CARBAMATO DE ETILA EM CACHAÇAS DE ALAMBIQUE

Luciana de Freitas Tessarolo[1], Núria Angelo Gonçalves[2], Marcos Roberto Teixeira Halasz[3].

1. Mestranda em Meteorologia do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (lutessarolo@hotmail.com), São José dos Campos – Brasil.
2. Mestranda em Desenvolvimento de Processos Químicos da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (nuria_angelo@hotmail.com), Campinas – Brasil.
3. Professor Doutor da Faculdade de Aracruz (halasz@fsjb.edu.br), Aracruz – Brasil.

RESUMO

Este trabalho aborda modificações no processo de produção de cachaça artesanal, a fim de se obter um produto final que se adéque às exigências legais em relação ao carbamato de etila. Neste, é apresentado o processo tradicional, composto por etapas principais, para algumas das quais foi realizado um estudo técnico que contempla balanço de massa. Estudos mostraram que a inserção de uma nova etapa, a redestilação, pode ser o mecanismo mais adequado para a produção de uma cachaça de alambique que atenda os teores desse composto previsto pela Instrução Normativa N° 13/2005. Dessa forma, foram realizados testes experimentais para verificar a eficiência dessa nova etapa.

PALAVRAS-CHAVE: Carbamato de etila, Produção de Cachaça, Redestilação.

ETHYL CARBAMATE IN ALEMBIC CACHAÇAS

ABSTRACT

This work focuses changes in the process of producing artisan cachaça in order to obtain a final product that fits the legal requirements in relation to ethyl carbamate. In this, the traditional process is presented, composed by main steps, for some of which was carried out a technical study that includes mass balance. Studies have shown that the insertion of a new stage, the redistillation, can be the most appropriate mechanism for the production of alembic cachaça that attends the contents of this compound in accordance with Brazilian Federal Law, Normative Instruction from Ministry of Agriculture, number 13/2005. Therefore, experimental tests were performed to verify the efficiency of this new stage.

KEYWORDS: Ethyl Carbamate, Cachaça, Redistillation.

1. INTRODUÇÃO

Denominações populares, como pinga e caninha, são usadas para designar uma bebida alcoólica tipicamente brasileira obtida através da fermentação da garapa da cana-de-açúcar e sua posterior destilação. Segundo a Instrução Normativa N° 13

de 29 de junho de 2005 (BRASIL, 2005), cachaça é a denominação típica da aguardente de cana produzida no Brasil com graduação alcoólica de 38% a 48% em volume, a 20°C, sendo obtida pela destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar.

O mercado interno de bebidas alcoólicas é representado basicamente por bebidas destiladas, como cachaça e uísque, e fermentadas, como cerveja e vinho. Atualmente, essa aguardente de cana ocupa a primeira posição no mercado nacional de bebidas destiladas e corresponde à segunda bebida alcoólica mais consumida no Brasil, perdendo o primeiro lugar para a cerveja. Essa liderança torna a produção de cachaça uma importante agroindústria nacional, da qual se estima uma produção de 1,4 bilhões L/ano (SEBRAE, 2008). Em 2007, foram exportados cerca de 9 milhões de litros, tendo como destino países como Estados Unidos, Alemanha e França (IBRAC, 2008).

O processo de produção da cachaça envolve várias etapas importantes, como moagem, filtração, sedimentação, fermentação, destilação, envelhecimento, envase e rotulagem, onde, em cada uma delas, há pontos críticos que podem ser decisivos para resultar em um produto de melhores qualidades intrínsecas e percebidas.

Segundo o IBRAC (2008), atualmente, menos de 1% do volume de cachaça produzido no Brasil é exportado, cuja base é formada, em geral, por médias e grandes empresas que exportam para mais de 60 países. A carência de ações no sentido de desenvolver a cadeia produtiva e promover a qualidade desse produto traz dificuldade de adequação aos padrões de conformidade exigidos tanto pelo mercado interno, quanto pelo mercado externo. Dentre as inúmeras exigências relacionadas à qualidade das bebidas destiladas, um aspecto importante está ligado à concentração de um éster denominado carbamato de etila.

