafador
13	126,0 ± 22,0	37,2	Incolor	Branca	Cachaça	Coluna	G	Engarrafador
14	127,5 ± 3,5	38,8	Incolor	Amarelada	Ag. Cana Envelh.	Coluna	I	Engarrafador
15	132,0 ± 6,0	38,0	Incolor	Amarelada	Cachaça Premium	Coluna	I	Engarrafador



**Tabela 3.** Continuação.

Marca	CE <sup>a</sup> ± DP <sup>b</sup>	Grau alcoólico real (% v/v)	Cor		Designação	Sistema de destilação	Estabelecimento	
			Garrafa	Bebida			Nome	Classificação
16	169,5 ± 1,5	38,0	Incolor	Amarelada	Cachaça Envelh.	Alambique	E	Engarrafador
17	190,5 ± 12,5	41,0	Incolor	Amarelada	Cachaça	Coluna	I	Engarrafador
18	196,5 ± 1,5	42,6	Incolor	Branca	Cachaça	Coluna	I	Engarrafador
19	205,5 ± 47,5	40,2	Incolor	Branca	Ag. Cana Adoçada	Coluna	J	Engarrafador
20	213,5 ± 10,5	39,2	Incolor	Branca	Cachaça Adoçada	Coluna	K	Engarrafador
21	219,5 ± 9,5	36,5	Âmbar	Branca	Ag. Cana Adoçada	Coluna	L	Engarrafador
22	220,0 ± 15,0	36,0	Âmbar	Branca	Ag. Cana Adoçada	Coluna	M	Engarrafador
23	252,5 ± 11,5	36,0	Incolor	Amarelada	Cachaça	Coluna	H	Engarrafador
24	275,5 ± 15,5	40,4	Âmbar	Branca	Ag. Cana Adoçada	Coluna	N	Engarrafador
25	276,0 ± 2,0	38,4	Âmbar	Branca	Cachaça	Alambique	O	Destilaria
26	294,0 ± 31,0	41,1	Âmbar	Branca	Ag. Cana Adoçada	Coluna	P	Engarrafador
27	300,0 ± 10,0	33,7	Incolor	Branca	Ag. Cana Adoçada	Coluna	Q	Engarrafador

**Tabela 3.** Continuação.

Marca	CE <sup>a</sup> ± DP <sup>b</sup>	Grau alcoólico real (% v/v)	Cor		Designação	Sistema de destilação	Estabelecimento	
			Garrafa	Bebida			Nome	Classificação
28	310,5 ± 15,5	39,9	Incolor	Amarelada	Cachaça Envelh.	Coluna	G	Engarrafador
29	316,5 ± 9,5	40,7	Incolor	Branca	Cachaça Adoçada	Coluna	R	Engarrafador
30	331,0 ± 9,0	38,9	Incolor	Amarelada	Ag. Cana Envelh.	Coluna	J	Engarrafador
31	386,0 ± 8,0	36,1	Incolor	Branca	Cachaça	Coluna	Q	Engarrafador
32	400,0 ± 8,0	38,0	Âmbar	Branca	Ag. Cana Adoçada	Coluna	S	Engarrafador
33	532,5 ± 12,5	40,7	Incolor	Branca	Aguardente de Cana	Coluna	T	Engarrafador
Média <sup>c</sup>	182	-	-	-	-	-	-	-
Mediana <sup>c</sup>	175	-	-	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> Níveis de CE ( $\mu\text{gL}^{-1}$ ), em ordem crescente, por marca de cachaça, obtido da média de duas amostras de diferentes lotes de fabricação; limite de quantificação do método (LQ) =  $50 \mu\text{gL}^{-1}$ ; limite de detecção do método (LD) =  $10 \mu\text{gL}^{-1}$ .

<sup>b</sup> Desvio Padrão.

<sup>c</sup> Média e mediana foram calculadas considerando as concentrações menores do que LD e LQ correspondentes a 5 e  $25 \mu\text{gL}^{-1}$ , respectivamente.

A concentração média de CE nas 33 marcas variou desde menor que  $10 \mu\text{gL}^{-1}$  (limite de detecção do método, LD) até  $532,5 \mu\text{gL}^{-1}$ , com média geral das marcas de  $182 \mu\text{gL}^{-1}$  e mediana de  $175 \mu\text{gL}^{-1}$ . Do total, 15 marcas (45%) atenderam ao limite estabelecido pelo MAPA ( $150 \mu\text{gL}^{-1}$ ), dentre as quais 3 (20%) estavam com teores abaixo do LD e 3 (20%) estavam com teores abaixo do LQ (limite de quantificação do método =  $50 \mu\text{gL}^{-1}$ ). As 18 marcas restantes (55%) apresentaram níveis entre  $169,5$  e  $532,5 \mu\text{gL}^{-1}$  (Tabela 3). Resultados semelhantes foram obtidos por Bruno et al. (2007) e Nóbrega et al. (2009) em marcas comerciais de cachaças produzidas nos estados do Rio de Janeiro e da Paraíba, respectivamente. Na pesquisa de Bruno et al. (2007), os níveis de CE verificados em 18 marcas comerciais variaram desde  $<10 \mu\text{gL}^{-1}$  (LQ) até  $607 \mu\text{gL}^{-1}$ , com média geral das marcas de  $191 \mu\text{gL}^{-1}$  e mediana de  $160 \mu\text{gL}^{-1}$ , sendo que 10 (56%) encontraram-se com níveis de CE abaixo dos  $150 \mu\text{gL}^{-1}$ . Nóbrega et al. (2009), analisando 25 marcas comerciais, constataram níveis de CE entre 55 e  $700 \mu\text{gL}^{-1}$ , com concentração média de  $221 \mu\text{gL}^{-1}$  e mediana de  $195 \mu\text{gL}^{-1}$ , sendo que apenas 32% das marcas atenderam a legislação. Por outro lado, Labanca e Glória (2008) ao analisarem 71 marcas de cachaças e aguardentes de cana comerciais produzidas e/ou engarrafadas no estado de Minas Gerais, constataram níveis bem mais elevados do que os verificados no presente estudo, com média de  $893 \mu\text{gL}^{-1}$  e mediana de  $787 \mu\text{gL}^{-1}$ , sendo que apenas 7% delas apresentaram concentrações inferiores ao estipulado pela legislação. Os resultados aqui reportados, salvo os obtidos por Labanca e Glória (2008) em cachaças e aguardentes de cana mineiras, demonstram que atualmente há uma tendência de diminuição das concentrações de CE nas cachaças brasileiras, especialmente quando se leva em consideração os níveis extremamente elevados observados por Boscolo (2001) e Andrade-Sobrinho et al. (2002) no início dos anos 2000.

A relação entre a coloração das garrafas e os níveis de CE foi objeto da presente pesquisa devido à formação deste composto ocorrer não apenas durante o processo de destilação, mas também na fase de pós-destilação. Nesta última fase, o início da formação

se dá por meio da incidência da radiação ultravioleta, que promove oxidação de compostos insaturados presentes na bebida, com subsequente produção de radicais livres (orgânicos ou hidroperóxidos), os quais catalisam a oxidação do cianeto a cianato, sendo que este último reage prontamente com o etanol formando o CE (ARESTA et al., 2001). Apesar de algumas pesquisas mencionarem a influência positiva da radiação UV sobre os níveis de CE em bebidas alcoólicas, alguns autores, considerando as paredes dos recipientes como barreiras em potencial à radiação luminosa, procuraram uma possível correlação entre a coloração das garrafas e o teor de carbamato de etila dos destilados. Em trabalhos realizados por Andrade-Sobrinho et al. (2002) e Nóbrega et al. (2009), não foram observadas quaisquer tendências das cachaças engarrafadas em recipientes de vidro de coloração escura (em comparação com recipientes incolores) apresentar menor teor de CE. O presente trabalho está alinhado aos trabalhos dos citados autores, não tendo sido observadas quaisquer evidências das amostras menos concentradas em CE terem vasilhames de coloração âmbar (Tabela 3). É interessante observar que entre as seis marcas que atingiram concentração abaixo do LD e LQ, apenas uma (marca 03) não era envasada em vasilhame de vidro incolor, enquanto que várias marcas com concentração de CE relativamente elevada, tais como a 24, 25 e 26 apresentavam-se em vasilhames de coloração âmbar (Tabela 3). Os resultados aqui apresentados reforçam que a formação do CE após o engarrafamento, se ocorrer em taxas consideráveis, independe da cor do vasilhame.

