

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

BARBARA HEMILY DE OLIVEIRA

CARBAMATO DE ETILA EM AGUARDENTES DE CANA

JANDAIA DO SUL

2022

BARBARA HEMILY DE OLIVEIRA

CARBAMATO DE ETILA EM AGUARDENTES DE CANA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada ao curso de Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Cesar Meurer

JANDAIA DO SUL

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA JANDAIA DO SUL

Oliveira, Barbara Hemily de
Carbamato de etila em aguardentes de cana. / Barbara Hemily
de Oliveira. – Jandaia do Sul, 2022.
1 recurso on-line : PDF.

Monografia (Graduação) – Universidade Federal do Paraná,
Campus Jandaia do Sul, Graduação em Engenharia de Alimentos.
Orientador: Prof. Dr. Eduardo Cesar Meurer.

1. Controle de qualidade. 2. Cana-de-açúcar. 3. Espectrometria
de massas. 4. Contaminante orgânico. 5. Cachaça. 6. Éster de etila.
I. Meurer, Eduardo Cesar. II. Universidade Federal do Paraná. III.
Título.

CDD 664

Bibliotecário: César A. Galvão F. Conde - CRB-9/1747



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PARECER Nº
PROCESSO Nº
INTERESSADO:

500/2022/UFPR/R/JA
23075.071163/2021-31
UFPR/R/JA/CCEAL - COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS -
JANDAIA

TERMO DE APROVAÇÃO

BÁRBARA HEMILY DE OLIVEIRA

"CARBAMATO DE ETILA EM AGUARDENTES DE CANA"

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos no curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Paraná, aprovado pela seguinte banca examinadora:

Orientador:

Eduardo César Meurer

Curso de Engenharia de Alimentos, UFPR

Luana Carolina Bosmuler Zuge

Curso de Engenharia de Alimentos, UFPR

Dirlei Diedrich Kieling

Curso de Engenharia de Alimentos, UFPR

Jandaia do Sul, 05 de setembro de 2022.



Documento assinado eletronicamente por **DIRLEI DIEDRICH KIELING, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 05/09/2022, às 10:17, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **LUANA CAROLINA BOSMULER ZUGE, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 05/09/2022, às 10:18, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **EDUARDO CESAR MEURER, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 14/09/2022, às 10:29, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



A autenticidade do documento pode ser conferida [aqui](#) informando o código verificador **4850565** e o código CRC **5246FE04**.

Referência: Processo nº 23075.071163/2021-31

AGRADECIMENTOS

A minha mãe Ester, pelo amor, apoio e parceria que sempre teve comigo durante toda a minha vida. Muito obrigada por ser a minha mãe e sempre dar o seu melhor, sem você não nada seria possível.

Aos meus amigos da universidade, por todos os momentos de alegria, sofrimento, apreensão, perseverança que tivemos juntos, uns apoiando aos outros. Vocês são a família que a UFPR me deu.

Aos meus amigos de vida, que sempre me apoiaram mesmo com a saudade nos machucando.

Ao meu orientador Eduardo, que me apoiou e tornou esse processo o mais leve e tranquilo possível.

Ao LabFenn e a Angelica Tonin, os quais me apoiaram no processo deste trabalho.

RESUMO

A cachaça é o produto da destilação do mosto fermentado do caldo de cana de açúcar, a qual apresenta características definidas na legislação brasileira. Sendo a segunda bebida alcoólica mais consumida no Brasil, a aguardente/cachaça possui uma produção de aproximadamente 800 milhões de litros por ano e grande parte dessa produção é para suprir a demanda do consumo interno. A legislação que regulamenta e limita os componentes presentes na aguardente/cachaça é a Instrução Normativa nº13 de 29 de junho de 2005, onde um dos componentes orgânicos regulamentados é o carbamato de etila. O carbamato de etila é um composto que apresenta potencial carcinogênico e genotóxico aos seres humanos, a Instrução Normativa nº28 de 8 de agosto de 2014 determina a concentração do composto em $210 \mu\text{g L}^{-1}$. Obtendo como objetivo analisar a concentração de carbamato de etila em aguardentes e cachaças premiada, verificando se elas estão dentro do limite exigido pela legislação. Para quantificar o carbamato de etila em cachaças premiadas utilizou-se o espectrômetro de massas quadrupolar tandem com o método QuEChERS modificado para cachaças adoçadas. Foram analisadas 25 amostras de cachaças, as quais variam de R\$ 70,00 a R\$ 820,00 o litro, e apenas 68% das amostras estavam dentro do limite máximo de carbamato de etila, permitido pela legislação. As amostras com menores e maiores concentrações, apresentaram valores de $9 \mu\text{g L}^{-1}$ e $558 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. As amostras estavam classificadas em três categorias (inox, armazenada/envelhecida e premium/extra premium), sendo que a categoria armazenada/envelhecida foi a que apresentou um maior percentual, de amostras dentro do limite exigido, de 80%. Com este estudo foi possível verificar que nem sempre uma cachaça premiada e de alto valor de comercialização está adequada a legislação e o consumo, já que os limites máximos dos componentes exigidos pela legislação não são critérios de avaliação das premiações.

Palavras-chave: Controle de Qualidade 1. Cana-de-açúcar 2. Espectrometria de massas 3. Contaminante orgânico 4. Cachaça 5. Éster de Etila 6.

ABSTRACT

Cachaça is the product of the distillation of the fermented must from the sugar cane juice, which has characteristics defined in Brazilian legislation. Being the second most consumed alcoholic beverage in Brazil, sugar cane spirit/cachaça has a production of approximately 800 million liters per year and a large part of this production is to meet the demand of domestic consumption. The legislation that regulates and limits the components present in sugar cane spirit/cachaça is Normative Instruction No. 13 of June 29, 2005, where one of the regulated organic components is ethyl carbamate. Ethyl carbamate or urethane is a compound that has a carcinogenic and genotoxic potential to humans, Normative Instruction No. 28 of August 8, 2014 determines the concentration of the compound at 210 $\mu\text{g/l}$. Obtaining as objective to analyze the concentration of ethyl carbamate in spirits and award-winning cachaça, verifying if they are within the limit required by the legislation. In order to quantify the urethane in award-winning cachaças, the tandem quadrupole mass spectrometer was used together with the modified QuEChERS for sweetened cachaças. Twenty-five samples of cachaça were analyzed, ranging from R\$ 70.00 to R\$ 820.00 per liter, and only 68% of the samples were within the maximum limit of ethyl carbamate, allowed by legislation. Samples with lower and higher concentrations showed values of 9 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 558 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The samples were classified into three categories (stainless steel, stored/aged and premium/extra premium), and the stored/aged category was the one with the highest percentage of samples within the required limit of 80%. With this study, it was possible to verify that an award-winning cachaça with a high commercial value is not always adequate for legislation and consumption, since the maximum limits of the components required by the legislation are not criteria for evaluating the awards.

Keywords: Quality control 1. Sugar Cane 2. Mass spectrometry 3. Organic Contaminant
4. Cachaça 5. Ethyl Ester 6.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO DE CACHAÇA.....	18
FIGURA 2 - DESENHO MOLECULAR DO CARBAMATO DE ETILA.....	22

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – RELAÇÃO DAS AMOSTRAS ANALISADAS.....	33
---	----

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 – PRINCIPAIS PAÍSES DE DESTINO EM EXPORTAÇÃO DE CACHAÇAS E AGUARDENTES DE CANA EM VALOR - 2021	19
GRÁFICO 2 - PRINCIPAIS PAÍSES DE DESTINO EM EXPORTAÇÃO DE CACHAÇAS E AGUARDENTES DE CANA EM VOLUME - 2021	20
GRÁFICO 3 - DISTRIBUIÇÃO DAS MARCAS DE CACHAÇA PELO TERRITORIO BRASILEIRO.....	20
GRÁFICO 4 - ESTADOS DE ORIGEM DAS AMOSTRAS DE AGUARDENTES/CACHAÇAS	26
GRÁFICO 6 - ESTADOS DE ORIGEM DAS AGUARDENTES/CACHAÇAS PREMIADAS	28
GRÁFICO 7 - DISTRIBUIÇÃO DAS AGUARDENTES/CACHAÇAS PREMIADAS POR ESTADO E CATEGORIA	29
GRÁFICO 8 - ESTADOS DE ORIGEM DAS AGUARDENTES/CACHAÇAS ANALISADAS.....	30
GRÁFICO 9 - DISTRIBUIÇÃO DAS AGUARDENTES/CACHAÇAS ANALISADAS POR ESTADO E CATEGORIA	30
GRÁFICO 10 - QUANTIDADE DE AGUARDENTES/CACHAÇAS ANALISADAS POR CATEGORIA.....	31
GRÁFICO 11 - QUANTIFICAÇÃO DE AGUARDENTES/CACHAÇAS ANALISADE QUE APRESENTARAM VALORES DENTRO E FORA DA LEGISLAÇÃO	32
GRÁFICO 12 - QUANTIFICAÇÃO DE AGUARDENTES/CACHAÇAS ANALISADE QUE APRESENTARAM VALORES DENTRO E FORA DA LEGISLAÇÃO, CONSIDERANDO MARGEM DE ERRO	32
GRÁFICO 13 - AGUARDENTES/CACHAÇAS ARMAZENADAS/ENVELHECIDAS ANALISADAS, SEPARADAS POR ESTADO	34
GRÁFICO 14 - AGUARDENTES/CACHAÇAS PREMIUM/EXTRA PREMIUM ANALISADAS, SEPARADAS POR ESTADO	34
GRÁFICO 15 - AGUARDENTES/CACHAÇAS ANALISADAS QUE ESTÃO DENTRO E FORA DO LIMITE DA LEGISLAÇÃO, SEPARADAS POR ESTADOS	35

GRÁFICO 16 - CURVAS DE BAIXAS CONCENTRAÇÕES DE CARBAMATO DE ETILA	35
GRÁFICO 17 - CURVAS DE ALTAS CONCENTRAÇÕES DE CARBAMATO DE ETILA	36
GRÁFICO 18 - RELAÇÃO DAS AMOSTRAS CATEGORIZADAS COM O VALOR DE COMERCIALIZAÇÃO, AMOSTRAS TOTAIS E AS AMOSTRAS QUE ESTÃO DENTRO DO LIMITE DA LEGISLAÇÃO	37

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	15
2.1	HISTÓRIA DA CACHAÇA	15
2.1.1	Regulamentação da aguardente de cana.....	16
2.1.2	Produção da cachaça	17
2.1.3	Comercialização da cachaça	19
2.2	CARBAMATO DE ETILA	21
2.2.1	Produção do carbamato de etila.....	22
2.2.2	Métodos para diminuir a concentração de carbamato de etila nas cachaças.....	24
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	25
3.1	REAGENTES.....	25
3.2	OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS	26
3.3	EQUIPAMENTO	26
3.4	PREPARAÇÕES DE AMOSTRAS E PADRÕES.....	27
3.5	ADIÇÃO PADRÃO	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	38
	REFERÊNCIAS	39

1 INTRODUÇÃO

Comumente conhecida, como pinga, mé, cátia, estes agnomes são utilizados para se referir a uma bebida alcoólica destilada, tipicamente brasileira, a aguardente de cana de açúcar ou a cachaça. A cachaça é o produto da destilação do mosto fermentado do caldo de cana de açúcar, possuindo características sensoriais peculiares, segundo a Instrução Normativa (IN) nº 13 de 29 de junho de 2005 (BRASIL, 2005).

A aguardente de cana é a segunda bebida alcoólica mais consumida no Brasil, ficando atrás somente da cerveja, mas considerando as bebidas alcoólicas destiladas, a aguardente é mais consumida no país. Do volume total produzido no Brasil, 800 milhões de litros por ano, 99% é destinado para o mercado interno (Sakai, 2022) e cerca de apenas 7,2 milhões de litros são destinados à exportação para países, como Estados Unidos, Paraguai e Alemanha (IBRAC, 2021).

