



Fundação Educacional do Município de Assis  
Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis  
Campus "José Santilli Sobrinho"

**MARCELO DAVID DA SILVA**

**OCORRÊNCIA DE CARBAMATO DE ETILA EM CACHAÇA E EM  
AGUARDENTES DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Assis  
2010

MARCELO DAVID DA SILVA

**OCORRÊNCIA DE CARBAMATO DE ETILA EM CACHAÇA E EM  
AGUARDENTES DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Trabalho de conclusão de curso de  
Curso apresentado ao Instituto  
Municipal de Ensino Superior de  
Assis, como requisito do Curso de  
Graduação

Orientador: Dr.<sup>a</sup> Mary Leiva de Faria

Área de Concentração: Química

Assis  
2010

## FICHA CATALOGRÁFICA

SILVA, Marcelo David

Ocorrência de carbamato de etila em cachaça e em aguardentes de cana de açúcar / Marcelo David da Silva. Fundação Educacional do Município de Assis - FEMA -- Assis, 2010.

44p.

Orientador: Mary Leiva de Faria.

Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis – IMESA.

1. Carbamato de etila. 2.compostos nitrogenados 3.cachaça

CDD:660

Biblioteca da FEMA

Biblioteca da FEMA

# OCORRÊNCIA DE CARBAMATO DE ETILA EM CACHAÇA E EM AGUARDENTES DE CANA-DE-AÇÚCAR

MARCELO DAVID DA SILVA

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Instituto Municipal de  
Ensino Superior de Assis, como  
requisito do Curso de Graduação,  
analisado pela seguinte comissão  
examinadora:

Orientador: Dr.<sup>a</sup> Mary Leiva de Faria

Analisador: Dr.<sup>o</sup> Idécio Nogueira da Silva

Assis  
2010

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos aqueles que acreditaram em minha capacidade, mas em especial ao meu irmão Márcio, que não está mais entre nós, mas que levo sempre em meu coração.

## AGRADECIMENTOS

A professora Mary, que soube entender as dificuldades que tive durante este trabalho de conclusão de curso e pelo constante estímulo transmitido durante o trabalho.

Aos familiares, a minha mãe e irmãos que me apoiaram. A minha tia Antonia, que me ajudou a entrar na faculdade e por último, mas não menos importante, a minha noiva Andréia, que sempre esteve ao meu lado, me apoiando e me incentivando para que eu seguisse em frente, e a todos que colaboraram direta ou indiretamente na execução deste trabalho.

O lucro do nosso estudo é  
tornarmo-nos melhores e mais  
sábios.

Michel Eyquem de Montaigne  
(1533- 1592)

## RESUMO

Produzida pela primeira vez entre 1528 e 1548, a cachaça está entre as bebidas mais consumidas no Brasil e no mundo. Diante deste mercado cada vez mais rigoroso, os produtores de cachaça vem se adequando as exigências feitas por órgãos governamentais para aumentar as exportações desta bebida destilada e obter reconhecimento internacional. Uma das exigências feitas por estes órgãos inside sobre o carbamato de etila, um composto potencialmente carcinogênico para o homem, que é formado naturalmente em bebidas destiladas como a cachaça. Como o carbamato de etila é um composto carcinogênico, os estudos relacionados a este contaminante vêm aumentando, visando conhecer as suas principais vias de formação. Neste contexto, este trabalho teve o objetivo de descrever as vias de formação do carbamato de etila, bem como os fatores que influenciam na concentração deste contaminante em cachaça e aguardente de cana-de-açúcar. Os trabalhos descritos na literatura indicaram que a formação de carbamato de etila em bebidas destiladas pode ocorrer antes, durante e após a etapa de destilação, devido à reação do etanol com compostos nitrogenados. O tempo de estocagem e o tipo de recipiente também podem influenciar na concentração do CE, sendo observado que o melhor recipiente para o armazenamento são os tonéis de madeira, por permitirem a menor passagem de luz em seu interior. Os trabalhos descritos na literatura indicaram também que para evitar a presença de carbamato de etila acima dos limites permitidos pela legislação é necessário a realização de mais estudos para esclarecer todas as possibilidades de formação deste composto. Por fim, este trabalho aborda a química envolvida na produção de cachaça, que pode ser utilizada no ensino médio através de experimentos sobre fermentação alcohólica.

**Palavras-chave:** Carbamato de etila; compostos nitrogenados; cachaça.

## ABSTRACT

First produced between 1528 and 1548, the cachaça is among the most widely consumed beverages in Brazil and worldwide. Given this market increasingly tight, producers of cachaça has been adapting the demands made by government to increase exports of distilled drink and get international recognition. One of the demands made by these organs inside of ethyl carbamate, a compound is potentially carcinogenic to humans, which is formed naturally in distilled beverage such as cachaça. As the ethyl carbamate is a carcinogenic compound, studies related to this contaminant have been increasing in order to know their main training paths. In this context, this paper aims to describe the process of formation of ethyl carbamate, as well as factors that influence the concentration of the contaminant in cachaça and sugarcane. The work described in the literature indicated that the formation of ethyl carbamate in distilled beverages, may occur before, during and after the distillation step by the reaction of ethanol with nitrogen compounds. Storage time and type of container can also influence the concentration of CE. It was observed that the Best container for storage are the wooden casks for allowing passage of smaller light inside. The work described in the literature also indicated that for avoiding the presence of ethyl carbamate above the limits allowed by law, it is necessary to conduct further studies to clarify all the possibilities of formation of this compound. Finally, this paper discusses the chemistry involved in the production of cachaça. It can be used in high school experiments on alcohol fermentation.