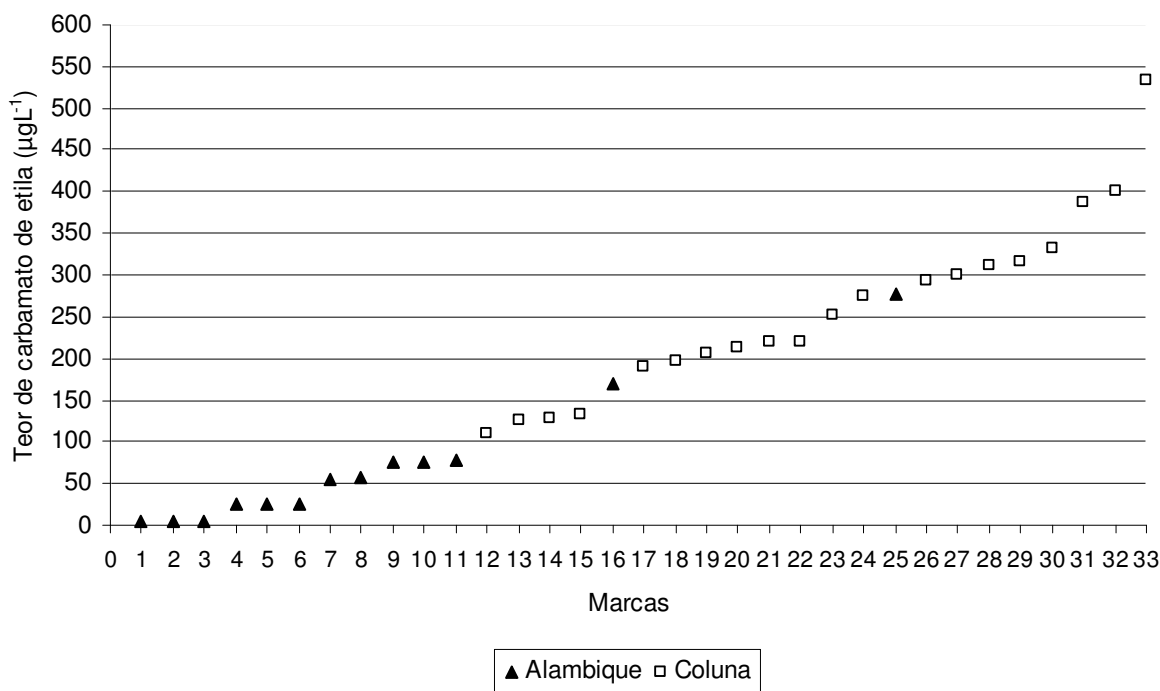
Ao comparar os níveis de CE em marcas de coloração branca e amarelada (descansada ou envelhecida em barris de madeira) produzidas pelo mesmo estabelecimento, observou-se uma tendência de cachaças amareladas possuírem teores mais elevados deste composto. Tais observações aplicam-se aos estabelecimentos B (marcas 03 e 09), C (marcas 04 e 10), D (marcas 05 e 08), E (marcas 06 e 16) e H (marcas 12 e 23), cujos níveis nas cachaças amareladas foram, em média (considerando <LQ equivalente a 25  $\mu\text{gL}^{-1}$ ), 4 vezes maior (Tabela 3). Resultados semelhantes foram

observados por Nóbrega et al. (2009) ao analisarem 25 marcas de cachaça de alambique produzidas por 19 destilarias paraibanas. Nas três destilarias que produziam cachaças brancas e amareladas, a concentração de CE nas amareladas foi quatro vezes maior (em média) que em suas correspondentes de coloração branca.

Uma hipótese que poderia explicar os níveis relativamente elevados de CE em cachaças amareladas (descansadas ou envelhecidas em barris de madeira) seria o uso inadequado da “cabeça” para corrigir/elevar os seus graus alcoólicos, compensando assim as perdas de etanol ocorridas por evaporação durante o período de descanso ou envelhecimento nos barris. A fração “cabeça” dos destilados de alambiques, incluindo a cachaça, em comparação com outras frações, apresenta uma concentração relativamente elevada de precursores de CE, em especial cianetos, elevando assim seus níveis de CE (ANDRADE-SOBRINHO et al., 2009; CHRISTOPH et al., 1987; GUERAIN & LEBLOND, 1992 apud NÓBREGA et al., 2009), conseqüentemente, das bebidas que eventualmente recebem a mesma.

Observou-se também uma tendência de níveis de CE relativamente elevados para cachaças ou aguardentes de cana destiladas continuamente em coluna (cachaça de coluna), quando comparadas a bebidas provenientes de um sistema de destilação descontínua em alambique (cachaça de alambique) (Tabela 3; Figura 3). Enquanto que nas 13 marcas pernambucanas de alambique foi encontrado um nível médio de  $67 \mu\text{L}^{-1}$ , talvez o nível médio mais baixo para um conjunto de cachaças analisadas no Brasil até o momento, nas 20 marcas de coluna foi encontrado um nível médio quase quatro vezes maior ( $257 \mu\text{L}^{-1}$ ). Maiores níveis de CE em cachaças de coluna também foram reportados nos trabalhos de Andrade-Sobrinho et al. (2002), Bruno et al. (2007) e Lachenmeier et al. (2009), porém as diferenças foram relativamente menores. Andrade-Sobrinho et al. (2002), trabalhando com cachaças e aguardentes de cana comerciais de diversas procedências, constataram que a concentração média de CE em 34 marcas de alambique foi de  $630 \mu\text{L}^{-1}$ , enquanto que em 69 cachaças de coluna o teor médio foi cerca de 1,5 vez maior ( $930 \mu\text{gL}^{-1}$ ). No caso de

Bruno et al. (2007), trabalhando com cachaças comercialmente produzidas no estado do Rio de Janeiro, a concentração média obtida em 9 marcas de alambique foi de  $157,5 \mu\text{gL}^{-1}$ , enquanto que 5 marcas de coluna o teor médio foi quase duas vezes maior ( $292 \mu\text{gL}^{-1}$ ). Por sua vez, Lachenmeier et al. (2009), analisando cachaças e aguardentes de cana de procedências diversas, encontraram um nível médio em 12 marcas de alambique de  $138,5 \mu\text{gL}^{-1}$ , enquanto que em 25 marcas de coluna o teor médio foi 2,7 vezes maior ( $374 \mu\text{gL}^{-1}$ ).



**Figura 3.** Níveis de CE por marca de cachaça e aguardente de cana e seus sistemas de destilação. Os níveis de CE abaixo do LQ ( $50 \mu\text{gL}^{-1}$ ) e do LD ( $10 \mu\text{gL}^{-1}$ ) foram considerados como  $25 \mu\text{gL}^{-1}$  e  $5 \mu\text{gL}^{-1}$ , respectivamente.

Ao contrário da destilação descontínua em alambique, na destilação contínua em coluna não ocorre separação das frações “cabeça” e “cauda” (com aproveitamento da fração intermediária, o “coração”), isto é, a alimentação da coluna com vinho e vapor ocorre concomitantemente com a saída do destilado. Devido a sua leveza, o cianeto, principal precursor do CE em destilados, é arrastado principalmente na fração “cabeça” nas destilações em alambique (CHRISTOPH et al., 1987; GUERAIN & LEBLOND, 1992 apud NÓBREGA et al., 2009). Tendo em vista que na destilação em alambique a fração “cabeça” é teoricamente removida, isto implicaria em reduções nos níveis de CE nas cachaças de alambique em comparação com as de coluna.

Uma vez que o nível médio de CE nas cachaças pernambucanas de alambique foi bastante baixo ( $67 \mu\text{gL}^{-1}$ ), realizou-se uma investigação mais detalhada nos perfis de destilação junto as principais destilarias de alambique do estado de Pernambuco, a qual será apresentada e discutida logo a seguir.

### **5.3. Perfis de destilação das cachaças pernambucanas de alambique e seus níveis de CE**

Poucas são as referências que estabelecem uma relação entre os níveis de CE nas cachaças brasileiras e seus sistemas de produção. De acordo com Aresta et al. (2001), dentre os vários fatores de produção que afetam o nível de CE, o processo de destilação tem notável importância. Portanto, um dos objetivos da presente pesquisa foi avaliar o perfil tecnológico dos produtores de cachaça e aguardente de cana do Estado, com especial atenção ao processo de destilação, buscando relacionar os níveis de CE nas marcas analisadas com detalhes dos sistemas de destilação dos estabelecimentos produtores, sejam eles destilarias ou engarrafadores.

No que tange aos estabelecimentos engarrafadores, uma dificuldade básica que existe na avaliação é o fato dos mesmos, de um modo geral, terceirizarem as suas produções para vários estabelecimentos, em particular destilarias de coluna, dificultando o levantamento de informações que correlacionem os níveis de CE nos produtos e detalhes do sistema de destilação. Portanto, devido à maior facilidade de obtenção de informações detalhadas junto a destilarias de cachaça de alambique, decidiu-se em um primeiro momento por essa avaliação.