A produção da aguardente envolve algumas etapas com a moagem da cana de açúcar, a filtração do caldo, decantação, diluição, fermentação do mosto, destilação, padronização, envelhecimento se houver, envase e rotulagem. Etapas essas que devem ser monitoradas para assegurar a qualidade dos produtos finais.

É de extrema importância e cuidado assegurar a qualidade das aguardentes de cana, pois o país apresenta um déficit por não ter volume suficiente para exportação, assim abre margem para a ilegalidade, a qual realiza um comércio de produtos falsificados e de baixa qualidade, gerando assim injúrias sobre os produtos oriundos do Brasil.

É necessário assegurar a qualidade em relação a produção, pois a legislação determina valores padronizados para alguns compostos que estão presentes nas aguardentes de cana. A IN nº 13, determina limites máximos de compostos inorgânicos e orgânicos que podem ou não estar presente nos produtos, os inorgânicos como o cobre e o chumbo, e os orgânicos como acroleína e o carbamato de etila.

O carbamato de etila é um composto orgânico produzido no processo de fabricação da aguardente, mas que apresenta um potencial carcinogênico e genotóxico aos seres humanos. A partir disso a IN nº 13, regulariza o seu limite máximo na aguardente de cana em $210 \mu\text{g L}^{-1}$. Com esta determinação, este trabalho

tem por objetivo analisar a concentração de carbamato de etila em aguardentes premiadas e verificar se elas estão dentro do limite exigido pela legislação.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 HISTÓRIA DA CACHAÇA

A Cachaça ou aguardente de cana é um produto originalmente brasileiro. A sua descoberta se iniciou com a colonização efetiva do Brasil, pelos portugueses e há duas versões que explicam o seu início no território brasileiro, onde ambas ocorreram entre 1516 e 1532, não sendo possível atribuir uma data específica (IBRAC, 2022).

A primeira versão, relata que os portugueses, os quais estavam acostumados a tomar a 'bagaceira' (destilado de casca de uva) em Portugal, improvisaram uma bebida dos derivados do caldo da cana de açúcar em território brasileiro, a qual quando consumida, produzia o mesmo efeito prazeroso do destilado português (IBRAC, 2022).

A segunda versão, conta que durante a fervura da garapa (caldo da cana de açúcar) para produzir o açúcar, nos engenhos, surgia uma espuma a qual era retirada e jogada nos cochos dos animais. Com o tempo está espuma fermentava e se transformava em um caldo, o qual se nomeou 'cagaça'. Os animais que estavam nos cochos, começaram a consumir este caldo que aparentou revigorá-los, percebendo esses efeitos, os escravos experimentaram e passaram a bebe-lo também. A partir disto e com os conhecimentos que os portugueses possuíam sobre a destilação, passou-se a destilar não apenas a 'cagaça' fermentada, mas o próprio caldo da cana de açúcar, surgindo assim a aguardente de cana brasileira (IBRAC, 2022).

Tornando-se a primeira bebida destilada da América Latina e com diversos engenhos sendo criados, tornou-se popular no país, agregando valor a si e sendo posteriormente utilizada como moeda de troca para a compra de escravos vindos da África. Com a tentativa de transportar a bebida em barris de madeira, descobriram que com o tempo e a armazenagem correta, a cachaça agregava mais sabor, cor e retardava a sua degradação, tornando assim um produto mais caro para a troca (HISTÓRIA, 2022).

Com o passar dos anos, os holandeses foram expulsos do território brasileiro e, se deslocaram e colonizaram o caribe. Por possuírem as técnicas da produção da cachaça, iniciaram a sua produção no território caribenho e produziram o que hoje chamamos de Rum (HISTÓRIA, 2022).

2.1.1 Regulamentação da aguardente de cana

A legislação regulamenta a denominação de apenas três produtos, sendo eles: a aguardente de cana, a cachaça e o destilado alcoólico simples de cana de açúcar.

De acordo com a Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005, a aguardente de cana é o produto obtido através do destilado alcoólico simples de cana de açúcar ou pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana de açúcar, diferente da cachaça, a qual é obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana de açúcar possuindo características sensoriais peculiares, e o destilado alcoólico simples de cana de açúcar é o produto obtido pelo processo de destilação simples ou por destilo-retificação parcial seletiva do mosto fermentado do caldo de cana de açúcar.

A cachaça também difere da aguardente de cana, por ser um produto exclusivamente de produção brasileira, sendo autorizado utilizar esta denominação apenas as aguardentes de cana produzidas no Brasil.

O destilado alcoólico deve apresentar a graduação alcoólica de 54 a 70% em volume a 20°C, sendo o produto de maior graduação, seguido da aguardente de cana que apresenta de 38 a 54% em volume e a cachaça, deve apresentar a graduação alcoólica de 38 a 48% em volume (BRASIL, 2005).

Estes três produtos podem ser classificados em cinco categorias, sendo a bebida tradicional, a com adição de açúcar, a envelhecida, a premium e a extra premium. Quando o produto é classificado em tradicional, ele apresenta até 6 g L⁻¹ de açúcares expressos em sacarose, se for denominada adoçada, apresenta a adição de açúcares de 6 a 30 g L⁻¹ (BRASIL, 2005).

Já o produto envelhecido, é armazenado em um recipiente de madeira apropriado com capacidade máxima de 700 litros e por um período mínimo de um ano, no caso da aguardente e da cachaça deve possuir, no mínimo, 50% do produto envelhecido. O produto denominado premium segue os mesmos critérios do recipiente

do envelhecido, se diferenciando apenas por ter 100% do produto envelhecido no recipiente. E o produto extra premium, deve ser envelhecido por no mínimo 3 anos e conter 100% deste produto envelhecido (BRASIL, 2005).

A Instrução Normativa, também determina os limites máximos de coeficientes congêneres que podem estar presentes na cachaça, como a acidez volátil (a qual é expressa em ácido acético com até 150 mg 100 mL⁻¹ de álcool anidro), os ésteres totais (são expressos em acetato de etila de até 200 mg 100mL⁻¹ de álcool anidro), os aldeídos totais (são expressos em acetaldeído com até 30 mg 100mL⁻¹ de álcool anidro), o furfural e hidroximetifurfural (os quais somados podem apresentar até 5 mg 100mL⁻¹ de álcool anidro), álcoois isobutílico, isoamílicos e n-propílico (os quais somados devem expressar valores de até 360 mg 100mL⁻¹ de álcool anidro) (BRASIL, 2005).

Além dos coeficientes, são determinados também a presença e os limites máximos de alguns contaminantes orgânicos e inorgânicos, sendo os inorgânicos o cobre, chumbo e arsênio, podendo apresentar valores não superiores a 5 mg L⁻¹, 200 µg L⁻¹ e 100 µg L⁻¹, respectivamente. E os contaminantes orgânicos, como o álcool metílico, acroleína, álcool sec e n-butílico, apresentando a possibilidade de possuir valores não superiores a 20 mg 100mL⁻¹, 5 mg 100mL⁻¹, 10 mg 100mL⁻¹ e 3 mg 100mL⁻¹ de álcool anidro, respectivamente, e o carbamato de etila, que possui um limite máximo de 210 µg L⁻¹ (BRASIL, 2005); (BRASIL, 2014).

2.1.2 Produção da cachaça

O processo de fabricação da cachaça, é apresentado na figura 1 e se inicia na colheita da cana de açúcar, a qual é encaminhada para a usina onde será transformada. Ao chegar à usina, a cana é levada a moenda onde ocorre a separação do caldo e do bagaço. Com a extração, o caldo é filtrado e encaminhado a dorna, a qual separa o caldo de suas impurezas. Após esta separação, o caldo é diluído até atingir a graduação de 14 a 16 graus Brix em teor de sacarose, sendo possível ocorrer a adição de ácido sulfúrico, com a finalidade de evitar a contaminação de bactérias, que podem produzir compostos prejudiciais a qualidade da cachaça (SAKAI, 2022).

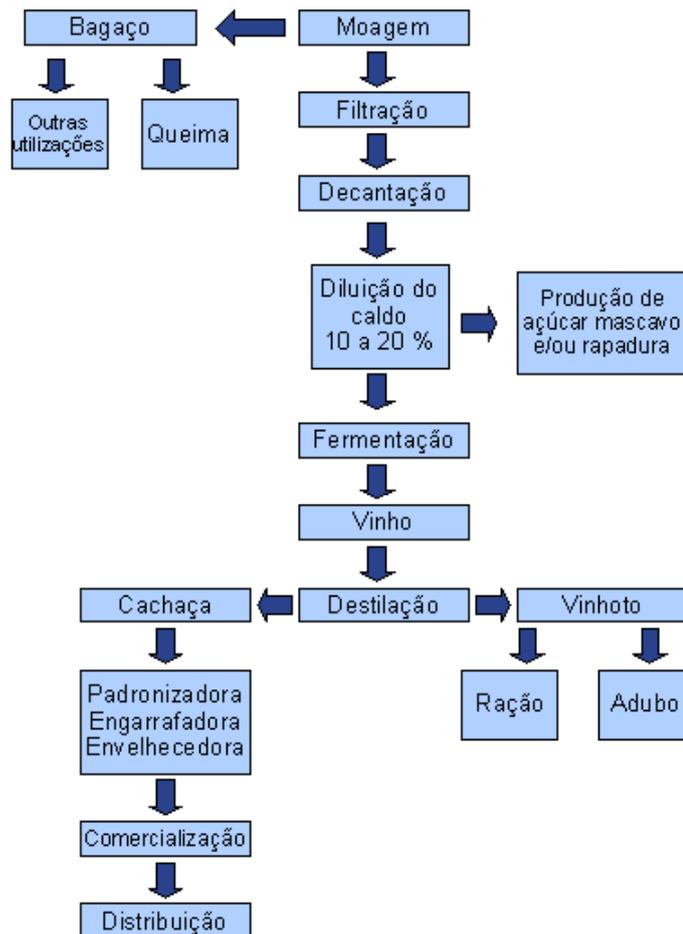
Após a diluição, o caldo é encaminhado para uma dorna de fermentação onde se utiliza comumente, a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Este processo de fermentação é realizado por 24 horas aproximadamente e com o seu encerramento,

o 'vinho' (caldo fermentado) é retirado da dorna de fermentação por gravidade e é encaminhado para a destilação (SAKAI, 2022).

A destilação pode ser a de alambique ou de coluna, onde a de alambique que por muitas vezes é realizada de maneira artesanal, em alambiques de cobre e a fermentação ocorre de forma natural. Já a cachaça de coluna, normalmente é feita em larga escala, sendo realizada em colunas de destilação, com tonéis de aço inox, onde são adicionados produtos químicos na fermentação e não se realiza a separação da parte nobre do destilado, a qual é separada das impurezas. A única etapa que é comum nos dois processos, é o não aproveitamento da cabeça (início) e a calda (final) do destilado (SAKAI, 2022).

Após a destilação, ocorre a padronização da bebida, para que o teor alcoólico esteja dentro do limite exigido pela legislação, em seguida a bebida é engarrafada ou encaminhada para o envelhecimento em tonéis.

FIGURA 1 - FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO DE CACHAÇA



FONTE: Embrapa (2022).