**Keywords:** Ethyl Carbamate; nitrogen compounds; cachaça.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Aquarela sobre papel de Jean Baptiste Debret: Engenho manual que faz caldo de cana.....	13
Figura 2	– Reações envolvidas na fermentação.....	16
Figura 3	– Dois alambiques de cobre com capacidade de 400 litros cada.....	17
Figura 4	– Reação de dissolução do azinhavre.....	18
Figura 5	– Esquema de um aparelho de destilação do tipo coluna.....	19
Figura 6	– Reações de oxidação e esterificação que ocorrem no envelhecimento da cachaça.....	21
Figura 7	– Oxidação de álcoois com formação de aldeídos e ácidos que atribuirão aroma, sabor e cor ao destilado.....	22
Figura 8	– Engarrafamento de cachaça.....	23
Figura 9	– Reação de formação do carbamato de etila.....	25
Figura 10	– Reação entre o cianeto e o álcool.....	26
Figura 11	– Esquema complexação do cianeto pelo íon $\text{Cu}^{2+}$ e formação do carbamato de etila.....	27
Figura 12	– Reação de formação de radicais livres.....	28
Figura 13	– Degradação enzimática da sacarose.....	37
Figura 14	– Reação de obtenção do etanol.....	38

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>11</b>
<b>2.</b>	<b>HISTORICO.....</b>	<b>13</b>
<b>3.</b>	<b>TIPOS DE PRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
<b>4.</b>	<b>FORMAÇÃO DO CARBAMATO DE ETILA EM BEBIDAS.....</b>	<b>24</b>
4.1	FORMAÇÃO DO CARBAMATO DE ETILA A PARTIR DE URÉIA, SEUS DERIVADOS E OUTROS .....	24
4.2	FORMAÇÃO DE CARBAMATO DE ETILA A PARTIR DO CIANETO.....	26
4.3	METODOLOGIA PARA DETECÇÃO DE CARBAMATO DE ETILA EM BEBIDAS.....	28
<b>5.</b>	<b>FATORES QUE INFLUENCIAM NA CONCENTRAÇÃO DE CARBAMATO DE ETILA.....</b>	<b>30</b>
5.1	INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM.....	30
5.2	INFLUÊNCIA DO SISTEMA DE DESTILAÇÃO.....	32
<b>6.</b>	<b>OUTROS CONTAMINANTES.....</b>	<b>35</b>
<b>7.</b>	<b>CACHAÇA: UM TEMA PARA O ENSINO DE FERMENTAÇÃO.....</b>	<b>36</b>
<b>8.</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>40</b>
	<b>REFERÊNCIAS :.....</b>	<b>41</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Proveniente da fermentação do caldo da cana-de-açúcar, a cachaça vem aumentando o seu número de apreciadores ao longo dos anos e a prova disto é o fato desta bebida ser a segunda bebida mais consumida no Brasil e a terceira mais consumida no mundo (SOUZA et al. 2009; BARCELOS et al. 2007). A produção de cachaça vem se destacando e conquistando o mercado em decorrência do empenho do setor produtivo, da sua qualidade e do empreendedorismo dos produtores (SORATTO; VARVAKIS; HORT, 2007).

A cachaça pode ser produzida de um modo artesanal ou através de um processo industrial. No método artesanal, realizado por pequenos produtores e na maioria das vezes com mão-de-obra familiar, são utilizados alambiques de cobre, os quais conferem qualidade à bebida, uma vez que o cobre atua como catalisador de reações importantes que ocorrem durante a destilação. Já cachaça produzida pelo método industrial é obtida utilizando-se colunas ou torres de destilação de aço inox (DÓREA et al., 2008).

Segundo Dórea et al. (2008), de acordo com a Instrução Normativa nº 13, de 30/06/2005, “aguardente é a bebida com graduação de 38% 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 adicionado açúcares até 6g.L<sup>-1</sup>. De acordo com o mesmo autor “cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38% a 48% v/v a 20 °C, e com características sensoriais peculiares”.

O carbamato de etila ou uretana, um composto potencialmente carcinogênico para o homem (LABANCA, 2008), forma-se naturalmente em alimentos como pão, iogurte,

vinho, cerveja, saquê e também em bebidas destiladas como a cachaça (ANDRADE-SOBRINHO et al., 2002; BAFFA JÚNIOR et al,2007).

Existem várias vias de formação do carbamato de etila em bebidas destiladas, sendo que a principal consiste na reação entre o etanol e compostos nitrogenados, tais como uréia, fosfato de carbamila, cianeto e aminoácidos (BAFFA JÚNIOR, 2007).

Em 1985, o Canadá, através da “Health and Welfare Department”, estabeleceu limites para a concentração de carbamato de etila em bebidas alcoólicas, sendo 0,030 mg.L<sup>-1</sup> para vinhos; 0,100 mg.L<sup>-1</sup> para vinhos fortificados; 0,150 mg.L<sup>-1</sup> para bebidas destiladas e 0,400 mg.L<sup>-1</sup> para destilados de frutas e licores (ANDADRE-SOBRINHO, 2002).

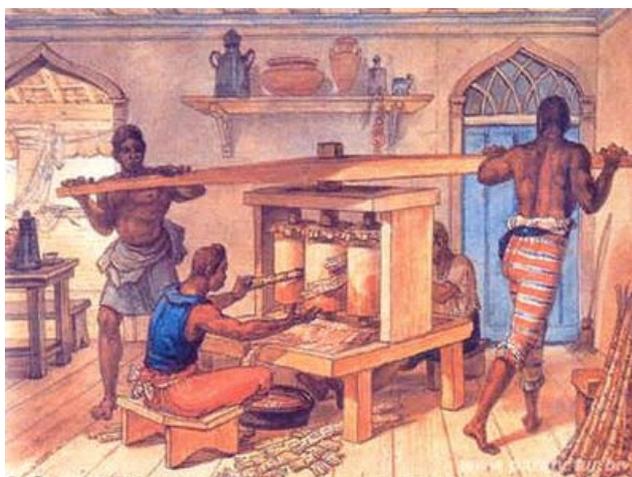
Como o Canadá é o único país a possuir legislação específica sobre os limites para a concentração de carbamato de etila, sendo a referência para os Estados Unidos da América e para a Comunidade Européia, o Brasil, visando aumentar as exportações de cachaça e obter reconhecimento internacional, tem comparado os teores de carbamato de etila em bebidas brasileiras com os limites estabelecidos pelo Canadá (ANDADRE-SOBRINHO, 2002). No Brasil, a Instrução Normativa nº 13 de 30/06/2005, propõe 0,150 mg.L<sup>-1</sup> como quantidade máxima deste contaminante, sendo o prazo máximo de adequação de 5 anos (BARCELOS et al., 2007).

Como o carbamato de etila é um composto carcinogênico (LABANCA, 2008), os estudos relacionados a este contaminante vêm aumentando, visando conhecer as suas principais vias de formação e poder assim, ter um controle eficaz e seguro com relação a sua formação. Este controle visa não só aumentar as exportações para a Europa e América do Norte, mas também evitar riscos à saúde dos consumidores de cachaça.