A Tabela 4 apresenta, por ordem crescente de concentração, os níveis de CE em algumas marcas de cachaças pernambucanas destiladas em alambique, bem como detalhes correspondentes dos seus processos de destilação, os quais foram obtidos por meio de visitas a seis estabelecimentos (destilarias) produtores. Apesar do reduzido número de observações, os dados apresentados na Tabela 4 nos permitem avaliar a influência de vários aspectos da destilação nos níveis de CE, em particular o efeito do material do alambique e dos dispositivos de refluxo instalados na coluna (Figura 4), os quais supostamente têm uma grande influência nos níveis de CE (BRUNO et al., 2007; NÓBREGA et al., 2009). Levando-se em conta que o efeito do envelhecimento sobre níveis de CE na cachaça ainda não é bem conhecido, para manter a homogeneidade nas comparações e discussões que virão a seguir, os perfis de destilação de alambique são associados com um único tipo de produto, neste caso, apenas as cachaças de coloração branca (Tabela 4).



**Tabela 4.** Perfil de destilação descontínua em alambiques nos estabelecimentos visitados e níveis correspondentes de CE e cobre nas cachaças brancas (incolores).

Estabelecimento	Marca	CE ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	Cobre ( $\text{mgL}^{-1}$ )	Perfil de destilação dos alambiques						
				Escala de destilação <sup>d</sup>	Sistema de aquecimento	Material da panela	Material da coluna	Material da longa	Material da serpentina	Dispositivos de refluxo na coluna <sup>e</sup>
A	01	<LD <sup>a</sup>	ND <sup>c</sup>	Pequena	Fogo direto	Cobre	Aço	Aço	Aço	Ausente
B	03	<LD <sup>a</sup>	ND <sup>c</sup>	Pequena	Serpent. vapor	Cobre	Aço	Aço	Aço	Capelo
C	04	<LQ <sup>b</sup>	0,9	Pequena	Fogo direto	Cobre	Cobre	Aço	Aço	Deflegmador
D	05	<LQ <sup>b</sup>	7,3	Pequena	Fogo direto	Cobre	Cobre	Cobre	Cobre	Prato e deflegmador
E	06	<LQ <sup>b</sup>	5,0	Pequena	Fogo direto	Cobre	Cobre	Aço	Aço	Ausente
O	25	276,0 $\pm$ 2,0	4,4	Pequena	Serpent. vapor	Cobre	Cobre	Cobre	Cobre	Deflegmador

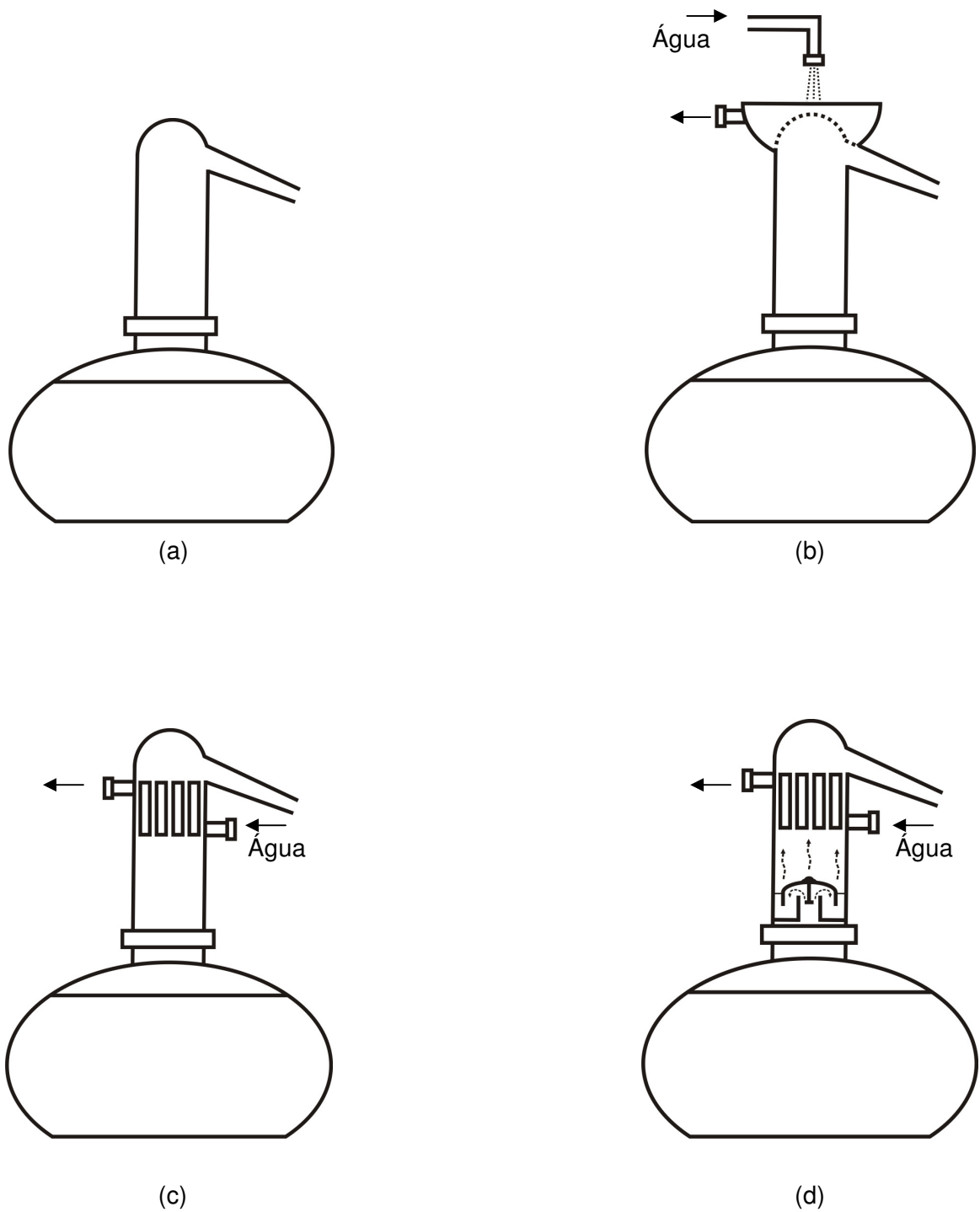
<sup>a</sup> LD – Limite de Detecção (<10  $\mu\text{gL}^{-1}$ ).

<sup>b</sup> LQ – Limite de Quantificação (<50  $\mu\text{gL}^{-1}$ ).

<sup>c</sup> ND – Não Detectado (<0,01  $\text{mgL}^{-1}$ ).

<sup>d</sup> Escala de destilação de acordo com a soma dos volumes das panelas (NÓBREGA et al., 2009): Pequena (1000-3000 L); Média (3000-9000 L); Grande (>9000 L).

<sup>e</sup> Dispositivos de refluxo na coluna de acordo com a Figura 4.

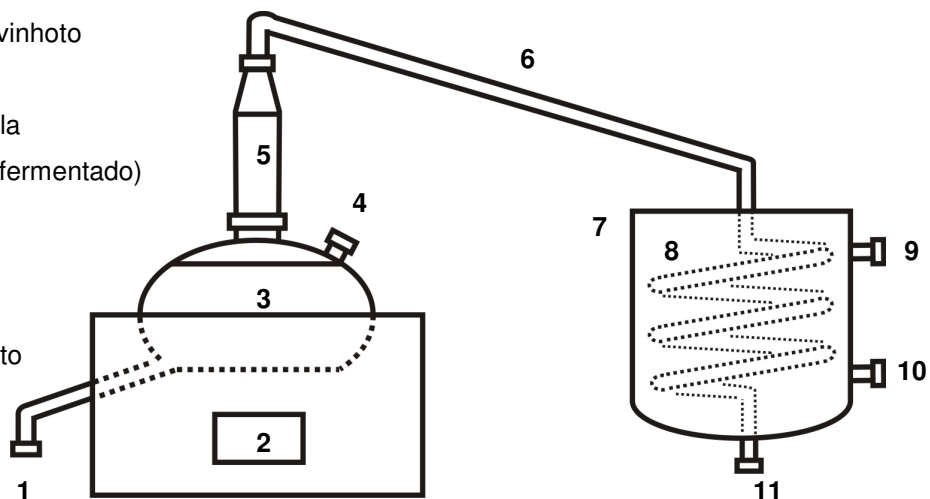


**Figura 4.** Esquemas das porções ascendentes dos alambiques, mostrando seus respectivos sistemas de resfriamento/refluxo: (a) “Cabeça quente” ou ausente; (b) Capelo; (c) Deflegmador tubular; (d) Prato e deflegmador tubular.