O carbamato de etila, também conhecido como uretana ou etiluretana, é um composto gerado no processo de produção da cachaça e apresenta um relevante potencial carcinogênico, sendo seu teor máximo (150µg/L) determinado por legislação nacional. A fim de atingir as normas estabelecidas pelos Órgãos de Fiscalização, o desenvolvimento de metodologias para a determinação desse composto e de mecanismos passíveis de minimizar seus teores nas cachaças de alambique é um fator de suma importância, já que, além de poder atuar como barreira para exportações, também constitui uma questão de saúde pública.

2. METODOLOGIA

O trabalho focará uma unidade de produção de aguardente de cana-de-açúcar artesanal, cujo processo abrange operações físicas e processos biológicos.

A fim de adequar o produtor de cachaça artesanal aos parâmetros de qualidade de exigência para exportação, estudaram-se métodos para diminuição do teor de carbamato de etila na aguardente com a utilização de filtros de carvão ativo e uma etapa adicional de redestilação.

No decorrer do trabalho, também serão realizados balanços materiais, com intuito de se estimar a eficiência do processo identificado como o melhor a ser utilizado.

Foram realizados experimentos no Laboratório da Faculdade de Aracruz (FAACZ) simulando uma unidade de destilação simples. Foi montado um aparato experimental, composto de manta de aquecimento, balão volumétrico com bolinhas de vidro, cabeça de destilação e condensador ligado a uma erlenmeyer para

recolhimento do destilado. Termômetros foram acoplados ao balão e à cabeça de destilação para o controle da temperatura da amostra e dos vapores, respectivamente.

Inicialmente, a amostra de cachaça não envelhecida, com teor alcoólico de 45% (v/v), foi diluída, obtendo um volume de 200mL de cachaça à 30% (v/v). Essa quantidade foi colocada sob aquecimento até atingir uma temperatura em torno de 86°C, na qual foi observado o início do recolhimento do destilado da cabeça.

Os primeiros 13mL, que correspondem ao destilado da cabeça, foram separados, possibilitando, ao final de 45 minutos, o recolhimento de 60mL de cachaça a, aproximadamente, 69% (v/v). A fração correspondente à calda (13mL finais) também foi coletada e separada. A cachaça redestilada foi novamente diluída, a fim de diminuir a graduação alcoólica para 45% (v/v), obtendo, ao final, um volume de 92mL.

Amostras de cachaça não envelhecida e de cachaça não envelhecida redestilada foram enviadas para análise em laboratório para a confirmação da eficácia do método.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de adequar o produtor de cachaça artesanal aos parâmetros de qualidade exigidos para exportação, inicialmente foram estudados métodos para a diminuição do teor desse contaminante utilizando filtros de carvão ativo e processo de redestilação.

Estudos feitos por Park *et al.* (2009) verificaram que é possível remover 47% do carbamato de etila presente em aguardentes de cana, utilizando a filtração com carvão ativo. No entanto, experimentos mostraram que cachaças de diversas regiões do país apresentaram níveis médios de uretana tanto abaixo, quanto acima do dobro do permitido por legislação. Andrade-Sobrinho *et al.* (2002) reuniram amostras provenientes das quatro regiões do país e verificaram um teor médio de 630µg/L, variando de 13 a 5700µg/L. Diante do exposto, verifica-se que a inserção de uma etapa de filtração com carvão ativo é um mecanismo que não atenderia as necessidades dos alambiques brasileiros em sua totalidade. Além disso, em seus experimentos, Park *et al.* (2009) também verificou que, após a filtração, a cachaça teve sua qualidade sensorial comprometida, devido à adsorção de compostos responsáveis pelas características olfativas e gustativas do produto, tornando-se inadequada para o consumidor.

Estudos feitos por Franco (2008) mostraram que é possível reduzir a quantidade de carbamato de etila em torno de 86% utilizando o processo de redestilação em cachaças prontas. Na redestilação, a cachaça original, com teor alcoólico entre 38 e 48% (v/v), é diluída a valores em torno de 30% (v/v) ou menores e segue para uma nova destilação em alambique de aço inox. Tendo em vista que o teor médio desse composto encontrado por Andrade-Sobrinho *et al.* (2002), referente a amostras de cachaças das quatro regiões do país, estava em torno de 630µg/L, a inserção de uma etapa de redestilação mostrou-se o mecanismo mais adequado para a obtenção de um produto que atenda os requisitos legais em relação ao carbamato de etila, por conseguir reduzir seu teor a um nível suficiente para adequar à legislação.