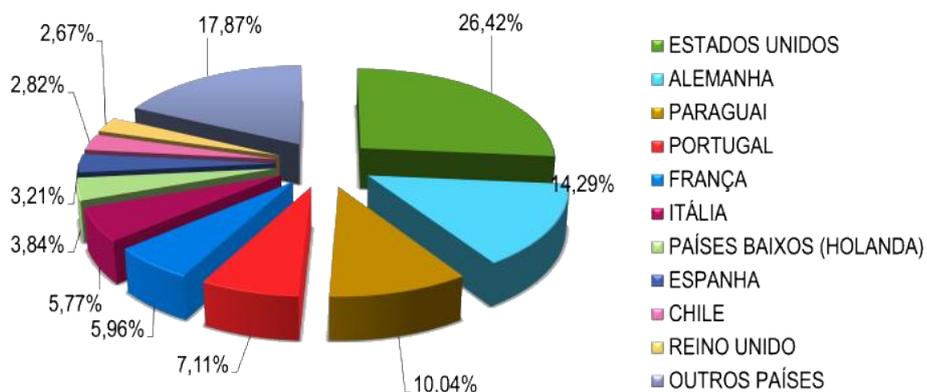
2.1.3 Comercialização da cachaça

O mercado interno brasileiro de bebidas alcoólicas é representado por bebidas fermentadas, como cerveja e vinhos, e destiladas, como cachaça e uísque. Atualmente, a aguardente de cana é a segunda bebida alcoólica mais consumida no Brasil, perdendo apenas para a cerveja, mas ocupa o primeiro lugar quando se considera apenas as bebidas alcoólicas destiladas (OLIVEIRA, 2015).

De todo o volume de aguardente produzido no Brasil, 99% é para suprir o mercado interno, onde se estima que a produção seja de 800 milhões de litros por ano, restando uma baixa margem para o mercado externo. Com esta baixa comercialização de aguardente no mercado externo, infelizmente abre-se margem para a informalidade, gerando a comercialização de bebidas de baixa qualidade e fora dos padrões exigidos pela legislação, trazendo assim prejuízos aos produtores, onde os mesmos possuem uma concorrência desleal e aos consumidores, os quais acabam adquirindo produtos de baixa qualidade (IBRAC, 2021).

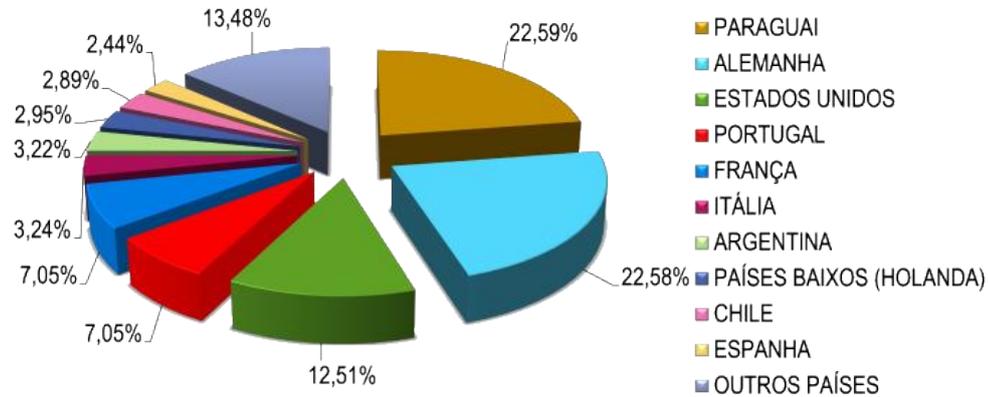
Considerando a comercialização do mercado externo, de acordo com o Instituto Brasileiro da Cachaça (IBRAC), no ano de 2021, se gerou uma receita de US\$ 13 milhões e de 7,22 milhões de litros de aguardente. Os países que mais importaram aguardente de cana foram o Paraguai, Alemanha e os Estados Unidos.

GRÁFICO 1 – PRINCIPAIS PAÍSES DE DESTINO EM EXPORTAÇÃO DE CACHAÇAS E AGUARDENTES DE CANA EM VALOR - 2021



FONTE: IBRAC (2021).

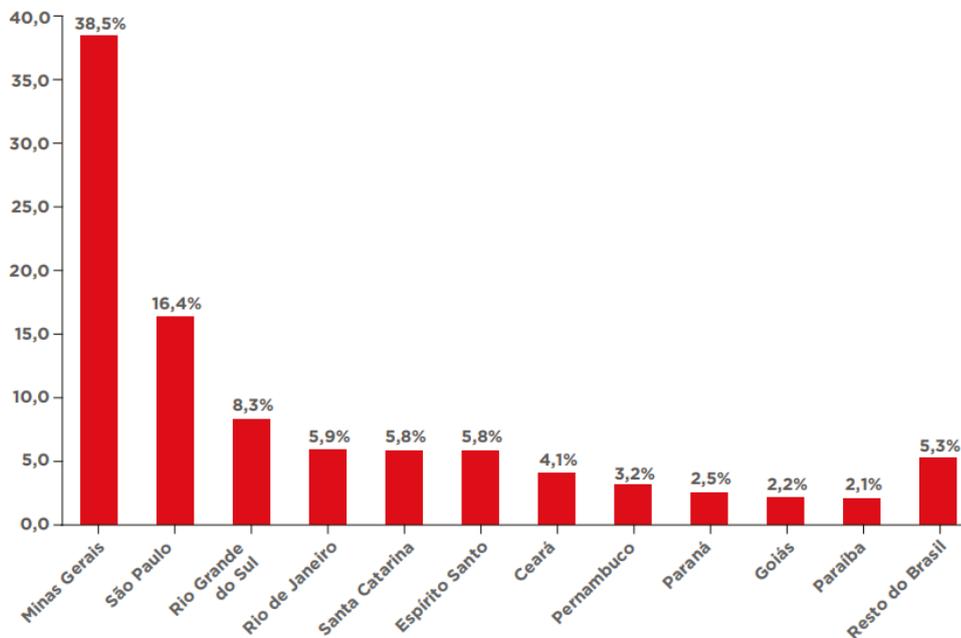
GRÁFICO 2 - PRINCIPAIS PAÍSES DE DESTINO EM EXPORTAÇÃO DE CACHAÇAS E AGUARDENTES DE CANA EM VOLUME - 2021



FONTE: IBRAC (2021).

Apesar do índice de exportação ser baixo, o país possui mais de 3,5 mil marcas de cachaça e a maior parte delas, são produzidas no estado de Minas Gerais, de acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), e o país possui mais de mil produtores, sendo que a maioria é de pequenos empresários, de acordo com o IBRAC (IBRAC, 2021)

GRÁFICO 3 - DISTRIBUIÇÃO DAS MARCAS DE CACHAÇA PELO TERRITÓRIO BRASILEIRO



FONTE: FGV.

2.2 CARBAMATO DE ETILA

O carbamato de etila (CE) é um composto formado pelo éster de etila do ácido carbâmico, também conhecido como uretana, que apresenta uma estrutura molecular de $\text{H}_2\text{NCOOC}_2\text{H}_5$. Composto este, o qual foi descoberto na década de 1940 e era utilizado como anestésico em animais e hipnótico em seres humanos (GALINARO; FRANCO, 2011).

Com o passar do tempo e estudos mais aprofundados, testou-se e observou os efeitos do CE em camundongos, descobriu-se assim os seus efeitos nocivos à saúde, como o seu potencial carcinogênico e genotóxico (BELAND, 2005)

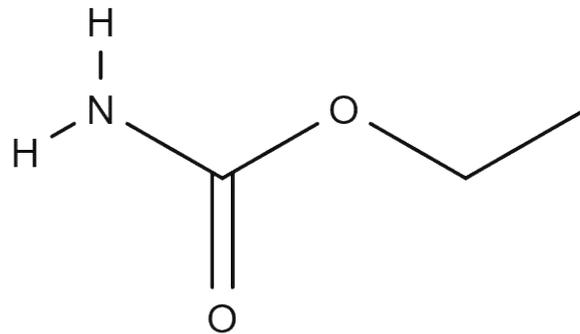
O seu potencial carcinogênico foi evidenciado através de testes em ratos e camundongos, onde se administrava doses únicas ou dosagens orais por um curto período de tempo, e demonstrou o surgimento de tumores (BELAND, 2005). Assim estende-se o seu potencial para os humanos, de acordo com o Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva (INCA).

O CE é considerado genotóxico e está incluído no grupo 2A da IARC como provável carcinógeno humano (INCA, 2013). Beland et al. (2005) demonstraram que o CE em camundongos causou aumento de dose-dependentes no fígado, pulmão, adenoma ou carcinoma de glândula de Harder, hemangiossarcoma de fígado e coração, tumores de glândula mamário e de ovários em fêmeas, papiloma de células escamosas ou carcinoma de pele e estômago em machos.

Além do composto isolado, é possível encontrar o CE em diversos alimentos fermentados, como pão, iogurte, cerveja, vinho, uísque, cachaça, entre outros. A sua concentração varia de acordo com cada alimento, sendo os que apresentam uma maior concentração são as bebidas destiladas, por conta da sua principal via de formação ser a reação do etanol com compostos nitrogenados (BAFFA, 2011).

O Canadá, em 1986, foi o primeiro país a regulamentar o limite máximo de CE nas bebidas alcoólicas, como $30 \mu\text{g L}^{-1}$ para vinhos e até $400 \mu\text{g L}^{-1}$ para aguardentes de frutas. Após este feito, outros países aderiram a regulamentação em suas legislações, como o Brasil em 2005, que regulamentou o limite máximo de $150 \mu\text{g L}^{-1}$ e em 2014 modificou a concentração para $210 \mu\text{g L}^{-1}$.

FIGURA 2 - DESENHO MOLECULAR DO CARBAMATO DE ETILA



FONTE: A autora (2022).

2.2.1 Produção do carbamato de etila

A formação do CE nos produtos ocorre de forma natural e de diversas maneiras. Geralmente a sua formação ocorre com a reação do etanol com precursores nitrogenados como a ureia, fosfato de carbamila e o cianeto. Um desses precursores nitrogenados, na presença do etanol em meio ácido, se envolve com a ureia e a decompõe termicamente em amônia e ácido isociânico, formando assim o CE (BAFFA, 2011).

A via do íon cianeto (CN^-), também é uma formadora de CE, onde através dos vegetais, que produzem glicosídeos cianogênicos, se degradaram enzimaticamente e geraram açúcar e cianidrina, a qual se decompõe a íons CN^- , com a oxidação dos íons e reagindo com o etanol. Sendo uma outra forma de produção, a decomposição da ureia em isocianato e cianato em solução etanol/água, a uma temperatura de 10 a 60°C (GUERAIN; LEBLOND, 1992).

Para a ocorrência dessas reações, alguns fatores são influenciáveis, como a concentração de reagentes, temperatura, pH, o sistema de destilação e após a finalização do produto, o tempo de armazenamento (BAFFA, 2011).

Galinaro e Franco (2011) acompanharam a formação de CE sob a presença e a ausência de luz, e concluíram que ela não é um precursor ativo no desenvolvimento do CE, pois nas duas condições o composto apresentou o mesmo comportamento. Eles também acompanharam a concentração do composto após a destilação e notaram que a sua máxima é no sétimo dia após o processo, e após este período a concentração permanece inalterada independentemente do método de processamento (alambique ou coluna), mas que os produtos gerados em alambiques

possuem uma menor concentração, quando comparada com as de coluna. A temperatura é um fator importante na evolução do CE, onde quanto maior a temperatura, menor é o tempo de meia vida do composto.

No processo e no método da destilação, a temperatura é um fator que deve ser monitorado com atenção, pois a sua alta em um processo defeituoso ou de configuração inadequada, favorece a formação de CE (ALCARDE et al. 2012).

Nóbrega et al. (2009) e Nóbrega et al. (2011) relataram a diferença de concentrações de CE em cachaças amarelas e brancas, produzidas na mesma destilaria, mesmo não havendo uma justificativa para tal fato, é demonstrado a influência do armazenamento na formação de CE.