Neste contexto, este trabalho teve o objetivo de descrever as vias de formação do carbamato de etila, bem como os fatores que influenciam na concentração deste contaminante em cachaça e aguardente de cana-de-açúcar.

## 2. HISTÓRICO

No Brasil, a cana-de-açúcar, uma espécie vegetal da Ásia e da Oceania, é a planta empregada para a produção de aguardente. Na época do Brasil colônia utilizava-se a cana-de-açúcar para a produção de rapaduras nos engenhos (PINHEIRO; LEAL; ARAÚJO, 2003). Os engenhos de madeira (moendas), os quais eram movidos por animais, pelos escravos (figura 1) ou mesmo pela força da água, eram usados para extrair o caldo da cana. Nos alambiques, os quais em sua maioria eram feitos de barro, o álcool era separado do suco de cana fermentado (OLIVEIRA, 2007).



**Figura 1 – Aquarela sobre papel de Jean Baptiste Debret: Engenho manual que faz caldo de cana (In: (PINHEIRO; LEAL; ARAÚJO, 2003, p. 4)**

Segundo Rodas (2005), o primeiro vinho de cana-de-açúcar (Garapa Azeda) no Brasil foi produzido entre 1523 e 1548, num engenho da Capitania de São Vicente. Este vinho

era denominado pelos escravos de cagaça, originando-se a partir daí a palavra cachaça.

O primeiro engenho foi construído por Martin Afonso de Souza, em 1534, na atual cidade de Santos. Em 1584 havia relatos da existência de 8 engenhos que produziam açúcar, os quais eram chamados de “cozer mel”. Segundo registros iniciais de cachaça no Brasil, a partir daí originou-se a indústria nacional de cachaça (RODAS, 2005).

A cachaça passa então a ser fabricada onde houvesse um engenho de açúcar. Diante da preferência pela cachaça, que era mais barata e produzida em maior quantidade que as bebidas portuguesas, a produção de cachaça tornou-se mais valorizada do que a produção de açúcar. Este fato levou os portugueses a proibirem, em 1649, a produção de cachaça em toda a colônia, por atrapalhar o comércio do vinho português. Contudo, ainda existia uma produção oculta e teimosa. Esta proibição, entretanto, foi ineficaz e motivou a clandestinidade e o contrabando da bebida (PINHEIRO; LEAL; ARAÚJO, 2003; OLIVEIRA 2007; RODAS, 2005).

Segundo Pinheiro; Leal; Araújo (2007, p. 4) “estima-se que existem atualmente no Brasil mais de um milhão e meio de trabalhadores ao redor da bebida, cerca de 40 mil produtores e cinco mil marcas disponíveis para o consumo”.

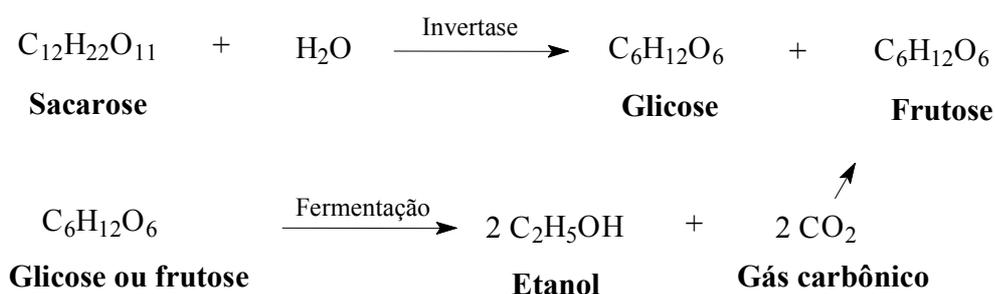
### 3. TIPOS DE PRODUÇÃO

Existem dois tipos de produção de cachaça: o primeiro método, e também o mais antigo, é a produção artesanal feita em alambiques de cobre; o segundo é o método industrial, feito em torres de aço inox com anéis de cobre, os quais conferem uma melhor qualidade organoléptica à cachaça (PINHEIRO; LEAL; ARAÚJO, 2003).

Após o plantio, colheita e moagem da cana, processa-se a fermentação de seu caldo. Conforme pesquisa disponibilizada pela Associação Mineira dos produtores de cachaça de Qualidade, a fermentação ideal ocorre com o caldo de cana a uma concentração de 15° Brix (SORATO; VARVAKIS; HORII, 2007). A concentração natural de açúcares do caldo de cana, geralmente varia entre 14 e 22° Brix sendo, portanto, necessária a diluição deste caldo com a finalidade de melhorar a padronização do processo fermentativo. Esta diluição deve ser feita apenas com o uso de água potável (SORATO; VARVAKIS; HORII, 2007).

O processo artesanal (alambique) é um processo mais demorado e utiliza o fermento natural presente no caldo de cana, levando cerca de 24 horas para se completar. Costuma-se adicionar fubá, milho moído cru ou tostado para melhorar a eficácia do fermento. Já o método industrial é processo mais rápido, que dura em torno de 5 cinco horas, devido ao uso de fermentos de panificação. Outras substâncias como vitaminas, substâncias nitrogenadas à base de fósforo e sais minerais, são adicionadas para favorecer o crescimento e atividade da levedura. Bactericidas e antibióticos são adicionados, para minimizar a proliferação de bactérias contaminantes. Já as substâncias antiespumantes são adicionadas para evitar a formação de espumas, e ácidos fixos, para ajuste do pH entre 4,5 e 5,0 (PINHEIRO; LEAL; ARAÚJO, 2003; OLIVEIRA, 2007).

O processo de fermentação (figura 2) é efetuado por microorganismos chamados de leveduras, mas muito conhecidos como fermento de pão, que possuem enzimas que são responsáveis pela quebra da sacarose em glicose e frutose que posteriormente são convertidas em álcool e CO<sub>2</sub> (MASSON 2005, OLIVEIRA 2007, CHIAMPI 2005).



**Figura 2 – Reações envolvidas na fermentação (In: OLIVEIRA, 2007, p. 6)**

As reações descritas na figura 2 prosseguem até a solução conter cerca de 12-15% de álcool, pois nesta concentração alcoólica as enzimas perdem sua ação catalítica (OLIVEIRA, 2007). “Através deste processo, as leveduras obtêm energia para o seu metabolismo” (PINHEIRO; LEAL; ARAÚJO, 2003)

Após a fermentação do mosto estar concluída, resultando no vinho, realiza-se o processo de destilação, ocorrendo nesta etapa a separação de substâncias, bem como algumas reações dentro dos destiladores (OLIVEIRA, 2007). Este processo de destilação consiste em ferver o vinho resultante da fermentação, gerando vapores que são condensados por resfriamento, resultando na formação de grande quantidade de etanol (SORATO; VARVAKIS; HORII, 2007).