Analisadas as etapas da produção de cachaça e determinado o melhor método para reduzir os teores de carbamato de etila na cachaça, foram realizados balanços de massa para os principais equipamentos do processo, contemplando, de forma geral, as correntes de entrada e saída referentes à cachaça e ao carbamato de etila.

3.1. Balanço Material para Cachaça

As correntes de entrada e saída do processo para a cachaça serão determinadas, de acordo com Ribeiro (2002), em cada etapa que segue, considerando um período de safra de cinco meses.

3.1.1. MOAGEM

Sabe-se que 1000kg de cana geram 600L de caldo (RIBEIRO, 2002). Considerando a entrada de 600.000kg de cana, valor compatível com a quantidade usada pelo alambique Reserva do Gerente, a, aproximadamente, 20°C e 20°Brix, as correntes dessa etapa, segundo a Equação 1, estão listadas no Quadro 1.

Balanço material global

$$m_{cana} = m_{cal.} + m_{bagaço} \quad (1)$$

Quadro 1 – Correntes de entrada e saída da moenda.

Simbologia	Descrição	Valor	Unidade
m_{cana}	Massa de cana moída	600,00	t
$m_{cal.}$	Massa de caldo puro	389,88	t
$m_{bagaço}$	Massa de bagaço	210,12	t

3.1.2. PRIMEIRA DILUIÇÃO

Como o caldo sai da moenda 20°Brix, é necessário adicionar uma quantidade de água proporcional, para que seja obtido um caldo diluído com teor de sacarose que não prejudique a etapa de fermentação. O Quadro 2 mostra a quantidade de água a ser adicionada para que o caldo a 20°Brix seja diluído a 15°Brix, seguindo o balanço da Equação 2.

Balanço material global

$$m_{cal.dl.} = m_{cal.} + m_{água,1} \quad (2)$$

Quadro 2 – Correntes de entrada e saída na diluição.

Simbologia	Descrição	Valor	Unidade
$m_{cal.dl.}$	Massa de caldo diluído	509,88	t
$m_{cal.}$	Massa de caldo puro	389,88	t
$m_{água,1}$	Massa de água adicionada	120,00	t

3.1.3. FERMENTAÇÃO

O caldo diluído chega às dornas de fermentação com 15°Brix, na qual já está presente o pé-de-cuba. Nessa etapa, a sacarose presente no caldo é convertida em etanol, considerando um rendimento de 80% (RIBEIRO, 2002). Como é necessário que o vinho formado esteja isento de levedura, já que, do contrário, a perda de fermento acarretará na lentidão das próximas bateladas, sua presença no balanço foi desconsiderada. De forma simplificada, a Equação 3 expressa as correntes de entrada e saída, cujos valores estão no Quadro 3.

Balanço material global

$$m_{cal.dl.} = m_{vinho} + m_{CO_2} \quad (3)$$

Quadro 3 – Correntes de entrada e saída na fermentação.

Simbologia	Descrição	Valor	Unidade
$m_{cal.dl.}$	Massa de caldo diluído	509,88	t
m_{vinho}	Massa de vinho restante	477,78	t
m_{CO2}	Massa de gás carbônico	32,10	t

3.1.4. DESTILAÇÃO

Após a fermentação, o etanol e o vinho restante seguem para a etapa de destilação, no final da qual se obterá a cachaça. Nesse estudo, considerou-se que as frações da cabeça, do coração e da calda apresentam, respectivamente, 10%, 80% e 10% do volume do destilado (RIBEIRO, 2002). As correntes do destilador estão descritas na Equação 4 e seus valores ilustrados no Quadro 4.

Balanço material global

$$m_{vinho} = m_{cach.,1} + m_{vinhoto,1} \quad (4)$$

Quadro 4 – Correntes de entrada e saída na destilação.