A concentração de CE varia de acordo com a parte da cachaça a qual é analisada, Baffa (2011) diz que a cabeça da cachaça possui uma maior concentração de CE devido a maior presença de cobre, que atua como catalisador da reação e aumentando presença de álcool envolvida na reação com ureia. Na fração coração, o teor de CE é inferior a $150 \mu\text{g L}^{-1}$, o que pode estar relacionado ao baixo teor de cobre e apresentando uma graduação alcoólica em torno de 44%. Na fração cauda, a concentração de CE volta a ser maior que o permitido $5,1 \text{ mg L}^{-1}$, mas apresentam um teor alcoólico de 35%, podendo concluir que quanto maior a concentração alcoólica e de cobre, maior será a concentração final de CE. Assim, o cobre está envolvido em uma reação de formação do CE que não depende da concentração de etanol. A fermentação é a etapa que mais produz o CE em teores de mg/l , bem acima do permitido pela legislação brasileira, na ausência de cobre e na presença de luz, o teor alcoólico não possui influência na formação do carbamato enquanto a ureia possui efeito significativo.

Bueno et al. (2020) apresenta que as aguardentes de melhor qualidade possuem controles de qualidade rígidos, baseado na seleção de variedades de cana-de-açúcar, no cuidado com o pós colheita, optando por um menor tempo de espera para moer a cana, no tratamento específico para o caldo de cana, na escolha de leveduras selecionadas e no controle de temperatura durante o processo de destilação, atingindo cerca de 88°C .

Considerando a relação do CE e o armazenamento das cachaças, Baffa (2011) demonstra que todos os destilados contidos em garrafas âmbar apresentaram teores menores de CE, quando comparados a garrafas verdes, transparentes e azuis. Um aumento no teor de cobre no destilado aumenta a concentração final de CE. Com

90 dias de estocagem, se concluiu que a embalagem com vidro âmbar apresentou destilados com menor teor de CE, pois possui a capacidade de absorver luz ultravioleta evitando a oxidação do cianeto e bloqueando a formação do carbamato.

2.2.2 Métodos para diminuir a concentração de carbamato de etila nas cachaças

Na produção de cachaça, as medidas preventivas mais recomendadas para evitar a interação do cobre com precursores do carbamato de etila, especialmente o cianeto, consistem em trocar as partes descendentes dos aparelhos de destilação, em cobre, para aço inoxidável e empacotar a coluna de destilação dos alambiques com dispositivos em cobre, cujos orifícios estejam fixados paralelamente à coluna, de modo a conferir um menor grau de retificação (ANDRADE et al. 2022).

A patente PI 0307861-2 A2, engloba um conjunto inédito de filtros, caracterizados por conter resina catiônica no interior de um ou mais tubos de polietileno de alta densidade do conjunto. A quantidade de filtros é função da vazão do destilado alcoólico, do teor de cobre presente e do pH. A utilização do conjunto de filtros, na configuração proposta, resulta numa diminuição drástica do cobre, que exerce função de catalisador da primeira semi reação do principal mecanismo de formação do CE, de cinética lenta, onde apenas cerca de 20 % de seu total forma-se na primeira hora após a destilação. A supressão do cobre a níveis iguais ou inferiores a 0,2 g/ml impede a evolução do mesmo mecanismo, reduzindo em cerca de 65 % o teor final de carbamato de etila nas bebidas supracitadas.

Borba (2013) realizou um estudo onde apresentou, que a concentração de CE em cachaças produzidas com leveduras selecionadas é menor quando comparada a cachaças que são fermentadas espontaneamente. Borges et al. (2014) verificaram que com o uso de cepas da levedura *Saccharomyces cerevisiae* selecionadas, é possível reduzir até 70% dos teores de CE do mosto fermentado para a cachaça recém-destilada, enquanto que a fermentação espontânea reduz apenas 44% utilizando o mesmo processo de destilação. A fermentação com cepas de laboratório também reduz os teores de CE em aguardentes de frutas quando comparados às cepas comerciais, constatando a contribuição do metabolismo da levedura na formação do CE (SCHEHL et al. 2005).

Sistemas de destilação que utilizam temperaturas elevadas resultam em bebidas com um teor mais elevado de CE, enquanto a presença de um deflegmador e sistema de resfriamento no alambique possibilitam a produção de aguardentes de cana-de-açúcar com menores teores (NÓBREGA et al. 2009). Lima et al. (2012) também estudaram e confirmaram a influência da destilação lenta para diminuição dos teores de CE e que também altera a composição do destilado, contribuindo para uma melhor qualidade da bebida.

Com o desenvolvimento de tecnologias de engenharia química e biológica, muitas novas abordagens têm sido estudadas para reduzir os níveis de CE em bebidas alcoólicas (ZHAO et al. 2013). Estão entre elas: métodos químicos, como catalisadores de cianeto e catalisadores de cobre (PIEPER et al. 1992); métodos enzimáticos, como a uréase ácida para degradar ureia e prevenir a formação dos precursores de CE (KOBASHI, TAKEBE, E SAKAI 1988; YANG, WANG, E TIAN 2010) e por fim, métodos de engenharia metabólica, como a inibição da expressão gênica da arginase que degrada arginina em ureia (SCHEHL et al. 2007).

Alcarde et al. (2012) estudando a possibilidade da dupla destilação para diminuir os teores de cobre e CE, verificaram que o teor de etanol diminuiu enquanto os teores de CE e de cobre aumentam durante o processo.

3 MATERIAL E MÉTODOS

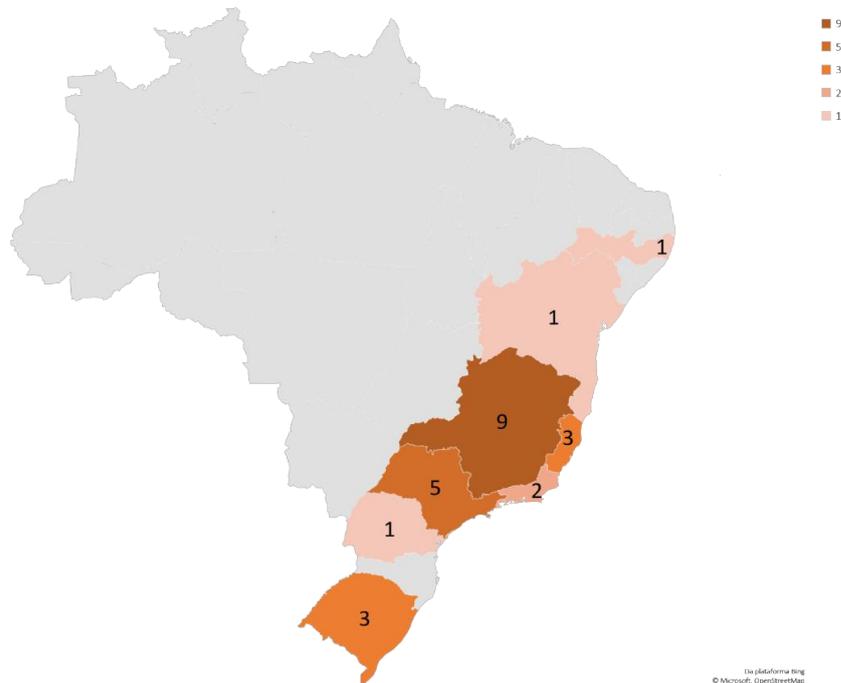
3.1 REAGENTES

O carbamato de etila foi adquirido da Sigma-Aldrich (Saint Louis, EUA). Utilizou-se etanol e metanol de grau HPLC da Vetec-Sigma-Aldrich (Duque de Caxias, Brasil). Ácido trifluoroacético (TFA) e éter 18-coroa-6 foram adquiridos da Merck (Darmstadt, Alemanha). A água foi obtida utilizando um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, EUA). O carbonato de potássio foi adquirido da Êxodo Científica (Sumaré, Brasil). Todos os outros reagentes utilizados foram de grau analítico e usados sem purificação adicional.

3.2 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

A escolha das amostras foi realizada com base na premiação ‘Ranking Cúpula da Cachaça 2020-2021’, este ranking premia 50 cachaças e as dividem em 3 categorias, as quais são: inox, armazenada/envelhecida e premium/extra premium. Foram adquiridas 25 amostras de cachaças e aguardentes de cana de 8 estados brasileiros diferentes.

GRÁFICO 4 - ESTADOS DE ORIGEM DAS AMOSTRAS DE AGUARDENTES/CACHAÇAS



FONTE: A autora (2022).

3.3 EQUIPAMENTO

Com base em Ribeiro et al. (2018) e Tonin et al. (2022), a eluição foi realizada utilizando o metanol (99,90%), 18-coroa-6 (300 ppm) e TFA (0,10%) como solução transportadora a uma taxa de fluxo de $200 \mu\text{L min}^{-1}$, ajustada em uma bomba automática. O volume de injeção das amostras foi de $5 \mu\text{L}$ e o tempo total de corrida foi de 2 minutos. As amostras foram injetadas diretamente usando o *reodyne* do espectrômetro de massa à temperatura ambiente. Foi utilizado um espectrômetro de massas quadrupolar tandem Quattro Premier XE (Waters, Milford, MA, EUA), equipado com uma fonte de eletrospray (ESI). As temperaturas do gás de dessolvatação e do bloco fonte foram de 250 e 110 °C, respectivamente. A fonte de *eletrospray* foi operada no modo de ionização positiva (ESI+) a 3,5 kV e o

monitoramento de múltiplas reações (MRM) foi ajustado para um íon precursor de m/z 90 e um produto iônico de m/z 62. O experimento de espectrometria de massas seqüencial foi usado para aumentar a seletividade e a sensibilidade para a quantificação do carbamato de etila. A tensão do cone, energia de colisão e pressão do gás de colisão (argônio) foram 20 V, 12 V e $3,5 \times 10^{-3}$ mbar (todos os parâmetros foram otimizados anteriormente).

3.4 PREPARAÇÕES DE AMOSTRAS E PADRÕES

Com base em Ribeiro et al. (2018) e Tonin et al. (2022), uma solução estoque de carbamato de etila ($0,10 \text{ g L}^{-1}$) foi preparado, dissolvendo 0,010 g do carbamato de etila em 100 mL de metanol. Nas soluções trabalhadas foram diluídas obtendo concentrações de 1,5; 3,0; 6,0; 9,0; 12,0; 15,0 e 18,0 mg L^{-1} .

Com base em Tonin et al. (2022), as aguardentes foram submetidas a modificação do processo QuEChERS, onde foi coletada uma alíquota de 5 mL de cachaça e adicionados 2,5 g de carbonato de potássio, agitados em vórtex por 1 minuto para formar duas fases. A fase superior, etanólica rica em carbamato de etila e a fase inferior, aquosa com açúcar e compostos polares. Em seguida, foi coletado 2 mL da solução etanólica sobrenadante e misturada com 3 mL de água Mili-Q, para reconstituir a cachaça sem açúcar. O QuEChERS original foi modificado para melhorar a separação do açúcar. As amostras foram compostas pelas cachaças reconstruídas utilizando 50 μL de cada solução de etil carbamato em metanol para obter concentrações de 75, 150, 300, 450, 600, 750 e 900 $\mu\text{g L}^{-1}$ com 30 ppm de 18-coroa-6 e 0,1% de TFA. As amostras foram injetadas diretamente no Sistema DI-ESI-MS/MS.