No método artesanal (alambique) (figura 3) o destilador é feito de cobre e o mesmo é aquecido em sua base pela queima de madeira ou bagaço da cana.



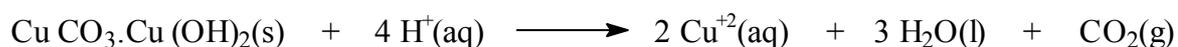
**Figura 3 - Dois alambiques de cobre com capacidade de 400 litros cada (In: OLIVEIRA, 2007, p. 7).**

Para favorecer a condensação de vapores alcoólicos de baixo teor, acopla-se uma coluna na parte superior do alambique, a qual por meio de refluxo devolve estes vapores à panela (PINHEIRO; LEAL; ARAÚJO, 2003; OLIVEIRA, 2007). Este processo aumenta o teor alcoólico nos vapores e devolve ao vinho substâncias de baixa volatilidade que conferem mau gosto e acidez elevada ao destilado. (PINHEIRO; LEAL; ARAÚJO, 2003).

Como neste método artesanal é descontínuo, ou seja, toda a bebida tem que ser retirada do alambique para depois começar a próxima remessa de cachaça, cada “alambicada” do destilado é separada em 3 porções: a primeira, chamada de cabeça (5% a 10% do destilado total), a segunda é o coração (80% do destilado) e a terceira é a cauda, sendo que a cabeça e a cauda descartados ou incorporadas em um novo vinho. O coração, por sua vez, corresponde à cachaça propriamente dita, contendo ao redor de 47,5% v/v de etanol, a 20 °C (PINHEIRO; LEAL; ARAÚJO, 2003; OLIVEIRA, 2007).

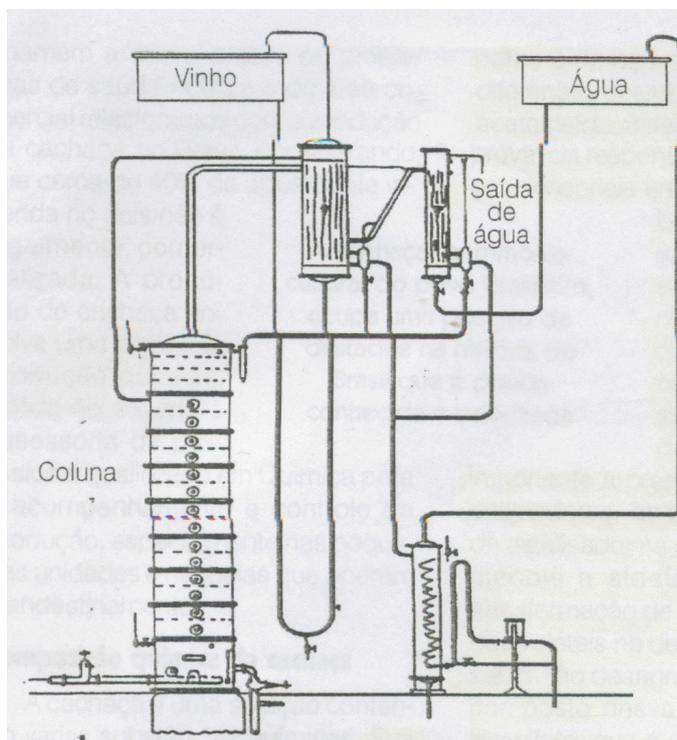
A qualidade da bebida também é influenciada pela maneira da limpeza dos equipamentos, pois durante o processo de destilação, há a formação do azinhave

(CuCO<sub>3</sub>.Cu(OH)<sub>2</sub>), nas paredes dos alambiques de cobre. Este azinhavre é dissolvido por vapores ácidos, contaminando o destilado. Para a limpeza dos alambiques utiliza-se água e caldo de limão, que devido a sua acidez contribui para dissolver o azinhavre (figura 4) (PINHEIRO; LEAL; ARAÚJO, 2003)



**Figura 4 – Reação de dissolução do azinhavre (In: PINHEIRO; LEAL; ARAÚJO, 2003, p. 6)**

No processo industrial, a destilação é feita em um processo contínuo, ou seja, não há necessidade de uma produção terminar para começar outra. Neste processo, a destilação é realizada em colunas (figura 5). Colocando-se na parte superior, de modo contínuo, o vinho da cana, o qual desce de bandeja a bandeja, nas quais acontece a vaporização do álcool devido ao aquecimento do sistema por vapor de água ou outras fontes (OLIVEIRA, 2007).

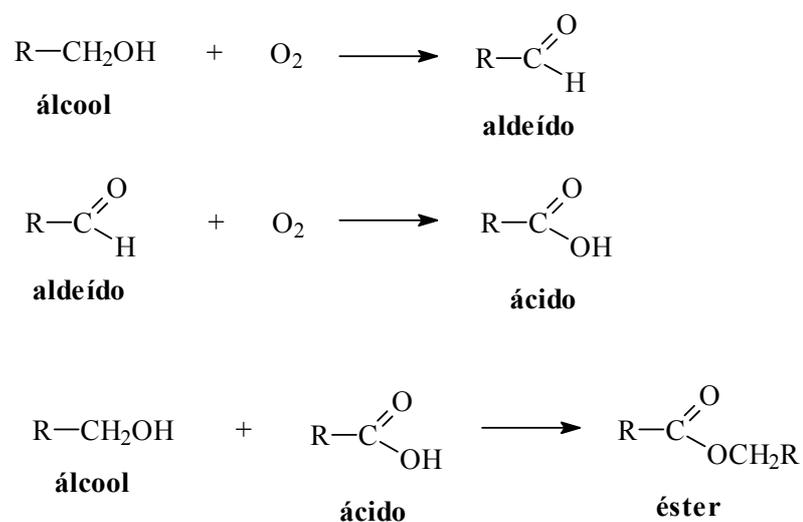


**Figura 5 – Esquema de um aparelho de destilação do tipo coluna (In: PINHEIRO; LEAL; ARAÚJO, 2003, p. 6)**

O vinhoto é retirado na base da coluna e pelo topo da coluna são conduzidos o álcool e também outras substâncias voláteis até um condensador, onde são condensados parcialmente para que o condensado possa constituir uma parte do destilado final (OLIVEIRA, 2007). O sistema possui um condensador auxiliar para eventuais vapores não liquefeitos anteriormente. Após esta etapa, o destilado é resfriado e armazenado, mas a cachaça ainda não está pronta para o consumo devido à presença de acetaldeído que confere a bebida um aroma pungente que irrita a mucosa nasal (DÓREA et al 2008). Portanto, é necessário que a mesma seja maturada ou descansada de três a seis meses, geralmente em aço inox, e/ou envelhecida (um a três anos) em recipiente de madeira para eliminar esta substância de aroma pungente, assim como, agregar a esta bebida envelhecida uma melhor qualidade sensorial (PINHEIRO et al 2008; DÓREA et al 2008). No processo de maturação, a cachaça é