Simbologia	Descrição	Valor	Unidade
m_{vinho}	Massa de vinho restante	477,78	t
$m_{cach.,1}$	Massa de cachaça	73,73	t
$m_{vinhoto,1}$	Massa de vinhoto	404,05	t

3.1.5. SEGUNDA DILUIÇÃO

Depois de pronta, a cachaça apresenta um teor alcoólico de, em média, 42% (v/v). Para que possa passar pela etapa de redestilação, segundo Franco (2008), é necessário que haja uma diluição, a fim de diminuir o teor alcoólico para, aproximadamente, 30% (v/v). A Equação 5 mostra as correntes dessa operação, cujos valores estão no Quadro 5.

Balanço material global

$$m_{cach.dl.,1} = m_{cach.,1} + m_{água,2} \quad (5)$$

Quadro 5 – Correntes de entrada e saída na segunda diluição.

Simbologia	Descrição	Valor	Unidade

$m_{cach.dl.}$	Massa de cachaça diluída	106,14	t
$m_{cach.,1}$	Massa de cachaça	73,73	t
$m_{água,2}$	Massa de água adicionada	32,41	t

3.1.6. REDESTILAÇÃO

Após a diluição, a cachaça passa por uma nova etapa de destilação, de onde se obtêm uma fração de coração com teor de álcool em torno de 69% em volume. O balanço desse novo mecanismo está mostrado na Equação 6 e seus valores no Quadro 6.

Balanço material global

$$m_{cach.dl.,1} = m_{cach.,2} + m_{vinhoto,2} \quad (6)$$

Quadro 6 – Correntes de entrada e saída na redestilação.

Simbologia	Descrição	Valor	Unidade
$m_{cach.dil.}$	Massa de cachaça diluída	106,14	t
$m_{cach.,2}$	Massa de cachaça após a redestilação	29,42	t
$m_{vinhoto,2}$	Massa de vinhoto após a redestilação	76,72	t

3.1.7. TERCEIRA DILUIÇÃO

De acordo com Franco (2008), após a redestilação, a fração correspondente ao coração apresenta uma elevada graduação alcoólica, necessitando passar por uma nova etapa de diluição para que passe de 69% para, novamente, 42% (v/v). Para isso, tem-se o balanço representado pela Equação 7, cujos valores estão no Quadro 7.

Balanço material global

$$m_{cach.,3} = m_{cach.,2} + m_{água,3} \quad (7)$$

Quadro 7 – Correntes de entrada e saída na terceira diluição.

Simbologia	Descrição	Valor	Unidade
$m_{cach.,3}$	Massa de cachaça final	51,61	T
$m_{cach.,2}$	Massa de cachaça após a redestilação	29,42	T
$m_{água,3}$	Massa de água adicionada	22,19	T

3.2. Balanço Material para o Carbamato de Etila

Segundo Aresta *et al.* (2001), a contribuição dada pela formação do carbamato de etila na fermentação não é significativa para a quantidade final, uma vez que esse composto tem ponto de ebulição elevado, sendo quase todo removido pelo processo de destilação tradicional. Diante disso, o balanço de carbamato de etila será realizado apenas na etapa de redestilação, a fim de que se possa avaliar a quantidade removida.

3.2.1. REDESTILAÇÃO

Considerando, para o presente balanço (Equação 8), o teor médio encontrado por Andrade-Sobrinho (2002) (630µg/L) em cachaças de diversas partes do país, pôde-se determinar a quantidade de carbamato removida no processo. A porcentagem de remoção utilizada foi de 86%, com base nos experimentos de Franco (2008). Os valores das correntes estão no Quadro 8.

Balanço material global

$$m_{CE} = m_{CE,antes} - m_{CE,depois} \quad (8)$$

Quadro 8 – Correntes de entrada e saída na redestilação.