3.5 ADIÇÃO PADRÃO

Para realizar as análises de amostras reais, a adição de padrão foi utilizada como método quantitativo. O CE foi adicionado diretamente as amostras com valores de concentração variando de 0 a 900 $\mu\text{g L}^{-1}$ e cada nível foi usado para construir as curvas analíticas. Uma medida da concentração de CE em cachaças foi obtida por curva de regressão linear. A área do pico de CE foi plotada contra a concentração de

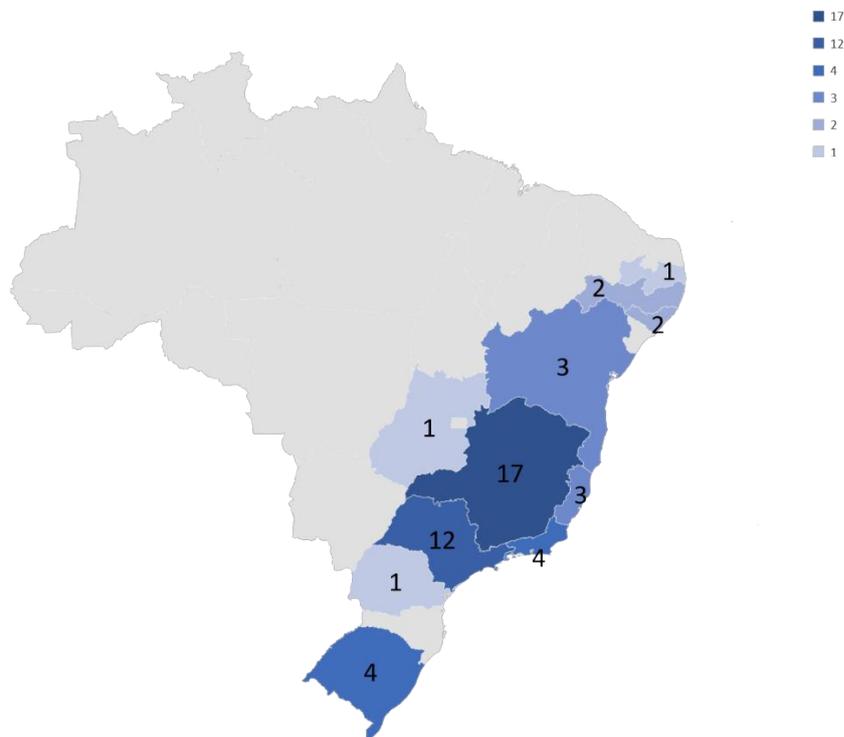
CE em $\mu\text{g L}^{-1}$ e a concentração de CE é determinada pela interpolação da área da amostra desconhecida na curva de calibração.

O coeficiente de determinação (R^2) apresentou valores superiores a 0,99 e o resultados de controle de qualidade com padrão relativo de desvio, demonstrou valores abaixo de 11%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A escolha das aguardentes de cana/cachaça para serem analisadas foi baseada no “Ranking Cúpula da Cachaça 2020-2021”, o qual premia as melhores aguardentes/cachaças do país. Este ranking premia 50 aguardentes/cachaças e as categoriza de acordo com a sua produção, sendo em inox, armazenada/envelhecida e premium/extra premium. Das 50 aguardentes/cachaças premiadas, grande parte são produzidas nos estados de Minas Gerais e de São Paulo, como apresenta o gráfico 6. O ranking premiou, 8 aguardentes/cachaças em inox, 31 em armazenada/envelhecida e 11 em premium/extra premium.

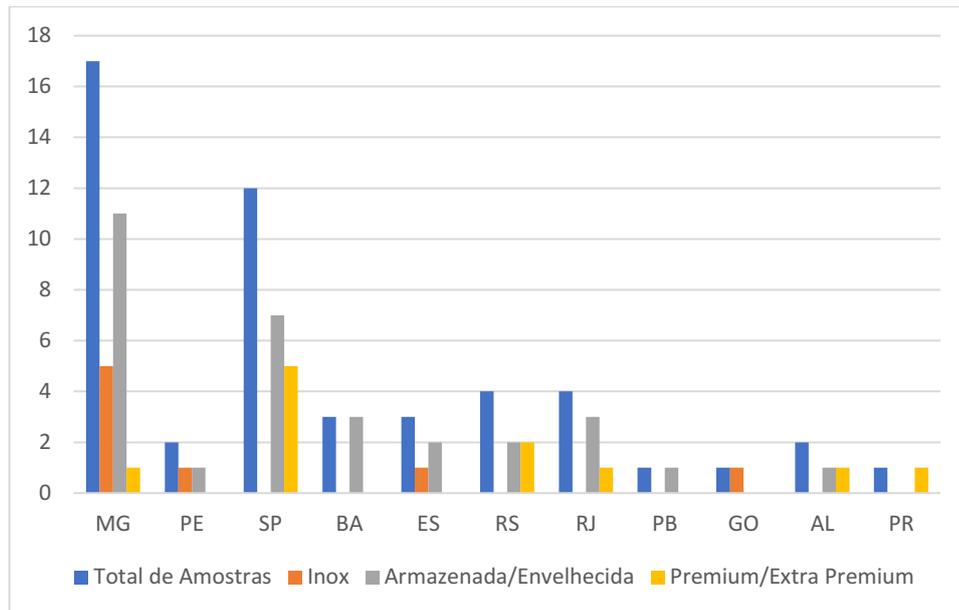
GRÁFICO 5 - ESTADOS DE ORIGEM DAS AGUARDENTES/CACHAÇAS PREMIADAS



Da plataforma Bing
© Microsoft, OpenStreetMap

FONTE: A autora (2022).

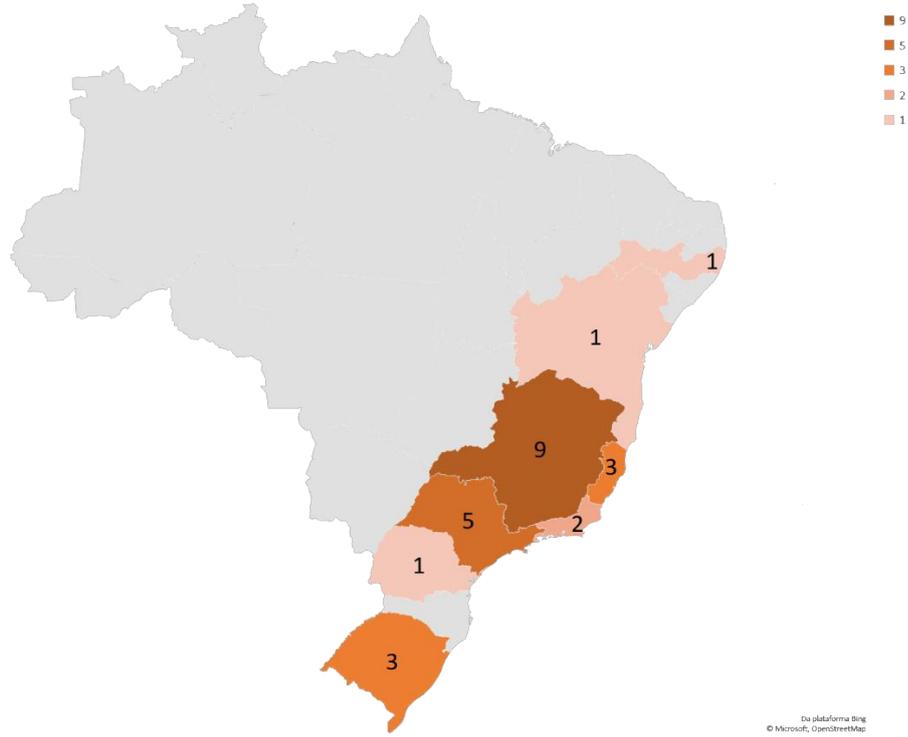
GRÁFICO 6 - DISTRIBUIÇÃO DAS AGUARDENTES/CACHAÇAS PREMIADAS POR ESTADO E CATEGORIA



FONTE: A autora (2022).

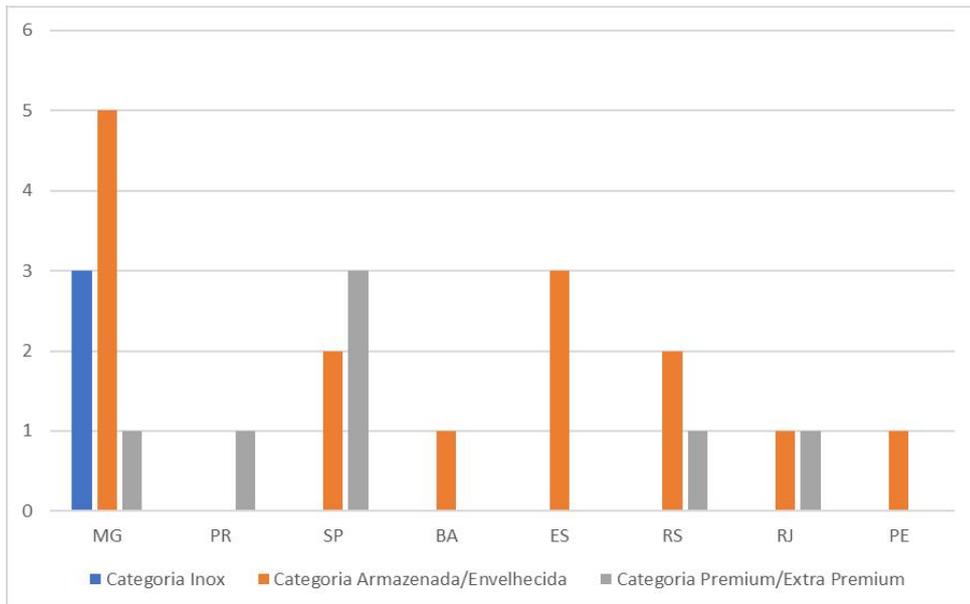
Com base no Ranking, foram escolhidas 25 aguardentes/cachaças para se analisar, sendo 3 da categoria de inox, 15 da armazenada/envelhecidas e 7 da premium/extra premium. As amostras advêm de 8 estados brasileiros, onde o estado de Minas Gerais apresentou um maior número de amostras na categoria inox (3 amostras) e armazenada/envelhecida (5 amostras). O estado de São Paulo apresentou o maior número de amostras da categoria premium/extra premium (3 amostras). Das 25 amostras analisadas, 3 amostras eram aguardente de cana e 22 eram cachaças.

GRÁFICO 7 - ESTADOS DE ORIGEM DAS AGUARDENTES/CACHAÇAS ANALISADAS



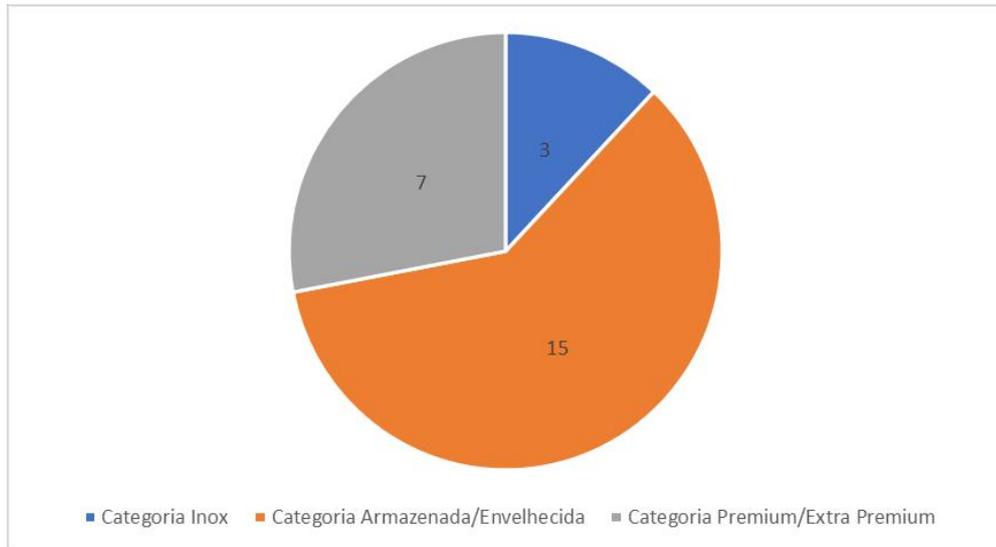
FONTE: A autora (2022).