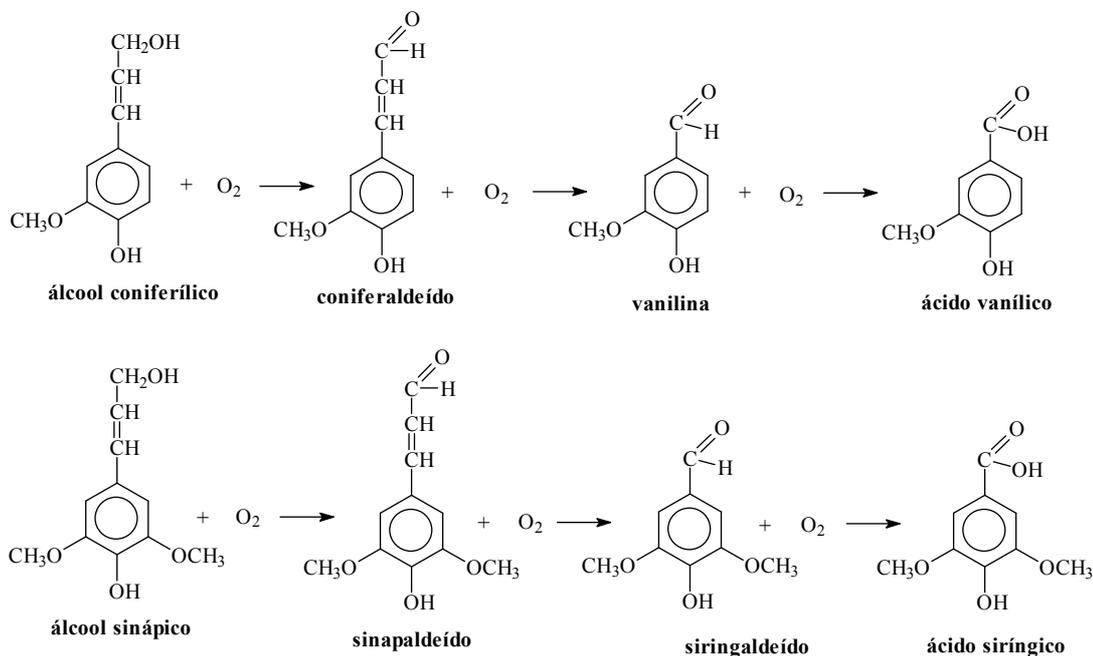
armazenada por um período suficiente para suavizar, “amaciar” o seu aroma e sabor. Isto se deve ao fato dos aldeídos presentes, principalmente o acetaldeído, serem oxidados a ácidos carboxílicos em decorrência da troca de oxigênio com atmosfera ambiente, por meio da porosidade da madeira. Esta oxidação pode ser acelerada aplicando-se aeração à cachaça (DÓREA et al 2008). Embora seja importante na produção da bebida, a etapa de envelhecimento não é obrigatória. Pelo fato de permitir uma disponibilidade lenta de oxigênio, a madeira é uma matriz ideal para o envelhecimento da cachaça. Neste processo ocorrem reações químicas e a incorporação de diversas substâncias como fenóis, ésteres, óleos voláteis, açúcares, substâncias tânicas, pigmentos e compostos inorgânicos, os quais influenciam na cor, odor, sabor e adstringência, formando um “buquê” especial. Embora o carvalho seja a madeira tradicionalmente empregada na fabricação dos barris para o envelhecimento da cachaça, a busca de madeiras nacionais (como umburana, jequitibá, jatobá, bálsamo, amendoim, castanheira, louro, canela) para o envelhecimento desta bebida está sendo realizada por vários pesquisadores da área (DÓREA et al 2008).

Segundo Pinheiro; Leal e Araújo (2003), no processo de envelhecimento, além da perda de água e etanol por evaporação ocorrem reações de oxidação e esterificação, onde ésteres são produzidos pela reação de álcoois e ácidos, sendo estes últimos produzidos pela oxidação de álcoois e aldeídos pelo oxigênio (figura 6).



**Figura 6 – Reações de oxidação e esterificação que ocorrem no envelhecimento da cachaça (In: OLIVEIRA, 2007, p. 13).**

No processo de envelhecimento observa-se ainda que a lignina da madeira em contato com o etanol forma um complexo etanol-lignina que é degradado em álcoois coniferílico e sinápico. Estes álcoois sofrem oxidação formando aldeídos, ácidos e ésteres, que atribuirão o aroma, sabor e cor ao destilado (figura 7).



**Figura 7 – Oxidação de álcoois com formação de aldeídos e ácidos que atribuirão aroma, sabor e cor ao destilado (In: OLIVEIRA, 2007, p. 13).**

Embora esta maturação seja necessária, a legislação brasileira não determina um tempo mínimo de envelhecimento, considerando apenas que uma cachaça envelhecida deve conter no mínimo 20% de bebida adicionada em tonéis de madeira (PINHEIRO et al 2003, OLIVEIRA 2007). Então, somente após seu envelhecimento a cachaça é diluída com água e adoçada, destilada e filtrada e depois engarrafada (figura 8) (PINHEIRO; LEAL; ARAÚJO, 2003, p. 6).



**Figura 8 – Engarrafamento de cachaça (In: PINHEIRO; LEAL; ARAÚJO, 2003, p. 6)**

## 4. FORMAÇÃO DO CARBAMATO DE ETILA EM BEBIDAS

A formação do carbamato de etila (CE) em bebidas destiladas tem várias vias. Uma das principais vias é a reação do etanol com compostos nitrogenados, tais como uréia, aminoácidos, fosfato de carbamila e cianeto (BAFFA JUNIOR et al 2007), sendo este último considerado o precursor de CE durante e após o término da destilação (ESPINOZA, 2006).