Simbologia	Descrição	Valor	Unidade
m_{CE}	Massa de carbamato de etila removida	43,89	g
$m_{CE,antes}$	Massa de carbamato de etila antes da redestilação	51,04	g
$m_{CE,depois}$	Massa de carbamato de etila após a redestilação	7,15	g
C_{CE_final}	Teor de carbamato de etila final	126,07	µg/L

Considerando a concentração média de carbamato de etila, sugerida por Andrade-Sobrinho (2002), em cachaças produzidas tradicionalmente, verifica-se que, após passar por uma etapa complementar de redestilação, o teor desse composto diminui o suficiente para a adequação do produto final às exigências legais. Observa-se que, ao final, a quantidade de uretana obtida, na teoria, foi de, aproximadamente, 126µg/L.

As amostras de cachaça não envelhecida e de cachaça não envelhecida redestilada foram analisadas através do método de cromatografia gasosa e os resultados estão apresentados nas Figuras 1 e 2.

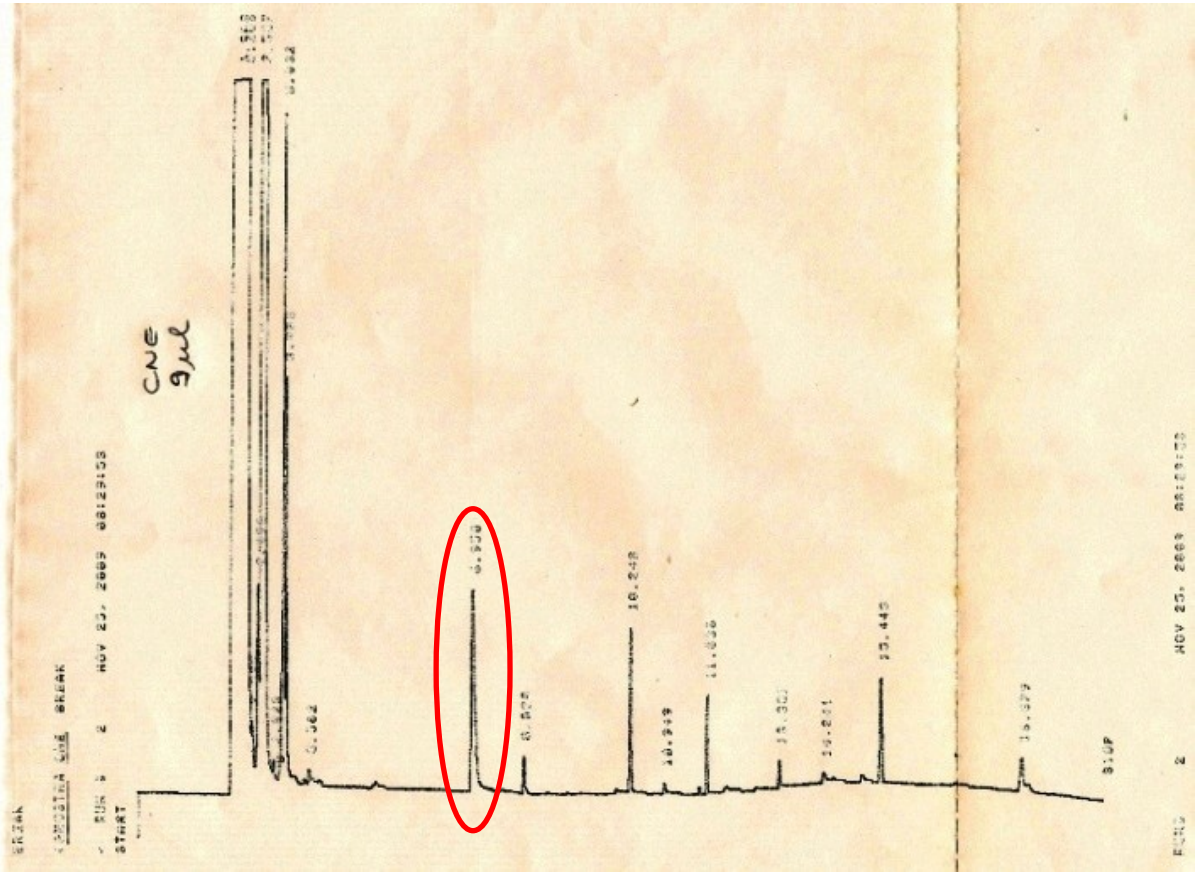

FIGURA 1 – Resultado da análise cromatográfica da cachaça não envelhecida.
Fonte: Elaborado pelos autores, 2009.