GRÁFICO 8 - DISTRIBUIÇÃO DAS AGUARDENTES/CACHAÇAS ANALISADAS POR ESTADO E CATEGORIA



FONTE: A autora (2022).

GRÁFICO 9 - QUANTIDADE DE AGUARDENTES/CACHAÇAS ANALISADAS POR CATEGORIA

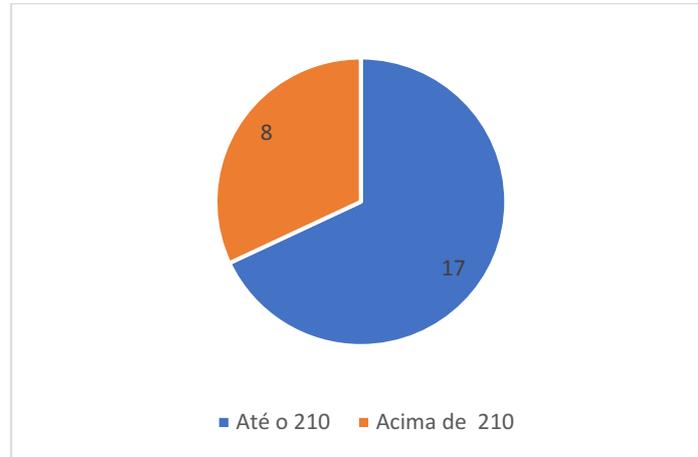


FONTE: A autora (2022).

Na análise de quantificação de CE, das 25 amostras analisadas, 68% (17 amostras) estavam dentro do limite máximo exigido pela legislação, sendo assim aguardentes/cachaças seguras para o consumo humano, em relação ao carbamato de etila.

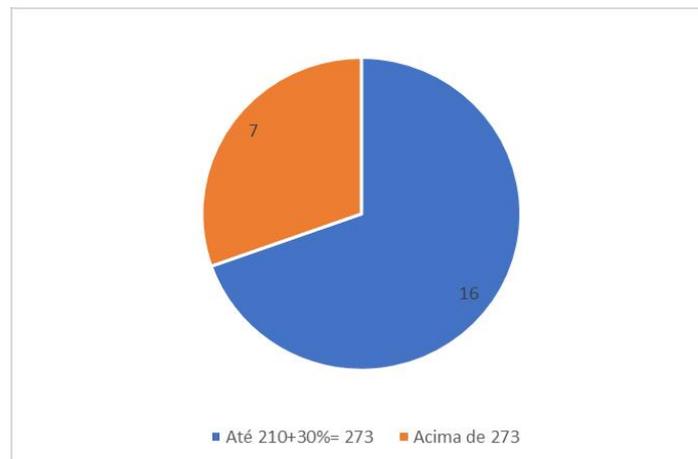
A IN nº 28, de 08 de agosto de 2014, determina o limite máximo de 210 $\mu\text{g L}^{-1}$ de CE sendo possível considerar um valor alternativo, em consideração ao erro analítico, assim atribui-se um coeficiente de variação de 30% em relação a 210 $\mu\text{g L}^{-1}$, adquirindo assim uma nova concentração de 273 $\mu\text{g L}^{-1}$. Entendendo, esta margem de erro analítico, o número de amostras que estão dentro deste valor aumenta para 18 amostras, elevando a porcentagem para 72% de amostras dentro do limite exigido.

GRÁFICO 10 - QUANTIFICAÇÃO DE AGUARDENTES/CACHAÇAS ANALISADE QUE APRESENTARAM VALORES DENTRO E FORA DA LEGISLAÇÃO



FONTE: A autora (2022).

GRÁFICO 11 - QUANTIFICAÇÃO DE AGUARDENTES/CACHAÇAS ANALISADE QUE APRESENTARAM VALORES DENTRO E FORA DA LEGISLAÇÃO, CONSIDERANDO MARGEM DE ERRO



FONTE: A autora (2022).

Na tabela 1, em relação as amostras, é possível observar as concentrações obtidas, o valor de venda, a categoria, o estado a qual foi produzido, se é aguardente ou cachaça e a sua coloração.

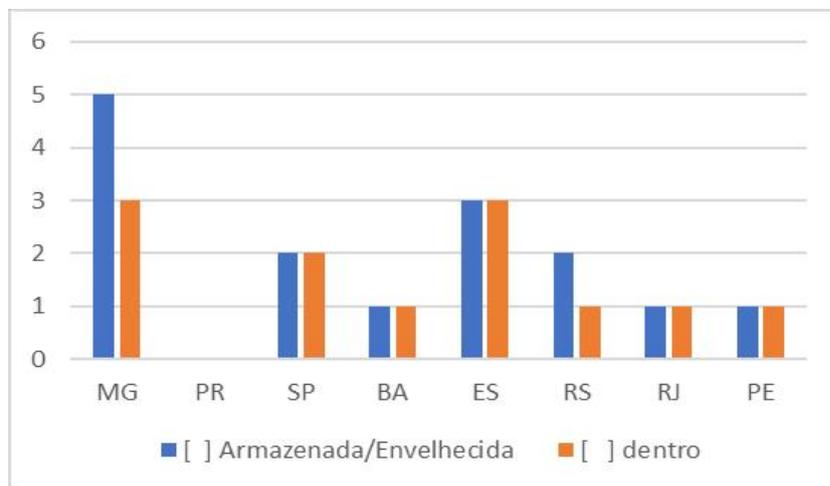
TABELA 1 – RELAÇÃO DAS AMOSTRAS ANALISADAS

Amostra	Concentração de CE ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Valor em 1L	Categoria	UF	Gradação alcoólica (%)	Cachaça ou aguardente	Coloração
1	210	R\$ 816,67	Armazenada/Envelhecida	MG	44,8	Aguardente	Amarela
2	558	R\$ 331,67	Armazenada/Envelhecida	MG	44	Aguardente	Amarela
3	59	R\$ 113,43	Armazenada/Envelhecida	MG	48	Aguardente	Amarela
4	286	R\$ 112,86	Inox	MG	43	Cachaça	Branca
5	169	R\$ 685,71	Premium/Extra Premium	PR	40	Cachaça	Amarela
6	68	R\$ 124,29	Armazenada/Envelhecida	RJ	44	Cachaça	Branca
7	373	R\$ 240,00	Armazenada/Envelhecida	MG	40	Cachaça	Amarela
8	142	R\$ 240,00	Premium/Extra Premium	MG	40	Cachaça	Amarela
9	95	R\$ 116,67	Armazenada/Envelhecida	SP	42	Cachaça	Branca
10	72	R\$ 231,67	Premium/Extra Premium	SP	42	Cachaça	Amarela
11	115	R\$ 266,67	Armazenada/Envelhecida	MG	43	Cachaça	Amarela
12	353	R\$ 657,14	Premium/Extra Premium	RJ	43	Cachaça	Amarela
13	22	R\$ 71,11	Premium/Extra Premium	SP	41	Cachaça	Branca
14	49	R\$ 155,71	Armazenada/Envelhecida	BA	42	Cachaça	Amarela
15	14	R\$ 198,67	Armazenada/Envelhecida	ES	40	Cachaça	Branca
16	28	R\$ 141,43	Armazenada/Envelhecida	ES	40	Cachaça	Amarela
17	9	R\$ 162,67	Armazenada/Envelhecida	ES	42	Cachaça	Branca
18	89	R\$ 223,33	Armazenada/Envelhecida	PE	40	Cachaça	Branca
19	360	R\$ 657,14	Premium/Extra Premium	SP	40	Cachaça	Amarela
20	14	R\$ 328,00	Armazenada/Envelhecida	SP	40	Cachaça	Amarela
21	103	R\$ 114,93	Inox	MG	47	Cachaça	Branca
22	23	R\$ 97,14	Inox	MG	42	Cachaça	Branca
23	324	R\$ 420,00	Premium/Extra Premium	RS	38	Cachaça	Amarela
24	195	R\$ 176,00	Armazenada/Envelhecida	RS	38	Cachaça	Amarela
25	409	R\$ 172,00	Armazenada/Envelhecida	RS	38	Cachaça	Amarela

Considerando a porcentagem de amostras dentro do limite real, por categoria, as armazenadas/envelhecidas foram as que apresentaram o melhor resultado, de 80%. As outras categorias apresentaram um percentual de 66% e 57%, sendo a inox e a premium/extra premium, respectivamente.

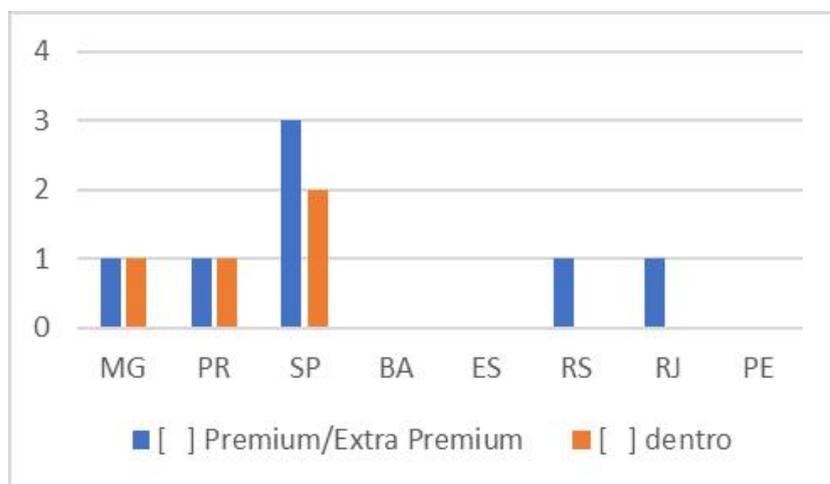
No gráfico 12, é apresentada a quantidade total de amostras por estado e quantidade de amostras que estão dentro e fora do limite máximo exigido pela legislação, sendo possível observar que todos os estados possuem números de amostras significativos, dentro dos limites máximos exigidos.

GRÁFICO 12 - AGUARDENTES/CACHAÇAS ARMAZENADAS/ENVELHECIDAS ANALISADAS, SEPARADAS POR ESTADO



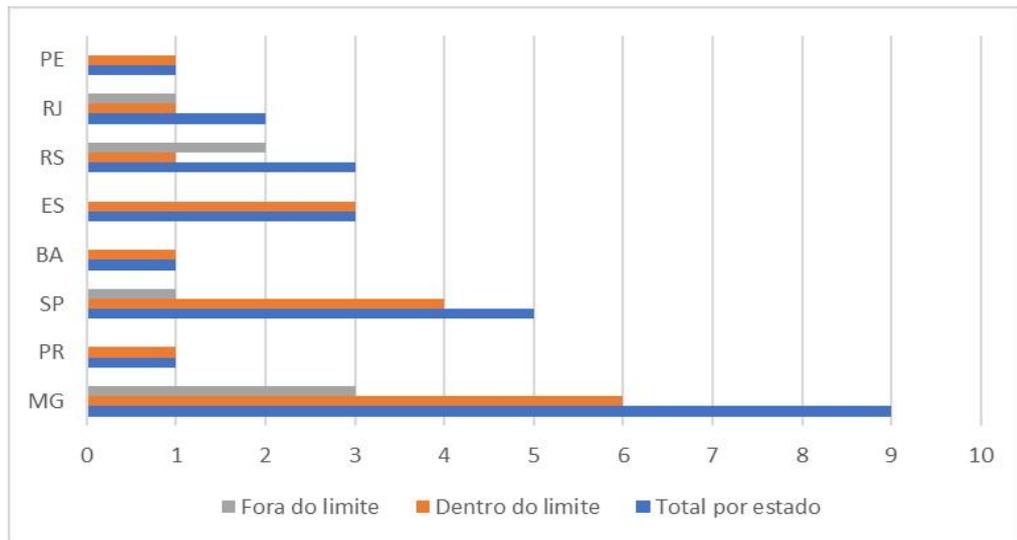
FONTE: A autora (2022).