Para melhor entendimento das informações contidas na Tabela 4, apresenta-se logo a seguir um esquema (Figura 5) de um alambique simples, tipo “cabeça quente”, de um só corpo (panela), com aquecimento a fogo direto, e seus respectivos componentes principais.

Componentes principais:

1. Descarga de vinhaça ou vinhoto
2. Aquecimento (fornalha)
3. Cucúrbita, corpo ou panela
4. Entrada de vinho (mosto fermentado)
5. Coluna
6. Alonga
7. Resfriador
8. Serpentina de resfriamento
9. Saída de água aquecida
10. Entrada de água fria
11. Saída do destilado



**Figura 5.** Esquema de um alambique simples, tipo “cabeça quente” (sem resfriamento no topo da coluna), de um só corpo, com aquecimento a fogo direto, e seus respectivos componentes principais.

Como já observado na Tabela 3, os níveis de CE nas cachaças de alambique foram relativamente baixos quando comparadas a cachaças de coluna. Uma hipótese previamente levantada para esta observação é o fato que na destilação contínua em coluna, ao contrário do que normalmente ocorre na destilação descontínua em alambique, não há “corte” das frações “cabeça” e “cauda”, esta primeira mais rica em precursores do CE (CHRISTOPH et al., 1987; GUERAIN & LEBLOND, 1992 apud NÓBREGA et al., 2009). Não se levou em consideração, entretanto, devido à falta de informações detalhadas dos processos, a possibilidade do material de fabricação do destilador também estar exercendo influência sobre o nível de CE.

De acordo com Andrade-Sobrinho et al. (2002), a utilização de materiais como o aço inoxidável e o cobre nos destiladores pode estar relacionado com maiores ou menores níveis de CE nas cachaças. O cobre, particularmente em sua forma ionizada ( $\text{Cu}^{++}$ ), age como importante catalisador, uma vez que forma um complexo com o cianeto presente em moléculas precursoras, como por exemplo, o cianeto de hidrogênio (HCN), para então sofrer oxidação e etanólise (ARESTA et al, 2001). Diferentemente dos alambiques que possuem considerável quantidade de cobre na parte ascendente do fluxo de destilação, as colunas apresentam cobre de maneira pontual, predominando na porção descendente do fluxo. Em decorrência desta distribuição do cobre nas colunas de destilação, os precursores não são fixados na porção ascendente do fluxo, fazendo-os atingir as alongas e os condensadores e induzir a formação de CE no destilado. Diferentes espécies de complexos aniônicos cobre-cianeto ( $\text{CuCN}$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Cu}_2(\text{CN})_3^-$  e  $\text{Cu}_3(\text{CN})_4^-$ ) foram detectados na panela de destilação (alambique), apoiando a idéia que a formação do carbamato de etila poderia ter seu início durante a etapa de destilação (BATTAGLIA et al. 1990 apud LELIS, 2006).

Nóbrega e colaboradores (2009), analisando 11 marcas de produtos similares (cachaças de alambique brancas), todas produzidas no estado da Paraíba, em associação com seus perfis de destilação, encontraram uma média e mediana de 217 e 200  $\mu\text{gL}^{-1}$ , respectivamente. Tais autores constataram que enquanto na faixa de CE mais alta (200-700  $\mu\text{gL}^{-1}$ , 6 marcas) predominavam os alambiques do tipo “cabeça quente”, na faixa mais baixa (55-100  $\mu\text{gL}^{-1}$ , 5 marcas) predominavam os alambiques equipados com sistema de resfriamento nas colunas (deflegmador tubular ou capelo).

A diferença mais evidente entre as 11 marcas analisadas por Nóbrega et al. (2009) e o presente estudo, entretanto, se dá no material dos destiladores. Enquanto que neste estudo quatro marcas eram destiladas em equipamentos com suas partes descendentes (alonga e serpentina de resfriamento) feitas em aço inoxidável (marcas 01, 03, 04 e 06; Tabela 4), no trabalho de Nóbrega et al. (2009) todas elas eram destiladas em equipamentos feitos inteiramente em cobre.

É interessante observar que as únicas marcas que ficaram com os níveis de CE abaixo do limite de detecção ( $10 \mu\text{gL}^{-1}$ ) continham, em adição as partes descentes feitas em aço, a coluna também feita neste material (caso das marcas 01 e 03). Isto pode, inclusive, ser confirmado pela ausência de contaminação por cobre nestas marcas. Tal fato não sugere que níveis altos e baixos de CE estejam relacionados a níveis de cobre altos e baixos na cachaça, respectivamente, como pode ser observado na Tabela 5, obtida a partir de alguns resultados selecionados das Tabelas 2 e 3. De acordo com Labanca e Glória (2008) não existe uma correlação significativa entre os níveis de CE e os teores de cobre na cachaça. O mesmo foi constatado por Andrade-Sobrinho et al. (2009) ao analisar o teor de cobre em 108 marcas de cachaça associado a seus níveis de CE.

**Tabela 5.** Níveis de CE, em ordem crescente de concentração, e níveis correspondentes de cobre em 8 marcas selecionadas de cachaças e aguardentes de cana pernambucanas.

CE ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	Cobre ( $\text{mgL}^{-1}$ )	Marca	Sistema de destilação
<LQ <sup>a</sup>	7,3	05	Alambique
<LQ <sup>a</sup>	5,0	06	Alambique
55,0	8,0	07	Alambique
57,0	5,2	08	Alambique
205,0	ND <sup>b</sup>	19	Coluna
294,0	0,9	26	Coluna
310,0	0,1	28	Coluna
331,0	0,1	30	Coluna

<sup>a</sup> LQ – Limite de Quantificação ( $<50 \mu\text{gL}^{-1}$ ).

<sup>b</sup> ND – Não Detectado ( $<0,01 \text{mgL}^{-1}$ ).

Os motivos de não haver uma associação direta entre os níveis de cobre e CE nas cachaças são muitos. O principal deles é a possibilidade do estabelecimento utilizar um sistema de filtração do destilado em resina de troca catiônica, tratamento largamente utilizado nos estabelecimentos engarrafadores, que normalmente utilizam cachaça de coluna, reduzindo drasticamente os níveis de cobre na bebida, porém deixando praticamente inalterados níveis de CE eventualmente elevados.

Outro motivo, mais complexo, baseia-se nos dispositivos de refluxo utilizados na coluna, hipótese assumida por Nóbrega et al. (2009) e Bruno et al. (2007) quando da análise dos níveis de CE em cachaças de alambique. De uma forma geral, tais autores postulam que quanto maior for o refluxo na coluna do alambique, menor tenderá a ser o nível de CE. Isto ocorre porque ao forçar um maior refluxo dos vapores alcoólicos na fase ascendente, os precursores de CE, em particular o cianeto de hidrogênio, são forçados a reagir com o etanol, formando o CE, que devido ao seu peso molecular e ponto de ebulição relativamente elevado, é pouco arrastado ao destilado final, permanecendo majoritariamente na panela. Sem a presença do precursor (HCN) nos vapores alcoólicos descendentes, a presença do cobre na parte descendente passaria a ser irrelevante. Este parece ser o caso das marcas 05 e 25, que apesar de apresentarem altos níveis de contaminação por cobre, por sua vez motivados pelas partes descendentes feitas deste material (Tabela 4), possuem dispositivos de aumento de refluxo na coluna. É interessante observar que dentre as marcas que eram destiladas em alambiques totalmente feito em cobre (casos das marcas 05 e 25; Tabela 4), a marca 05 apresentou menor concentração de CE (e maior nível de cobre:  $7,3 \text{ mgL}^{-1}$ ), coincidentemente a única que era destilada em alambique que dispunha de dois dispositivos de refluxo (prato e deflegmador).

Apesar dos alambiques referentes às marcas 01 e 06 (Tabela 4) não apresentarem qualquer dispositivo que promova um maior refluxo na coluna, a baixa concentração de CE pode ser explicada pela presença do aço em grande parte do alambique (coluna, longa e serpentina de resfriamento) aliada a uma provável baixa temperatura de destilação (a fogo

direto) e, portanto, uma maior taxa de refluxo. Bruno et al. (2007) constataram níveis muito baixos de CE em cachaças de alambique provenientes de destilação lenta, em temperaturas relativamente baixas, e com maior intensidade de refluxo. Segundo tais autores, o controle do refluxo na coluna durante o processo de destilação pode reduzir drasticamente os níveis de CE no destilado quando aliado ao uso do aço na composição do alambique.