Como a produção de cachaça é um processo fermentativo, é necessária a presença de leveduras. O metabolismo destas leveduras gera na dorna de fermentação a uréia, um metabólito secundário. A presença de uréia na dorna pode ser decorrente também da adição intencional como fonte de nitrogênio para as leveduras (BAFFA JUNIOR et al 2007).

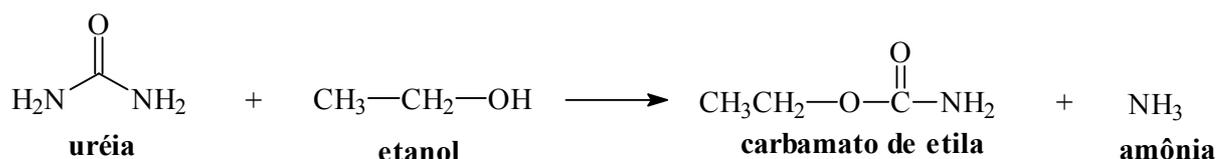
Os aminoácidos também podem formar o carbamato de etila, uma vez que a degradação dos mesmos pelas leveduras leva à produção de uréia, um dos principais precursores do CE. Estes aminoácidos podem ser provenientes da hidrólise de proteínas e de aminoácidos presentes na própria cana-de-açúcar. (POLASTRO et al 2001).

O tempo de estocagem, temperatura e a exposição à luz também pode influenciar no aumento da concentração do CE (LELIS, 2006)

### 4.1. FORMAÇÃO DE CARBAMATO DE ETILA A PARTIR DE URÉIA, SEUS DERIVADOS E OUTROS

A uréia é um dos principais compostos envolvidos na formação do carbamato de etila, sendo gerado no processo metabólico das leveduras (BAFFA JÚNIOR et al, 2007). No

passado, adicionava-se a uréia como fonte de nitrogênio para as leveduras, porém sabe-se hoje que a uréia pode reagir diretamente com o etanol formando o carbamato de etila (figura 9), não sendo mais utilizada atualmente (LELIS, 2006).



**Figura 9 – Reação de formação do carbamato de etila (In: ARESTA, 2001, p. 2819)**

A formação do carbamato de etila pode ser acelerada com o aumento da temperatura, tempo de reação e concentração dos reagentes uréia e etanol (LABANCA; GLÓRIA; AFONSO, 2008). Alguns derivados naturais da uréia e precursores como citrulina e alantoina e vários N-carbamil  $\alpha$ -aminoácidos, em alguns modelos experimentais, têm sido citados como precursores da formação do carbamato de etila (LELIS 2006).

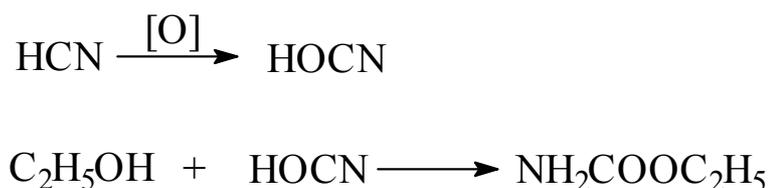
Os altos níveis de uréia na produção de vinhos podem ser provenientes do tipo de uva usada, as quais podem conter altas quantidades de arginina, que é degradada através da via de atividade catabólica da arginase em uréia (ARESTA et al., 2001). Segundo Lelis (2006), a uréia surgindo a partir da quebra da arginina, pode ser responsável por 40 a 50% do carbamato de etila formado no processo de fermentação de sucos de uva “Chardonnay”.

Sabe-se que em bebidas destiladas a formação do carbamato de etila antes da destilação segue provavelmente o mesmo caminho proposto para os vinhos, mas com uma quantidade pouco significativa, pois o carbamato de etila tem seu ponto de ebulição de 185 °C, ficando retido no vinhoto e sendo quase todo removido pelo processo de destilação (LELIS 2006).

## 4.2 FORMAÇÃO DE CARBAMATO DE ETILA A PARTIR DO CIANETO

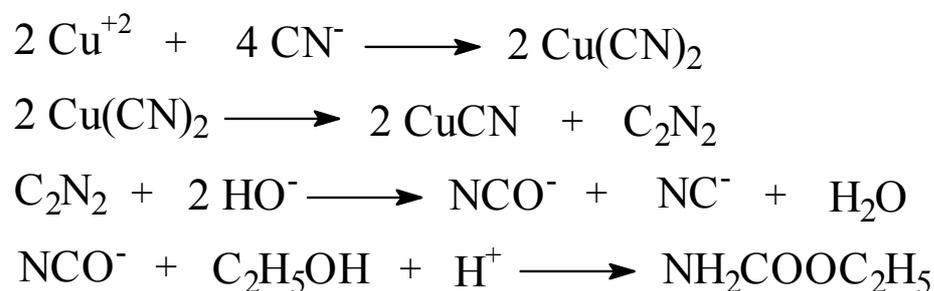
Estudos na década de 80 mostraram que em destilados frescos, a concentração de carbamato de etila tinha seus níveis significativamente reduzidos. Foi observado nestes mesmos estudos que esta concentração aumentava durante seu armazenamento, principalmente quando exposto a luz. Já estudos posteriores mostraram que o ar (oxigênio) é essencial para sua formação (LELIS 2006).

O primeiro passo parece envolver a oxidação do cianeto para cianato. Depois a reação entre cianato e o álcool leva à formação carbamato de etila (figura 10) (LELIS 2006).



**Figura 10 – Reação entre o cianeto e o álcool (In: LELIS 2006, p. 11)**

Um dos mais importantes precursores de carbamato de etila é o íon cianeto ( $\text{CN}^-$ ) e para formação do carbamato de etila, a partir deste precursor, ocorre por duas rotas químicas. A primeira rota é baseada na complexação do cianeto pelo íon  $\text{Cu}^{+2}$ , o qual é proveniente do aparelho destilador, seguida pela oxidação a cianogênio e subsequente desproporcionamento para cianato. Este último pode reagir com etanol e formar o carbamato de etila (figura 11) (ARESTA et al., 2001).