FIGURA 2 – Resultado da análise cromatográfica da cachaça não envelhecida redestilada.
Fonte: Elaborado pelos autores, 2009.

Analisando os resultados cromatográficos, pôde-se verificar que houve uma grande diminuição no pico correspondente ao carbamato de etila devido à queda da concentração desse composto na cachaça redestilada. Como esse éster apresenta um ponto de ebulição em torno de 182ºC, a inserção de uma nova etapa de destilação, com temperatura por volta de 86ºC, da cachaça pronta permite que seja obtido um produto final com baixo teor de carbamato de etila.

4. CONCLUSÃO

Com o objetivo de diminuir o teor de carbamato de etila em cachaças de alambique, foram analisados dois mecanismos, a filtração com carvão ativo e a redestilação, dos quais a redestilação da cachaça pronta mostrou-se o mais viável. Após determinar o melhor método, foram realizados balanços de massa no processo, obtendo-se, ao final, cachaça com 126µg/L de carbamato de etila.

Experimentos de redestilação de cachaça pronta foram feitos, para se verificar a eficiência de remoção de carbamato de etila desse método em produtos da região. As amostras foram enviadas para análise em laboratório, cujos resultados qualitativos mostraram que esse mecanismo é capaz de reduzir o teor desse carcinogênico no produto final. Isso pôde ser verificado através da comparação entre os resultados cromatográficos da análise da cachaça pronta e da cachaça

redestilada, na qual se verificou uma diminuição considerável no pico correspondente ao carbamato de etila no produto redestilado.

Devido à incipiência das pesquisas sobre a problemática do carbamato de etila em cachaça, é necessária a realização de estudos mais aprofundados sobre metodologias capazes de minimizar seus teores no produto final ou, até mesmo, de inibir sua formação durante o processo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE-SOBRINHO, L.G. *et al.* Carbamato de etila em bebidas alcoólicas (Cachaça, Tiquira, Uísque e Grapa). **Química Nova**, São Paulo, v.25,n. 6B, p.1074-1077, 2002. Disponível em <http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n6b/13120. pdf>. Acesso em 03 abr. 2009.

ARESTA, M.; BOSCOLO, M.; FRANCO, D. W. Cooper (II) catalysis in cyanide conversion into ethyl carbamate in spirits and relevant reactions. **J. Agric. Food Chem.,** Washngton, v. 49, n. 6, p. 2819-2824, 2001.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa N°13 de 29 de junho de 2005. Regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e para cachaça. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 30 jun. 2005. Seção 1, p. 03. Disponível em: <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegisconsulta/consultarLegislacao.do?operaca=visualizar&id=12386>. Acesso em 03 abr. 2009.

FRANCO, A. C. **Redestilação de Cachaça**. 2008. 52 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos e Nutrição) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista, Araraquara. Disponível em: <http://www.fcfar.unesp.br/posgraduacao/alimentosenutricao/Disertacao/2008/Alessandra_Franco_Completo.pdf>. Acesso em 04 ago. 2009.

IBRAC. 2008. Disponível em: <http://www.ibraccachacas.org/>. Acesso em 18 de março de 2009.

PARK, S. R. *et al.* Exposure to ethyl carbamate in alcohol-drinking and nondrinking adults and its reduction by simple charcoal filtration. **Food Control** (2009), doi:10.1016/j.foodcont.2009.02.006. Disponível em:<http://www.elsevier.com/wps/find/journaldescription.cws_home/30418/description#description>. Acesso em 26 mar. 2009.

RIBEIRO, J. C. G. M. **Fabricação artesanal da cachaça mineira.** 2. ed. Belo Horizonte: Ed. O Lutador, 2002.

SEBRAE. **Cachaça artesanal:** estudos de mercado SEBRAE/ESPM.2008. Disponível em: <http://www.biblioteca.sebrae.com.br/bds/bds.nsf/d086c43daf01071b03256ebe004897a0/b142f005a221fdb0832574dc00457c09/$FILE/NT0003905E.pdf>. Acesso em: 18 mar. 2009.