Razões foram procuradas no estabelecimento (destilaria) “O” que pudessem explicar o nível relativamente elevado em relação aos demais. De acordo com Nóbrega et al. (2009), a utilização de deflegmador tubular, mesmo associado com destilação em alambiques feitos inteiramente em cobre, seria suficiente para reduzir os níveis do CE. Curiosamente, o responsável pelo estabelecimento “O”, ao contrário dos demais, relatou que a circulação de água pelo deflegmador tubular só era iniciada a partir do meio da destilação, quando a fração “coração” estava sendo coletada. Supõe-se, portanto, que tal medida inadequada permitiu que o HCN, bastante leve, fosse transferido majoritariamente ao destilado, que em contato com níveis elevados de cobre tenha formado CE em concentração relativamente elevada.

#### **5.4. Perfis de destilação das cachaças pernambucanas de coluna e seus níveis de CE**

De acordo com os dados mostrados na Tabela 3, os níveis de CE em cachaças e aguardentes de cana destiladas em coluna (cachaça de coluna) variaram de 110,5 a 532,5  $\mu\text{gL}^{-1}$  com média de a 257  $\mu\text{gL}^{-1}$ . É interessante notar que dentre as marcas provenientes deste sistema de destilação, as duas marcas líderes de consumo nos mercados estadual e nordestino (marcas 19 e 20, produzidas pelos engarrafadores J e K, respectivamente), apresentaram teores relativamente baixos de CE (quando comparados aos níveis comumente encontrados em cachaças de coluna). Além disso, a concentração média de CE constatada no presente trabalho para cachaças e aguardentes de cana destiladas em coluna encontra-se abaixo das reportadas por Andrade-Sobrinho et al. (2002) e Lachenmeier et al. (2009), os quais verificaram médias de 930 e 374  $\mu\text{gL}^{-1}$ , respectivamente, para diversas cachaças e aguardentes de cana provenientes deste sistema de destilação.

Conforme hipótese levantada por Aresta et al. (2001), um dos fatores que justificariam uma maior concentração de CE nas cachaças de coluna era a distribuição inadequada dos materiais empregados nos destiladores: a parte ascendente (por exemplo, chapas externas e gomos/pratos) confeccionada em aço inoxidável e a parte descendente (alonga e serpentina de condensação) em cobre. Segundo os autores, isto proporcionaria máxima liberação de cianeto no topo da coluna (ausência de cobre como fixador) e máxima formação de CE na parte descendente (efeito catalítico da presença de cobre, arrastado das serpentinas ou alonga).

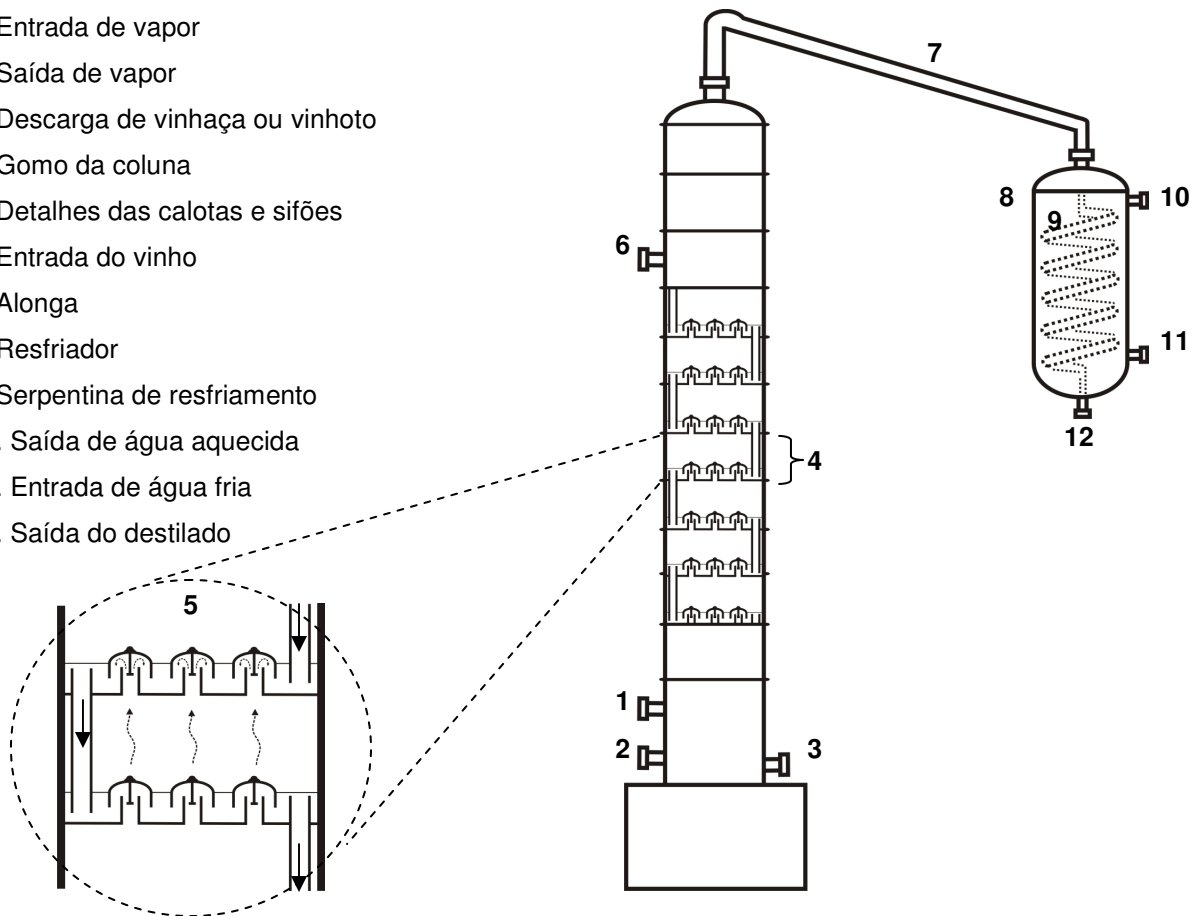
Objetivando investigar as possíveis causas dos teores relativamente baixos de CE nas cachaças de coluna comercializadas no estado de Pernambuco, em particular nas marcas líderes de mercado, realizou-se um levantamento junto ao LANAGRO-PE para se chegar aos nomes e endereços dos principais fornecedores de cachaça de coluna do Estado (aos estabelecimentos engarrafadores).



Para melhor entendimento das informações contidas na Tabela 6, apresentamos logo a seguir um esquema simplificado (Figura 6) de uma coluna de destilação contínua de baixo grau, utilizada na produção de cachaça de coluna, e seus respectivos componentes principais.

Componentes principais:

1. Entrada de vapor
2. Saída de vapor
3. Descarga de vinhaça ou vinhoto
4. Gomo da coluna
5. Detalhes das calotas e sifões
6. Entrada do vinho
7. Alonga
8. Resfriador
9. Serpentina de resfriamento
10. Saída de água aquecida
11. Entrada de água fria
12. Saída do destilado



**Figura 6.** Esquema simplificado de uma coluna contínua de baixo grau, utilizada na produção de cachaça, e seus respectivos componentes principais.

Como observado na Figura 6, tais destiladores contínuos são constituídos de um cilindro vertical formado de gomos, que possuem discos perfurados (denominados bandejas ou pratos) dispostos transversalmente e em cujos furos são fixados as calotas e sifões, de

forma, número e disposição variável de acordo com os fabricantes. Pelas calotas sobem os vapores alcoólicos e pelos sifões desce o vinho. O vinho caminha de cima para baixo e os vapores alcoólicos de baixo para cima. O aquecimento do vinho é normalmente feito por vapor, direto (misturado ao vinho) ou indireto (sem contato com o vinho), produzido em caldeira.

No total, 5 colunas de destilação (associadas aos fornecedores F1, F2 e F3) foram caracterizadas quanto aos materiais empregados nas partes ascendente (cilindro vertical e suas partes internas) e descendente (alonga e serpentinas de condensação), conforme mostrado na Tabela 6.

**Tabela 6.** Caracterização dos materiais utilizados nas partes ascendentes e descendentes nos destiladores contínuos dos três principais fornecedores de cachaça de coluna do estado de Pernambuco.

Fornecedor <sup>a</sup>	Coluna <sup>b</sup>	Secções externas de cobre <sup>c</sup>	Gomo recheado de cobre <sup>d</sup>	Nº de pratos <sup>e</sup>		Material da alonga	Material da serpentina <sup>f</sup>
				Cobre	Aço		
F1	1	1	1	2	16	Aço	Cobre
	2	2	1	3	16	Aço	Cobre
F2	1	1	1	0	17	Aço	Aço
	2	1	1	3	14	Aço	Cobre
F3	1	1	0	5	19	Aço	Aço

<sup>a</sup> Principais fornecedores de cachaça de coluna de Pernambuco, de acordo com informações obtidas no LANAGRO-PE e nos próprios fornecedores. Tais estabelecimentos, por força de contrato com as empresas engarrafadoras, não podem comercializar marcas próprias de cachaça.