**Figura 11 – Esquema complexação do cianeto pelo íon  $\text{Cu}^{2+}$  e formação do carbamato de etila (In: ARESTA et al., 2001, p. 2820)**

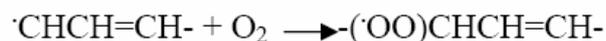
Corroborando com a idéia de que o carbamato de etila pode ser formado durante o processo de destilação, alguns complexos aniônicos cobre-cianeto ( $\text{CuCN}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{CN})_3^-$ ,  $\text{Cu}_3(\text{CN})_4^-$  e  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ ) foram detectados na panela de destilação.

Na segunda rota alguns compostos insaturados presentes em bebidas alcoólicas são oxidados pela ação de luz UV (figura 12), formando radicais livres (orgânicos ou hidroperóxidos), ao quais catalisam a oxidação de cianeto a cianato (LELIS 2006).

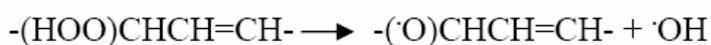
Período de iniciação



Período de propagação



Período da oxidação própria



**Figura 12 – Reação de formação de radicais livres (In: ARESTA et al. 2001, p. 12).**

Outros fatores ainda podem influenciar na formação de carbamato de etila como luz, pH, quantidade de etanol, temperatura e concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em bebidas destiladas. Existem indícios de que o carbamato de etila é formado entre 24 e 48 h após a destilação (LELIS, 2006).

#### 4.3 METODOLOGIA PARA DETECÇÃO DE CARBAMATO DE ETILA EM BEBIDAS

Entre as várias técnicas utilizadas para análises de carbamato de etila descritas na literatura, a mais utilizada vem sendo a cromatografia gasosa, a qual emprega colunas capilares e sistemas seletivos (LELIS, 2006).

Desde a década de 60 a teoria de cromatografia gasosa encontra-se estabelecida (MÜHLEN; LANÇAS, 2004). Por esta técnica pode-se separar substâncias volatilizáveis ou gases, em bebidas destiladas. Frequentemente são detectados mais de 400

compostos de concentração inferior a 1000 µg/L, com o detector de chama (CG-FID) na cromatografia gasosa (LELIS, 2006).

Pelo fato de apresentar uma grande seletividade, sensibilidade e por poderem fornecer informações estruturais dos compostos eluídos da coluna, os detectores de massa apresentam diversas vantagens em relação a outros detectores, facilitando assim a identificação inequívoca da maioria dos compostos de interesse em cromatografia gasosa (LELIS, 2006). O CG/EM (cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa) tem sido preferido não apenas por ser mais seletivo, mas também por ser rápido e não requerer purificação e extração da amostra (LABANCA; GLÓRIA; AFONSO, 2008).

Segundo Lelis (2006), para quantificar o carbamato de etila utilizando CG/EM faz-se o monitoramento seletivo de íons (modo MSI), característico de espectro de massa para este composto. São selecionados os seguintes íons de massa: m/e 44, 62, 74 e 89 (BARCELOS, 2007) e também outros íons de alguns isótopos quando estes são usados como padrão interno.

Bebidas como uísque, aguardente não adoçada entre outras que contém pouca quantidade de sólidos podem ser diretamente injetados sem uma prévia extração no sistema de cromatografia. Já em bebidas como cerveja e vinhos é necessário algumas fases de extração e purificação antes de serem injetadas em um cromatografo (LELIS 2006).

## **5. FATORES QUE INFLUENCIAM NA CONCENTRAÇÃO DE CARBAMATO DE ETILA**

Conforme já abordado, em bebidas destiladas, de forma natural, a formação de carbamato de etila pode ocorrer antes, durante e após, a etapa de destilação devido à reação do etanol com compostos nitrogenados. Esta formação é influenciada pela concentração dos reagentes, temperatura, pH e tempo de armazenamento (LELIS, 2006; LABANCA; GLÓRIA; AFONSO, 2008).

Segundo Labanca, Glória e Afonso (2008), “o processo de destilação e as condições de armazenamento afetam de forma significativa a formação de carbamato de etila em aguardentes, sendo os teores maiores em temperaturas mais elevadas e taxas de refluxo inadequadas”.

### **5.1 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM**

Levando em conta que o carbamato de etila pode aumentar sua concentração durante a estocagem devido ao processo fotoquímico, o tempo de estocagem pode influenciar na concentração deste contaminante, pois durante a maturação da cachaça e após seu engarrafamento a cachaça pode estar vulnerável à luz UV (LELIS, 2006). Portanto, durante a estocagem da cachaça é aconselhável que os produtores tomem alguns cuidados. O local onde a bebida será estocada deve possuir o mínimo de luz possível, bem como os vasilhames a serem utilizados devem ser isentos de luz em seu interior, para proporcionar o mínimo de condições possíveis da formação de CE durante o seu tempo de estocagem. Mas mesmo que estes produtores de cachaça tomem todas as

providências possíveis para se evitar a formação do CE durante o tempo de estocagem, a concentração do carbamato de etila pode aumentar, porém em níveis de concentração menores (LELIS, 2006).

Lelis (2006) estudou a influência do tempo de armazenamento em tonéis de madeira, em recipientes de vidro âmbar e de vidro transparente na formação de carbamato de etila em cachaça de alambique recém destilada. Segundo este autor, em todos os recipientes utilizados para o armazenamento da cachaça houve um aumento do teor de carbamato de etila durante o período de armazenamento. Neste estudo a madeira mostrou-se o melhor recipiente para o armazenamento da cachaça, pois pelo fato da madeira permitir a menor passagem de luz, obteve um menor índice de aumento do carbamato de etila. Dos três recipientes estudados o vidro âmbar se mostrou o pior recipiente. Segundo Lelis (2006), o fato de o teor de carbamato de etila ter sido maior em amostras armazenadas em vidro transparente do que o teor em amostras armazenadas em madeira indica que a luz deve ser um contribuinte para a formação do carbamato de etila. De acordo com o mesmo autor, esperava-se que o teor de carbamato de etila fosse maior nas cachaças armazenadas em garrafas de vidro transparente, devido à maior passagem de luz através do recipiente contendo a cachaça. Contudo, isto foi observado nas cachaças armazenadas em vidro âmbar. O autor sugere que a justificativa para este fato seja verificada em estudos futuros.