GRÁFICO 13 - AGUARDENTES/CACHAÇAS PREMIUM/EXTRA PREMIUM ANALISADAS, SEPARADAS POR ESTADO



FONTE: A autora (2022).

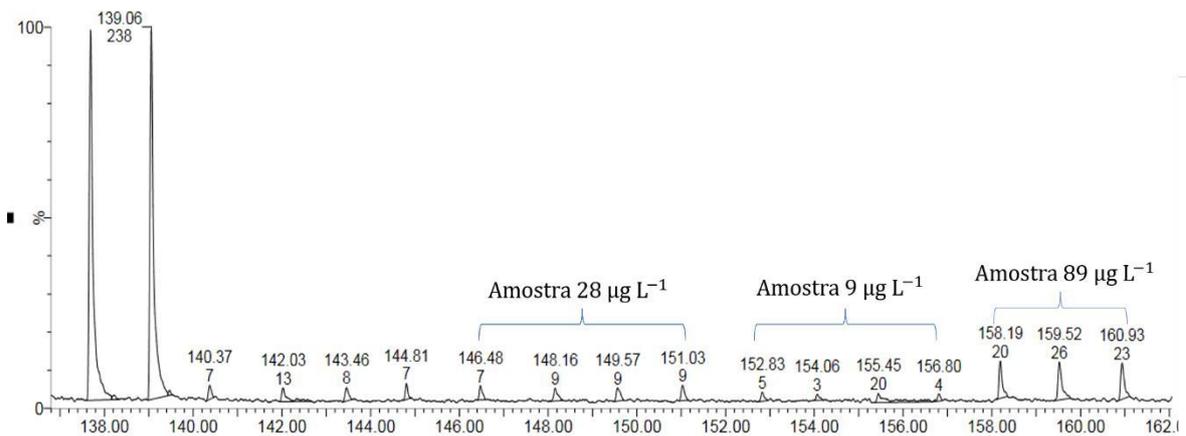
GRÁFICO 14 - AGUARDENTES/CACHAÇAS ANALISADAS QUE ESTÃO DENTRO E FORA DO LIMITE DA LEGISLAÇÃO, SEPARADAS POR ESTADOS



FONTE: A autora (2022).

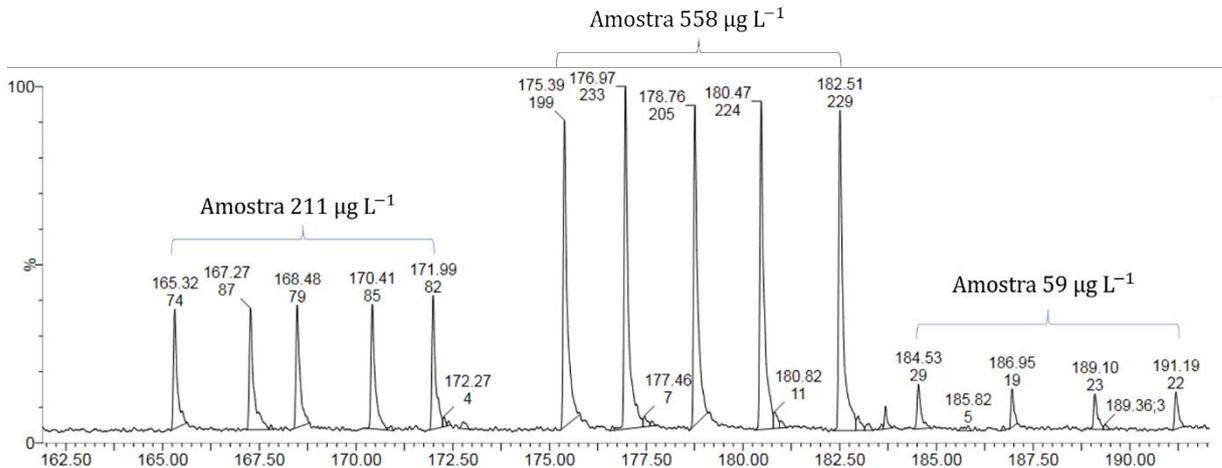
As amostras que apresentaram as menores concentração de CE, demonstraram valores de 9, 14, 28 $\mu\text{g L}^{-1}$, como demonstra o gráfico 16. E as que apresentaram as maiores concentrações, demonstraram valores de 558 e 409 $\mu\text{g L}^{-1}$, como no gráfico 17.

GRÁFICO 15 - CURVAS DE BAIXAS CONCENTRAÇÕES DE CARBAMATO DE ETILA



FONTE: A autora (2022).

GRÁFICO 16 - CURVAS DE ALTAS CONCENTRAÇÕES DE CARBAMATO DE ETILA



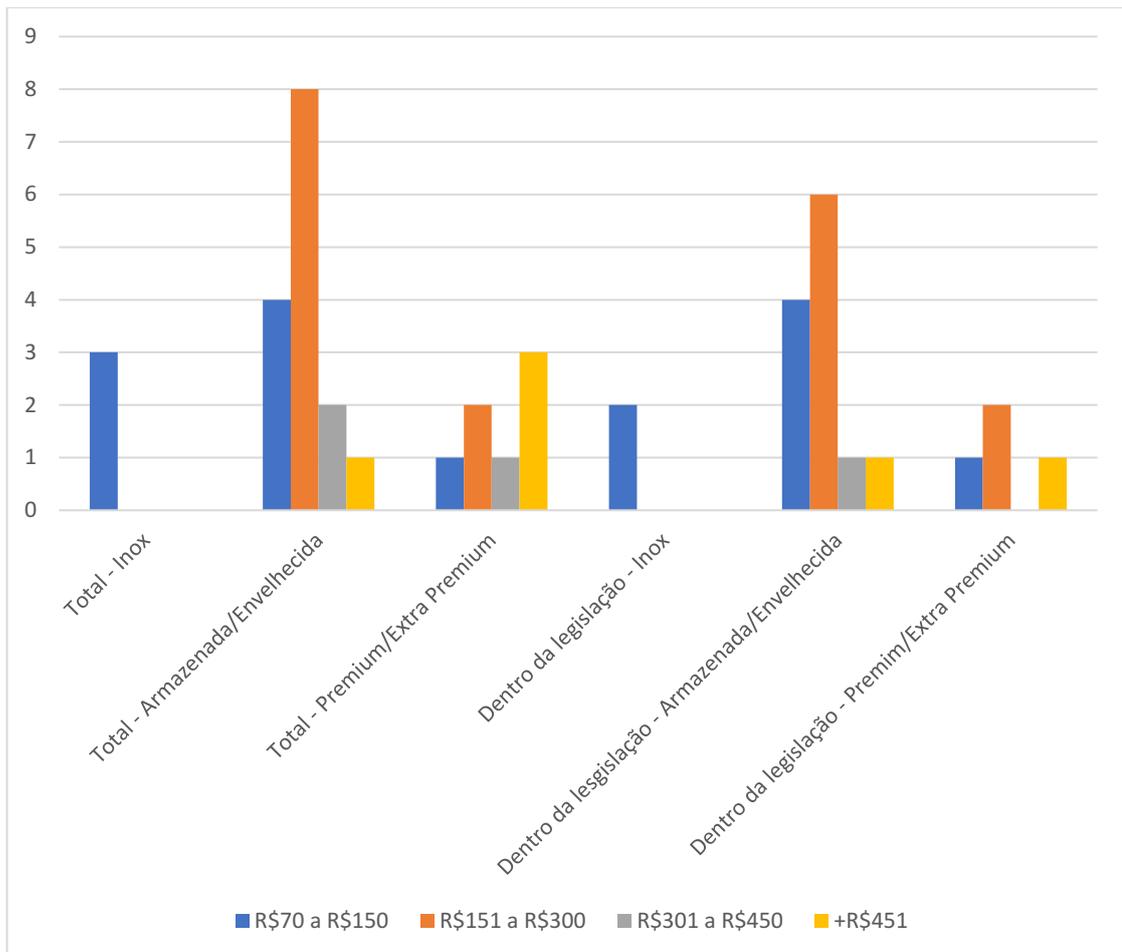
FONTE: A autora (2022).

Das 25 amostras, 9 possuíam coloração branca e 16 amareladas. Considerando Nóbrega et al. (2009) e Nóbrega et al. (2011), onde afirmam a diferença de concentração de CE entre produtos de coloração amarelada e esbranquiçadas/transparentes, é possível confirmar que 89% das aguardentes/cachaças de coloração esbranquiçada/transparentes estão dentro do limite exigido pela legislação. Já as aguardentes/cachaças de coloração amareladas, apresentaram um percentual de 56% das amostras, que estão dentro do limite da legislação. Podendo entender que as aguardentes/cachaças amareladas tem uma maior possibilidade de apresentarem altas concentrações de CE quando comparadas com as esbranquiçadas/transparentes, mesmo não possuindo estudos que comprovem o principal motivo deste fato. É possível associar que a diferença de concentração de CE, considerando a coloração, está diretamente ligada ao armazenamento em barris de madeira, os quais muitas vezes não são devidamente higienizados quando reutilizados, ocasionando assim uma maior interação do etanol com o cianeto, produzido na aguardente/cachaça e presente nos barris mal higienizados.

O valor de mercado das aguardentes/cachaças analisadas, variam em torno de R\$ 70,00 a R\$820,00 o litro. Por serem produtos de alto valor agregado, associa-se que possuem um alto nível de qualidade e segurança ao se consumir, condição esta que está ausente em 7 amostras com altos níveis de concentração de CE. Estas cachaças apresentam um intervalo de valores de venda de R\$112 a R\$657, não sendo produtos baratos e confiáveis ao consumidor.

As cachaças que apresentam um valor de venda de até R\$150,00 e que estão dentro do limite exigido pela legislação (8 amostras), possuem baixos níveis de CE, sendo que a concentração mais alta deste grupo é de 102 $\mu\text{g L}^{-1}$.

GRÁFICO 17 - RELAÇÃO DAS AMOSTRAS CATEGORIZADAS COM O VALOR DE COMERCIALIZAÇÃO, AMOSTRAS TOTAIS E AS AMOSTRAS QUE ESTÃO DENTRO DO LIMITE DA LEGISLAÇÃO



FONTE: A autora (2022).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho tem como a principal preocupação a saúde dos consumidores de aguardentes de cana e de cachaça, onde o seu consumo moderado é aceitável, mas o seu exagero pode trazer malefícios a saúde. Assim ao quantificar o carbamato de etila das aguardentes/cachaças premiadas, foi possível concluir que o valor do produto, muitas vezes, não está ligado a sua qualidade, onde 50% dos produtos vendidos por mais de R\$450,00 não estão dentro dos padrões exigidos para venda e consumo.

O mais recomendado seria o aumento da fiscalização dos produtos de prateleira, fornecendo ao consumidor produtos de maior qualidade e segurança ao consumo. E os comitês de premiações, atribuir mais critérios em relação de qualidade do produto, considerando não apenas o sensorial, mas também os critérios exigidos pela legislação.

É possível considerar também que nem sempre um produto premiado ou de alto valor de comercialização, é ou está adequado para o consumo.

REFERÊNCIAS

10 bebidas alcoól. populares na história. Disponível em:

<https://historiadigital.org/curiosidades/10-bebidas-alcoolicas-populares-na-historia/>.

Acesso em: 23 jan. 2022.