<sup>b</sup> Refere-se ao número da coluna de destilação em operação no estabelecimento fornecedor.

<sup>c</sup> Refere-se ao número de gomos da coluna/cilindro vertical (parte ascendente) feitos externamente em chapas de cobre. Demais gomos eram feitos em aço inoxidável.

<sup>d</sup> Referem-se ao número de gomos recheados com pequenas peças de cobre.

<sup>e</sup> Discos perfurados e dispostos transversalmente na coluna.

<sup>f</sup> Serpentina de condensação.

Os destiladores eram majoritariamente feitos em aço inoxidável, porém todos tinham na parte ascendente (externa ou internamente) algum componente feito em cobre. Todas as colunas tinham pelo menos uma secção externa feita em cobre, sendo que apenas uma delas (fornecedor F3) não tinha um gomo recheado com peças de cobre. Com exceção da coluna 1 do fornecedor F2, todas as demais colunas tinham pelo menos dois pratos feitos em cobre. Com relação às partes descendentes dos destiladores, todas as alongas eram feitas em aço, porém o cobre foi usado em 3 das 5 serpentinas de condensação caracterizadas.

Os estabelecimentos fornecedores foram unânimes em afirmar que a inclusão de peças de cobre na parte ascendente (chapas externas, pratos e recheios) do cilindro vertical e substituição das serpentinas de condensação de cobre por aço tinha ocorrido em anos recentes, em resposta, principalmente, a solicitação dos estabelecimentos responsáveis pelas marcas líderes de mercado, provavelmente interessados em reduzir os níveis de CE nos seus produtos.

Não foi possível coletar amostras de cachaça junto aos estabelecimentos fornecedores, inviabilizando a avaliação dos possíveis efeitos da maior ou menor presença de cobre ou aço nos destiladores sobre os níveis de CE nas cachaças produzidas. Também não foi possível levantar, junto aos estabelecimentos engarrafadores, as proporções de cachaça provenientes dos fornecedores F1, F2 e F3 que fazem parte dos produtos comercializados, inviabilizando qualquer tipo de comparação entre os níveis de CE dos produtos e as colunas empregadas.

É razoável assumir, entretanto, que a gradual inclusão e remoção de cobre nas partes ascendentes e descendentes, respectivamente, nos destiladores dos principais fornecedores de cachaça de coluna do estado de Pernambuco pode explicar os níveis de CE relativamente baixos encontrados.

## 6. CONCLUSÕES

- Das 33 marcas de cachaças e aguardentes de cana analisadas, 39% eram de alambique (destilada descontinuamente em alambique) e 61% de coluna (destilada continuamente em coluna de destilação).
- Do ponto de vista dos parâmetros físico-químicos investigados, foram constatados os seguintes percentuais de não atendimento a legislação vigente, por parâmetro: grau alcoólico real (27%), acidez volátil (9%), açúcares totais (6%) e cobre (9%).
- A concentração média de carbamato de etila (CE) nas 33 marcas variou desde menor que  $10 \mu\text{gL}^{-1}$  (limite de detecção do método, LD) até  $532,5 \mu\text{gL}^{-1}$ , com média geral das marcas de  $182 \mu\text{gL}^{-1}$  e mediana de  $175 \mu\text{gL}^{-1}$ . Quinze marcas (45%) atenderam ao limite estabelecido pelo MAPA ( $150 \mu\text{gL}^{-1}$ ). As 18 marcas restantes (55%) apresentaram níveis entre  $169,5$  e  $532,5 \mu\text{gL}^{-1}$ .
- Ao confrontar os teores de CE com a cor da bebida (branca ou amarelada) e cor do vasilhame (incolor ou âmbar) de cada marca, foram observados níveis relativamente baixos nas cachaças de cor branca (em comparação com as amareladas) produzidas pelo mesmo estabelecimento, porém não foram constatados quaisquer indícios de que a cor do vasilhame influenciou os níveis de CE na bebida.
- Observou-se uma tendência de níveis de CE relativamente elevados para cachaças de coluna quando comparadas as de alambique. Enquanto que nas 13 marcas pernambucanas de alambique foi encontrado um nível médio de  $67 \mu\text{L}^{-1}$ , nas 20 marcas de coluna foi encontrado um nível médio quase quatro vezes maior ( $257 \mu\text{L}^{-1}$ ).
- A avaliação do perfil de destilação de seis estabelecimentos produtores de cachaça de alambique mostrou que, provavelmente, os níveis muito baixos de CE constatados em suas respectivas marcas estão associados a destiladores fabricados com partes ascendentes e descendentes feitas em cobre e aço inoxidável, respectivamente. Similarmente, observou-se que a utilização de dispositivos de aumento de refluxo na

coluna do alambique também exerce um possível efeito redutor nos níveis de CE dos destilados.

- Apesar dos maiores níveis de CE nas cachaças pernambucanas de coluna, estes ainda podem ser considerados como baixos quando comparados aos níveis médios de CE reportados em outros estudos sobre as cachaças de coluna do Brasil. Uma das possíveis razões foi a constatação que os três principais fornecedores de cachaça de coluna do estado de Pernambuco vêm gradualmente incluindo e excluindo o cobre das partes ascendentes e descendentes, respectivamente, de seus aparelhos de destilação.
- Este estudo confirmou que a destilação descontínua em alambique de cobre, motivada provavelmente pela remoção da fração “cabeça” do destilado, mais rica em precursores de CE, aliada com uma baixa contaminação do destilado por cobre na parte descendente, produz cachaças com níveis relativamente baixos de CE.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE-SOBRINHO, L. G.; BOSCOLO, M.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Carbamato de etila em bebidas alcoólicas (cachaça, tiquira e grapa). **Química Nova**, v.25, n.6, p.1074-1077, 2002.

ANDRADE-SOBRINHO, L. G.; CAPPELINI, L. T. D.; SILVA, A. A.; GALINARO, C. A.; BUCHVISER, S. F., CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. Teores de carbamato de etila em aguardentes de cana e mandioca. Parte II. **Química Nova**, v.32, n.1, p.116-119, 2009.

ARESTA, M.; BOSCOLO, M.; FRANCO, D. W. Copper (II) catalysis in cyanide conversion into ethyl carbamate in spirits and relevant reactions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.49, n.6, p.2819-2824, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE BEBIDAS. Disponível em: <<http://www.abrabe.org.br/>>. Acesso em: 08 fev. 2009.

BARCELOS, L. V. F. **Teores de carbamato de etila e outros componentes secundários em diferentes aguardentes produzidas em Minas Gerais**. Lavras, MG. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal de Lavras, 2006.

BARCELOS, L. V. F.; CARDOSO, M. das Graças; VILELA, F. J.; J. P. dos Anjos. Teores de carbamato de etila e outros componentes secundários em diferentes cachaças produzidas em três regiões do Estado de Minas Gerais: zona da mata, sul de minas e vale do Jequitinhonha. **Química Nova**, v.30, n.4, p.1009-1011, 2007.

BELAND, F. A.; BENSON, R. W.; MELLICK, P. W.; KOVATCH, R. M.; ROBERTS, D. W.; FANG, Jia-Long; DOERGE, D. R. Effect of ethanol on the tumorigenicity of urethane (ethyl carbamate) in B6C3F<sub>1</sub> mice. **Food and Chemical Toxicology**, v.43, n.1, p.1-19, 2005.

BIZELLI, L. C.; RIBEIRO, C. A. F.; NOVAES, F. V. Dupla destilação da aguardente de cana: teores de acidez total e cobre. **Scientia Agricola**, v.57, n.4, p.623-627, 2000.

BOSCOLO, M. **Caramelo e carbamato de etila em aguardente de cana: ocorrência e quantificação**. São Carlos, SP. Originalmente apresentada como tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2001.

BOZA, Y.; HORII, J. Influência do grau alcoólico e da acidez do destilado sobre o teor de cobre na aguardente de cana. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, v.18, n.1, p.85-94, 2000.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa Nº 13 de 29 de junho de 2005 (a). Regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e para cachaça. **Diário Oficial da União**, Nº 124, 30 jun. 2005. Seção 1.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa Nº 24 de 08 de setembro de 2005 (b). Aprova o Manual Operacional de Bebidas e Vinagres. **Diário Oficial da União**, 20 set. 2005. Seção 1.

BRUNO, S. N. F.; VAITSMAN, D. S.; KUNIGAMI, C. N.; BRASIL, M. G. Influence of the distillation processes from Rio de Janeiro in the ethyl carbamate formation in Brazilian sugar cane spirits. **Food Chemistry**, v.104, n.4, p.1345-1352, 2007.

BUTZKE, C. E.; BISSON, L. F. **Ethyl carbamate preventative action manual**. U.S. Food and Drug Administration, Center for Food Safety and Applied Nutrition, 1997. Disponível em: <<http://vm.cfsan.fda.gov/~frf/ecaction.html>>. Acesso em: 16 mar. 2009.

CÂMARA, M. **Cachaças: bebendo e aprendendo: guia prático de degustação**. Rio de Janeiro: Mauad X, 2006, 160p.

COUTINHO, E. P. Aspectos da evolução do mercado da cachaça. In: XXIII Encontro nacional de engenharia de produção, 2003, Ouro Preto, MG. **Anais do XXIII ENEGEP**, 2003.

EFSA. Ethyl carbamate and hydrocyanic acid in food and beverages. **European Food Safety Authority Journal**, n.551, p.1-44, 2007. Disponível em: <[http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/Contam\\_ej551\\_ethyl\\_carbamate\\_en\\_rev.1.pdf](http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/Contam_ej551_ethyl_carbamate_en_rev.1.pdf)>. Acesso em: 14 nov. 2008.

EFSA. Opinion of the Scientific Committee on a request from EFSA related to A Harmonised Approach for Risk Assessment of Substances Which are both Genotoxic and Carcinogenic. **European Food Safety Authority Journal**, n.282, p.1-31, 2005. Disponível em: <[http://www.efsa.europa.eu/EFSA/Scientific\\_Opinion/sc\\_op\\_ej282\\_gentox\\_en3.pdf](http://www.efsa.europa.eu/EFSA/Scientific_Opinion/sc_op_ej282_gentox_en3.pdf)>. Acesso em: 13 jan. 2010.

FERNANDO, R. C.; NAIR, J.; BARBIN, A.; MILLER, J. A.; BARTSCH, H. Detection of 1,N6-ethenodeoxyadenosine and 3,N4-ethenodeoxycytidine by immunoaffinity/<sup>32</sup>P-post-labelling in liver and lung DNA of mice treated with ethyl carbamate (urethane) or its metabolites. **Carcinogenesis**, v.17, n.8, p.1711-1718, 1996.



FOOD AND AGRICULTURAL ORGANIZATION/WORLD HEALTH ORGANIZATION. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), Sixty-fourth meeting. Rome: FAO/WHO, 8-17 February 2005, 6p. Disponível em: <<http://www.fao.org/es/esn/jecfa/index>>. Acesso em: 25 mar. 2009.

GUIA OFICIAL DA CACHAÇA. **Anuário Brasil 2005**. Sabará, MG: Folha de Sabará Empresa Jornalística Ltda, 2005, 122p.

HEALTH AND WELFARE CANADA. News release: ethyl carbamate in alcoholic beverages. December 9, 1985, 2p.

IARC - International Agency for Research on Cancer. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 96: Alcoholic Beverage Consumption and Ethyl Carbamate (Urethane). IARC, Lyon, França, no prelo.

JONES, D. A. Why are so many plants cyanogenic? **Phytochemistry**, v.47, n.2, p.155-162, 1998.

LABANCA, R. A.; GLÓRIA, M. B. AFONSO, R. J. C. F. Determinação de carbamato de etila em aguardentes de cana por CG-EM. **Química Nova**, v.31, n.7, p.1860-1864, 2008.

LABANCA, R. A.; GLÓRIA, M. B. Determinação dos teores de cobre e grau alcoólico em aguardentes de cana produzidas no Estado de Minas Gerais. **Química Nova**, v.29, n.5, p.1110-1113, 2006.

LABANCA, R. A.; GLÓRIA, M. B. Spectrometric determination of urea in sugar cane distilled spirits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.56, n.13, p.5211-5215, 2008.

LACHENMEIER, D. W.; KUBALLA, T.; LIMA, M. C. P.; NÓBREGA, I. C. C.; KERR-CORRÊA, F.; KANTERES, F.; REHM, J. Ethyl carbamate analysis in german fruit spirits and brazilian sugarcane spirits (cachaça): improved sample cleanup with automated parallel evaporation. **Deutsche Lebensmittel-Rundschau**, v.105, p.507-512, 2009.

LACHENMEIER, D. W.; LIMA, M. C. P.; NÓBREGA, I. C. C.; PEREIRA, J. A. P.; KERR-CORRÊA, F.; KANTERES, F.; REHM, J. Cancer risk assessment of ethyl carbamate in alcoholic beverages from Brazil with special consideration to the spirits cachaça and tiquira. **BMC Cancer**, submetido. 2010.

LELIS, V. G. **Ocorrência de carbamato de etila e sua formação em cachaça de alambique e em aguardente de cana-de-açúcar**. Viçosa, MG. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal de Viçosa, 2006.

LIMA-NETO, B. S.; BEZERRA, C. W. B.; POLASTRO, L. R.; CAMPOS, P.; NASCIMENTO, R. F.; FURUYA, S. M. B.; FRANCO, D. W. O cobre em aguardentes brasileiras: sua quantificação e controle. **Química Nova**, v.17, n.3, p.220-223, 1994.

LIMA, A. K. dos Santos; NÓBREGA, I. C. C. Avaliação de parâmetros de qualidade em aguardentes de cana produzidas no Estado da Paraíba. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, v.22, n.1, p.85-96, 2004.

MAIA, A. B. Componentes secundários da aguardente. **STAB**, v.12, n.6, p.29-34, 1994.

MAIA, A. B. R. de Abreu; CAMPELO, E. A. P. **Tecnologia da cachaça de alambique**. Belo Horizonte: SEBRAE/MG; SINDBEBIDAS, 2005, 129p.

MARTINELLI, D. P.; SPERS, E. E.; COSTA, A. F. Ypióca – Introduzindo uma bebida genuinamente brasileira no mercado global. In: **O desafio das exportações**. São Paulo: PENSA/USP, 2000, 29p.

MIRANDA, M. B.; MARTINS, N. G. S.; BELLUCO, A. E. S.; HORII, J.; ALCARDE, A. R. Perfil físico-químico de aguardente durante o envelhecimento em tonéis de carvalho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.28 (Supl.), p.84-89, 2008.

NAGATO, L. A. F.; SILVA, O. A.; YONAMINE, M.; PENTEADO, M. de V. C. Quantification of ethyl carbamate (EC) by gas chromatography and mass spectrometric detection in distilled spirits. **Alimentaria**, Revista de tecnologia e hygiene de los alimentos, Madrid, n. 311, p.31-36, 2000.

NÓBREGA, I. C. C.; PEREIRA, J. A. P.; PAIVA, J. E.; LACHENMEIER, D. W. Ethyl carbamate in pot still cachaças (Brazilian sugar cane spirits): influence of distillation and storage conditions. **Food Chemistry**, v.117, n.4, p.693-697, 2009.

OIV. **Recueil des méthodes internationales d'analyse des boissons spiritueuses, des alcools et de la fraction aromatique des boissons**. Paris: Juin. 1994, 311p.

PARAZZI, C. ; ARTHUR, C. M. ; LOPES, J. J. C. ; BORGES, M. T. M. R. Avaliação e caracterização dos principais compostos químicos da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de carvalho (*Quercus* sp.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.28, n.1, p.193-199, 2008.

RECHE, R. V.; FRANCO, D. W. Distinção entre cachaças destiladas em alambique e em colunas usando quimiometria. **Química Nova**, v.32, n.2, p.332-336, 2009.

RECHE, R. V.; LEITE NETO, A. F.; SILVA, A. T.; GALINARO, C. A.; OSTI, R. Z.; FRANCO, D. W. Influence of type of distillation apparatus on chemical profiles of Brazilian cachaças. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.55, n.16, p.6603-6608, 2007.

ZIMMERLI, B.; SCHLATTER, J. Ethyl carbamate: analytical methodology, occurrence, formation, biological activity and risk assessment. **Mutation Research**, v.259, p.325-350, 1991.

## 8. ANEXOS

	<b>Página</b>
<b>ANEXO A</b>	
Ficha de avaliação dos estabelecimentos.....	65



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DOMÉSTICAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

**NÍVEIS DE CARBAMATO DE ETILA NAS CACHAÇAS PERNAMBUCANAS E  
SUAS TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO**

**FICHA DE AVALIAÇÃO DOS ESTABELECIMENTOS**

- 1- IDENTIFICAÇÃO.
  - 1.1- Empresa:
  - 1.2- Marcas comercializadas:
  - 1.3- CNPJ:
  - 1.4- Endereço/CEP:
  - 1.5- Município:
  - 1.6- Microrregião:
  - 1.7- Telefones:
  - 1.8- Empresário:
  - 1.9- Responsável Técnico:
  - 1.10- Período de moagem:
  - 1.11- Volume de cachaça produzido por dia e por safra:

2- DESTILAÇÃO.