AGRO, C. **IBGE - Censo Agro 2017**. Disponível em:

<https://censos.ibge.gov.br/agro/2017/2012-agencia-de-noticias/noticias/29472-impulsionado-pelas-mulheres-consumo-de-alcool-cresce-entre-brasileiros-em-2019.html>. Acesso em: 27 jan. 2022.

ALCARDE, A. R.; DE SOUZA, L. M.; BORTOLETTO, A. M. **Cinética do carbamato de etila na dupla destilação da aguardente de cana-de-açúcar**. Journal of the Institute of Brewing, v. 118, n. 1, p. 27–31, mai. 2012.

ALCARDE, A. R.; SOUZA, L. M.; BORTOLETTO, A. M. **Cinética do carbamato de etila na dupla destilação da cachaça. Parte 2: influência do tipo de alambique**. Journal of the Institute of Brewing, v. 118, n. 4, p. 352–355, jan. 2013.

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

ANJOS, J. P. DOS; CARDOSO, M. DAS G.; SACZK, A. A.; et al. **Identificação do carbamato de etila durante o armazenamento da cachaça em tonel de carvalho (quercus sp) e recipiente de vidro**. Química Nova, v. 34, n. 5, p. 874–878, 2011.

BAFFA, J. **Mecanismos de formação do carbamato de etila durante a produção e estocagem de aguardente de cana-de-açúcar**, 2011. Trabalho de Conclusão de curso, Universidade Federal de Viçosa.

BEBIDAS e suas classificações | pet engali. Disponível em:

<https://pet.agro.ufg.br/n/129817-bebidas-e-suas-classificacoes>. Acesso em: 27 jan. 2022.

BELAND, Frederick A. et al. **Efeito do etanol na tumorigenicidade do uretano (etil carbamato) em camundongos B6C3F1**. Toxicologia alimentar e química, v. 43, n. 1, pág. 1-19, 2005.

BORBA, G.; RUNGUE, R.P.; RESENDE, A.M.; OLIVEIRA, F.C. **Redução de carbamato de etila em cachaça de alambique com o uso de leveduras selecionadas no processo fermentativo**. 53º Congresso Brasileiro de Química. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2013/trabalhos/13/3030-14486.html>. Acesso em: 23 fev. 2022.

BRASIL. **Instrução Normativa nº 13 de 29 de junho de 2005**. Ministério de Estado da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/instrucao-normativa-no-13-de-29-de-junho-de-2005.pdf>. Acesso em: 01 fev. 2022.

BRASIL. **Instrução Normativa nº 28 de 08 de agosto de 2014**. Ministério de Estado da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/instrucao-normativa-no-28-de-8-de-agosto-de-2014.pdf>. Acesso em: 01 fev. 2022.

BRUNO, Sergio N. F. **Sistema para a redução dos resíduos de carbamato de etila em cachaça, aguardente de cana e outras bebidas alcoólicas destiladas**. Depositante: Sergio Nicolau Freire Bruno. PI 0307861-2 A2. Depósito: 09 dez. 2003. Publicação: 30 ago. 2005.

BUENO, R.; TONIN, A.; POLISELI, C.; et al. **Dois anos de monitoramento de carbamato de etila em aguardente de cana de destilarias brasileiras**. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2020.

OLIVEIRA, P. **CERVEJA e refrigerantes são bebidas mais consumidas por brasileiros - Mundo do Marketing**. 2015. Disponível em: <https://www.mundodomarketing.com.br/ultimas-noticias/33101/cerveja-e-refrigerantes-sao-bebidas-mais-consumidas-por-brasileiros.html#:~:text=O%20Brasil%20%C3%A9%20conhecido%20mundialmente,uma%20pesquisa%20realizada%20pelo%20MeSeems>. Acesso em: 27 jan. 2022.

CISA. **História do Álcool**. Disponível em: <https://cisa.org.br/index.php/pesquisa/artigos-cientificos/artigo/item/60-historia-do-alcool>. Acesso em: 12 dez. 2021.

CISA. **Pesquisa Nacional de Saúde (PNS) 2019: consumo de álcool**. Disponível em: <https://cisa.org.br/index.php/pesquisa/dados-oficiais/artigo/item/269-pns-2019>. Acesso em: 12 dez. 2021.

CONHEÇA os 5 destilados mais consumidos no Brasil. Disponível em: <https://conteudo.bblend.com.br/conheca-os-5-destilados-mais-consumidos-no-brasil/>. Acesso em: 23 jan. 2022.

FGV. **A indústria da cachaça no Brasil e suas interações com o comércio internacional**. Anufood Brazil. Ebook. Disponível em: https://gvagro.fgv.br/sites/gvagro.fgv.br/files/u115/cachaca_anufood_PT_0.pdf. Acesso em: 23 fev. 2022.

GALINARO, C. A.; FRANCO, D. W. **Formação de carbamato de etila em aguardentes recém-destiladas: proposta para seu controle**. Química Nova, v. 34, n. 6, p. 996–1000, 2011.

GIGLIOTTI, A. **A pandemia de bebida alcoólica**. Disponível em: <https://vejario.abril.com.br/coluna/manual-de-sobrevivencia-no-seculo-21/pandemia-bebida-alcoolica/>. Acesso em: 22 dez. 2021.

GUERAIN, J.; LEBLOND, N. **Formation du carbamate d'éthyle et élimination de l'acide cyanhydrique des eaux-de-vie de fruits à noyaux.** Elaboration et Connaissance des Spiriteux, p. 330-338, 1992.

HISTÓRIA da Cachaça. Disponível em: <https://www.mapadacachaca.com.br/artigos/historia-da-cachaca/>. Acesso em: 27 ago. 2022.

IBRAC. **História da Cachaça.** Disponível em: <https://ibrac.net/cachaca/1/historia-da-cachaca>. Acesso em: 27 jan. 2022.

IBRAC. **Mercado Interno.** Disponível em: <https://ibrac.net/servicos/mercado-interno>. Acesso em: 28 jan. 2022.

INCA. **Diretrizes para a vigilância do câncer relacionado ao trabalho.** Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/diretrizes_vigilancia_cancer_relacionado_2ed.pdf. Acesso em: 03 mar. 2022.

JANONE, L. **Consumo de bebidas alcoólicas aumenta durante a pandemia, diz levantamento.** Disponível em: <https://www.cnnbrasil.com.br/saude/mais-da-metade-dos-brasileiros-acima-de-18-anos-consome-bebidas-alcoolicas/>. Acesso em: 20 jul. 2022.

KOBASHI, Kyoichi; TAKEBE, Sachiko; SAKAI, Tatsuo. **Remoção de uréia de bebidas alcoólicas com uma urease ácida.** Journal of Applied Toxicology , v. 8, n. 1, pág. 73-74, 1988.

LIMA, Urgel et al. **Influência da destilação rápida e lenta no teor de carbamato de etila e no coeficiente de componentes não alcoólicos em cachaças brasileiras.** Revista do Instituto de Cerveja, v. 118, n. 3, pág. 305-308, 2012.

MOSNA, R. **Pinga, mé, branquinha... Quais nomes a cachaça recebe pelo Brasil?** Disponível em: <https://www.uol.com.br/nossa/cozinha/noticias/redacao/2014/02/21/pinga-me-branquinha-quais-nomes-a-cachaca-recebe-pelo-brasil.htm#:~:text=Marvada%2C%20c%3%A1tia%2C%20cajibrina%2C%20pinga,pelas%20cinco%20reji%3%B5es%20do%20Brasil>. Acesso em: 8 jun. 2022.

NÓBREGA, I. C. C.; PEREIRA, J. A. P.; PAIVA, J. E.; LACHENMEIER, D. W. **Carbamato de etila na cachaça: pesquisa ampliada confirma abordagens simples de mitigação na destilação de alambique.** Food Chemistry, v. 127, n. 3, p. 1243–1247, 2011.

NÓBREGA, I. C. C.; PEREIRA, J. A. P.; PAIVA, J. E.; LACHENMEIER, D. W. **Carbamato de etila em cachaças de alambique: influência da destilação e das condições de armazenamento.** Food Chemistry, v. 117, n. 4, p. 693–697, 2009.

PIEPER, HJ et al. **Redução da concentração de carbamato de etila na fabricação de Kirsch (aguardente de cereja).** Kleinbrennerei, v. 44, p. 125-130, 1992.

RANKING Cúpula da Cachaça. Disponível em: <https://www.cupuladacachaca.com.br/ranking-cupula-da-cachaca/>. Acesso em: 21 nov. 2021.

REDAÇÃO HYPENESS. **IBGE libera ranking de cidades com o maior consumo de bebidas alcóolicas.** Disponível em: <https://www.hypeness.com.br/2020/11/ibge-libera-ranking-de-cidades-com-o-maior-consumo-de-bebidas-alcoolicas/>. Acesso em: 22 dez. 2021.

RESULTADO oficial do IV Ranking Cúpula da Cachaça. Disponível em: <https://www.cupuladacachaca.com.br/resultado-oficial-do-iv-ranking-cupula-da-cachaca/>. Acesso em: 21 nov. 2021.

RIBEIRO, MA, TONIN, APP, POLISELI, CB *et al.* **Determinação de Carbamato de Etila em Aguardente de Cana de Açúcar por Injeção Direta por Ionização por Eletropulverização por Espectrometria de Massa em Tandem Usando Aditivos Spiking de Ácido 18-Crown-6/Trifluoroacético.** *Food Analytical Methods*, v. 12, n. 1, p. 69–75, 2018.

SAKAI, ROGÉRIO HARUO. **Agência Embrapa de Informação Tecnológica - Cachaça. Embrapa.br, 2022.** Disponível em: <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/cana/pos-producao/cachaca#:~:text=Consumo%20e%20produ%C3%A7%C3%A3o&text=Segundo%20o%20Programa%20Brasileiro%20de,25%25%2C%20da%20forma%20artesanal>. Acesso em: 25 fev. 2022.

SCHEHL, Beatus *et al.* **Efeito do teor de caroço na qualidade de aguardentes de ameixa e cereja produzidas a partir de fermentações de mosto com cepas de levedura comerciais e de laboratório.** *Revista de química agrícola e alimentar*, v. 53, n. 21, pág. 8230-8238, 2005.

SCHEHL, Beatus *et al.* **Contribuição da cepa de levedura fermentadora para a geração de etil carbamato em aguardentes de frutas com caroço.** *Microbiologia aplicada e biotecnologia*, v. 74, n. 4, pág. 843-850, 2007.

TABATA MARTINS. **Bebidas destiladas brasileiras fazem parte de um mercado marcado pelo preconceito - Rede Food Service.** Disponível em: <https://redefoodservice.com.br/2021/05/bebidas-destiladas-brasileiras-fazem-parte-de-um-mercado-marcado-pelo-preconceito/>. Acesso em: 12 dez. 2021.

TONIN, A.; POLISELI, C.; SINOSAKI, N.; *et al.* **Determinação de carbamato de etila em aguardente de cana-de-açúcar comercial por ESI-MS/MS usando aditivos modificados QuEChERS e 18-Crown-6/ácido trifluoroacético.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2022

YANG, Lu-qiang; WANG, Song-hua; TIAN, Ya-ping. **Purificação, propriedades e aplicação de uma nova urease ácida de Enterobacter sp.** *Bioquímica aplicada e biotecnologia*, v. 160, n. 2, pág. 303-313, 2010.

ZACARONI, L. M.; CARDOSO, M. DAS G.; SACZK, A. A.; et al. **Caracterização e quantificação de contaminantes em aguardentes de cana**. Química Nova, v. 34, n. 2, p. 320–324, 2011.

ZHAO, Xinrui et al. **Progresso na prevenção do acúmulo de carbamato de etila em bebidas alcoólicas**. Tendências em ciência e tecnologia de alimentos, v. 32, n. 2, pág. 97-107, 2013.