2.1- Número de destilações:

- (     ) Mono-destilação                    (     ) Bi-destilação  
(     ) Outro.                                Especificar: \_\_\_\_\_

2.2- Grau alcoólico do vinho na mono-destilação:

2.3- Graus alcoólicos do vinho na bi-destilação:

2.4- Tipo de destilador (com foto) e tipo de processo de destilação:

- (     ) Coluna                                (     ) Alambique  
(     ) Contínuo                            (     ) Descontínuo  
(     ) Outro                                Especificar: \_\_\_\_\_

2.5- Tipo de alambique:

- (     ) Alambique simples do tipo “tromba de elefante”.  
(     ) Alambique simples do tipo “cabeça quente”.  
(     ) Alambique simples com capelo (resfriado) e serpentina.  
(     ) Alambique simples com capelo (resfriado) modificado e serpentina.  
(     ) Alambique simples com capelo (resfriado) e pré-aquecedor.  
(     ) Alambique simples com capelo (resfriado) modificado e pré-aquecedor.  
(     ) Alambique simples com deflegmador e serpentina.  
(     ) Alambique simples com deflegmador e pré-aquecedor.  
(     ) Alambique simples com prato (borbulhador de líquido), deflegmador e pré-aquecedor.  
(     ) Alambique de três corpos.  
(     ) Outro                                Especificar: \_\_\_\_\_

2.6- Volume, formato e material da panela (cucúrbita), coluna, alonga e serpentinas de condensação do alambique:

2.7- Fluxo de vinho e vapor na alimentação da coluna de destilação:

2.8- N° de pratos, material dos gomos, calotas, chaminés, sifões da coluna, pré-aquecedor e condensador da coluna:

2.9- Altura da(s) coluna(s):

2.10- Material externo (coluna):

2.11- Forma de aquecimento do destilador:

- (     ) Fogo direto com bagaço                      (     ) Fogo direto com GLP  
(     ) Serpentina de vapor                      (     ) Fogo direto com briquetes de bagaço  
(     ) Vapor direto (misturado ao vinho)  
(     ) Outro            Especificar: \_\_\_\_\_

2.12- Altura da coluna (alambique):

2.13- Temperatura e pressão de destilação:

2.14- Tempo de destilação:

2.15- Descrição do funcionamento do controle de refluxo do alambique:

2.16- Método de separação (cabeça, coração e cauda):

2.17- Destino das frações “cabeça” e “cauda”:

2.18- Freqüência de limpeza do destilador:

2.19- Método e materiais usados na limpeza do destilador:



3- ARMAZENAMENTO, FILTRAÇÃO E ENVASE.

3.1- Características do recipiente utilizado na coleta da cachaça do destilador:

3.2- Características dos recipientes utilizados no armazenamento, descanso ou envelhecimento da cachaça:

(     ) Bombona plástica            (     ) Barril de madeira  
(     ) Tanque de alvenaria        (     ) Outro.            Especificar: \_\_\_\_\_

3.3- Tempo de armazenamento ou envelhecimento:

3.4- Faz diluição da cachaça? Tipo de água é utilizado: Faz filtração corretiva?

3.5- Características da filtração final da cachaça:

3.6- Formas de acondicionamento da cachaça para comercialização (volume, cor, tipo de rolha, etc.):

**ANEXO B**

<b>Figura 1B.</b> Visão geral do alambique do estabelecimento “A”, mostrando a panela de cobre e coluna de aço (à esquerda) e serpentina de aço (à direita).....	71
<b>Figura 2B.</b> Visão do alambique do estabelecimento “B”, mostrando panela de cobre e coluna de aço.....	71
<b>Figura 3B.</b> Sistema de aquecimento (fogo direto) do estabelecimento “C”.....	72
<b>Figura 4B.</b> Visão geral do alambique do estabelecimento “C”, mostrando um pré-aquecedor de vinho (centro, ao fundo), panela de cobre, coluna de cobre e alonga de aço (à esquerda) e serpentina de condensação de aço (à direita).....	72
<b>Figura 5B.</b> Dispositivo de refluxo da coluna do estabelecimento “C”: (1) Entrada de água; (2) Saída de água.....	73
<b>Figura 6B.</b> Sistema de aquecimento (fogo direto) do estabelecimento “D”.....	73
<b>Figura 7B.</b> Visão do alambique do estabelecimento “D”, todo fabricado em cobre, mostrando pré-aquecedor de vinho (direita, acima) e dispositivo de refluxo da coluna: (1) Entrada de água; (2) Saída de água.....	74
<b>Figura 8B.</b> Tubulação de vapor do estabelecimento “O”.....	74
<b>Figura 9B.</b> Sistema de aquecimento (vapor direto) do estabelecimento “O”.....	75
<b>Figura 10B.</b> Visão geral do alambique do estabelecimento “O”, mostrando um pré-aquecedor de cobre (esquerda, abaixo), panela de cobre (à direita) e serpentina de cobre (esquerda, acima).....	75
<b>Figura 11B.</b> Dispositivo de refluxo da coluna do estabelecimento “O”: (1) Entrada de água; (2) Saída de água.....	76
<b>Figura 12B.</b> Visão geral do fornecedor “F1”, mostrando a coluna “1” (à direita) e coluna “2” (à esquerda). Notar secções externas de cobre nas duas colunas (topo).....	76

<b>Figura 13B.</b> Visão da coluna “1” do fornecedor “F1”, mostrando detalhe de uma secção externa de cobre.....	77
<b>Figura 14B.</b> Visão da coluna “2” do fornecedor “F1”, mostrando detalhes de duas secções externas de cobre.....	77
<b>Figura 15B.</b> Visão do resfriador da coluna “1” do fornecedor “F1” .....	78
<b>Figura 16B.</b> Visão geral de um prato (bandeja) utilizado na coluna do fornecedor “F1”.....	78
<b>Figura 17B.</b> Visão geral da coluna “1” do fornecedor “F2”, mostrando uma secção externa de cobre (topo).....	79
<b>Figura 18B.</b> Visão geral da coluna do fornecedor “F3” .....	79
<b>Figura 19B.</b> Topo da coluna do fornecedor “F3”, mostrando uma secção externa de cobre.....	80



**Figura 1B.** Visão geral do alambique do estabelecimento “A”, mostrando panela de cobre e coluna de aço (à esquerda) e serpentina de aço (à direita).



**Figura 2B.** Visão do alambique do estabelecimento “B”, mostrando panela de cobre e coluna de aço.



**Figura 3B.** Sistema de aquecimento (fogo direto) do estabelecimento “C”.



**Figura 4B.** Visão geral do alambique do estabelecimento “C”, mostrando um pré-aquecedor de vinho (centro, ao fundo), panela de cobre, coluna de cobre e alonga de aço (à esquerda) e serpentina de condensação de aço (à direita).



**Figura 5B.** Dispositivo de refluxo da coluna do estabelecimento “C”: (1) Entrada de água; (2) Saída de água.



**Figura 6B.** Sistema de aquecimento (fogo direto) do estabelecimento “D”.



**Figura 7B.** Visão do alambique do estabelecimento “D”, todo fabricado em cobre, mostrando pré-aquecedor de vinho (direita, acima) e dispositivo de refluxo da coluna: (1) Entrada de água; (2) Saída de água.



**Figura 8B.** Tubulação de vapor do estabelecimento “O”.



**Figura 9B.** Sistema de aquecimento (serpentina de vapor) do estabelecimento “O”.



**Figura 10B.** Visão geral do alambique do estabelecimento “O”, mostrando um pré-aquecedor de cobre (esquerda, abaixo), panela de cobre (à direita) e serpentina de cobre (esquerda, acima).





**Figura 11B.** Dispositivo de refluxo da coluna do estabelecimento “O”: (1) Entrada de água; (2) Saída de água.



**Figura 12B.** Visão geral do fornecedor “F1”, mostrando a coluna “1” (à direita) e coluna “2” (à esquerda). Notar secções externas de cobre nas duas colunas (topo).



**Figura 13B.** Visão da coluna "1" do fornecedor "F1", mostrando detalhe de uma secção externa de cobre.



**Figura 14B.** Visão da coluna "2" do fornecedor "F1", mostrando detalhes de duas secções externas de cobre.



**Figura 15B.** Visão do resfriador da coluna “1” do fornecedor “F1”.



**Figura 16B.** Visão geral de um prato (bandeja) utilizado na coluna do fornecedor “F1”.



**Figura 17B.** Visão geral da coluna “1” do fornecedor “F2”, mostrando uma secção externa de cobre (topo).



**Figura 18B.** Visão geral da coluna do fornecedor “F3”.



**Figura 19B.** Topo da coluna do fornecedor “F3”, mostrando uma secção externa de cobre.