Andrade-Sobrinho et al. (2002) também estudaram a influência da radiação luminosa na formação do carbamato de etila após a destilação. Considerando que a parede dos recipientes pode agir como um filtro à radiação luminosa, os autores procuraram em seus estudos estabelecer uma possível correlação entre a coloração das garrafas e o teor de carbamato de etila dos destilados. O teor médio encontrado para amostras engarrafadas em recipientes âmbar foi de  $0,83 \text{ mg L}^{-1}$ , variando de  $0,09$  a  $3,5 \text{ mg L}^{-1}$  enquanto que em garrafas transparentes foi de  $0,72 \text{ mg L}^{-1}$ , variando de  $0,01$  a  $5,7 \text{ mg L}^{-1}$ . Como não foi observada diferença significativa entre a coloração das garrafas e o teor de carbamato de etila, os autores concluíram que a formação de carbamato de etila após o engarrafamento, se ocorrer em proporções consideráveis, é independente da

radiação incidente sobre a bebida. Os autores também estudaram o fator tempo de envelhecimento da cachaça, mas não foi possível estabelecer correlação evidente entre o teor de carbamato de etila e o tempo de envelhecimento das amostras. Estes resultados, segundo Andrade-Sobrinho et al. (2002), “sugerem que a formação do carbamato de etila a partir de seus precursores deve ocorrer principalmente após um curto intervalo de tempo depois da destilação”.

## 5.2 INFLUÊNCIA DO SISTEMA DE DESTILAÇÃO

Durante a destilação ocorrem várias reações em todo o processo de destilação, sendo que o cobre atua nestas reações como um catalisador. O cobre é o material mais frequentemente usado em alambiques, pois quando comparado a outros materiais utilizados na destilação da cachaça é o que melhor confere qualidade organoléptica à mesma (NASCIMENTO et al. 1998; LIMA, 2006). Contudo, segundo Andrade-Sobrinho (2002), amostras destiladas em alambiques (sistema descontínuo) apresentaram um maior percentual de amostras com teor de carbamato de etila do que as amostras destiladas em coluna (sistema contínuo). A ocorrência de carbamato de etila é bem maior em destiladores de cobre pelo fato de o cobre contribuir para a formação de carbamato de etila (ARESTA et al 2001; LELIS, 2006).

Comparando os resultados obtidos por LELIS (2006) em seus experimentos pode-se comprovar que a média do teor de carbamato de etila de aguardentes de cana obtidas de modo industrial é bem menor do que nas encontradas em cachaças de alambiques conforme tabela 1.

Sistema de Produção	Média	n	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
Alambique	396,52	66	203,07	51,21
Coluna	289,88	9	230,47	79,51

**Tabela 1 – Média do teor de carbamato de etila ( $\mu\text{g/L}$ ), número de amostras (n) e desvio padrão de acordo com o sistema de produção das 75 bebidas (In: LELIS, 2006, p 37).**

Buscando melhorar o controle da contaminação do destilado por íons  $\text{Cu}^{+2}$  em aguardentes as indústrias vêm pesquisando novos tipos de destiladores tais como destiladores de porcelana, alumínio e aço inox. Porém, nota-se que quando estes destiladores são utilizados e não se emprega o cobre nas colunas do destilador, a aguardente apresenta aroma típico de sulfetos (OLIVEIRA, 2007).

O dimetil sulfeto é um dos principais compostos que agregam mau cheiro à bebida. Porém, quando em presença de cobre este composto é parcialmente oxidado a sulfato, ocasionando assim uma diminuição da concentração de dimetil sulfeto na cachaça, o que confere uma melhor qualidade à bebida (NASCIMENTO et al 1998).

Pensando em diminuir a concentração destes compostos sulfurados em destiladores de aço inox, adotaram-se condensadores de cobre (ANDRADE-SOBRINHO et al., 2002). Contudo, o emprego destes condensadores é feito na parte descende de fluxo do aparelho destilador, o que favorece a formação de carbamato de etila, pois não há a fixação de ácido cianídrico na coluna do destilador (parte ascendente do fluxo), chegando assim até o condensador (OLIVEIRA, 2007). Neste condensador o cianeto complexa-se com íons  $\text{Cu}^{+2}$ , originados da corrosão do condensador pelos vapores, levando à formação de íons cianato ( $\text{NCO}^-$ ) (figura 11), os quais podem reagir com etanol e formar o carbamato de etila (ANDRADE-SOBRINHO et al 2002, OLIVEIRA, 2007).

Em alambiques o cobre é utilizado na parte ascendente do fluxo, favorecendo a fixação de cianeto, com a formação de compostos tais como:  $\text{CuCN}$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Cu}_2(\text{CN})_3^-$ ,  $\text{Cu}_3(\text{CN})_4^-$  na parede do destilador, o que reduz a concentração de íons cianeto ( $\text{CN}^-$ ) no destilado, bem como o teor de carbamato de etila (ANDRADE-SOBRINHO et al 2002).

Estudos efetuados por Cardoso et al (2003) mostraram que conforme se varia os materiais, bem como sua composição na coluna de destilação na produção de cachaça, há uma mudança na característica sensorial do destilado. Cardoso et al. (2003) observaram ainda, que o aço inox foi o que obteve uma maior semelhança ao cobre dentre os materiais utilizados por ele neste estudo. Os destiladores de aço inox, contudo, apresentam uma desvantagem em relação aos destiladores de cobre: apresentam teores muito elevados de dimetil sulfeto no destilado final. Pode-se observar também, que amostras destiladas em cobre e alumínio se apresentaram com os melhores aromas, porém as amostras destiladas em alumínio apresentaram um gosto ruim sendo considerada inapropriada para o consumo (OLIVEIRA, 2007).

## 6. OUTROS CONTAMINANTES

A cachaça pode conter vários contaminantes orgânicos além do carbamato de etila. Estes outros contaminantes podem ser orgânicos ou inorgânicos e também alteram a qualidade final da bebida.

A cachaça pode conter contaminantes orgânicos tais como metanol, acroleína (2-propenal), álcool-sec-butílico (2-butanol), álcool n-butílico e acetaldeído, sendo este último responsável por agregar um aroma ardente e seco à cachaça, recém destilada (ESPINOZA, 2006; PINHEIRO et al 2003; DORÉA et al 2008).

Pode ocorrer também a presença de compostos sulfurados como o dimetilsulfeto que são responsáveis pelo odor de ovo podre, como pode ocorrer presença de metais pesados como cobre (Cu), chumbo (Pb), arsênio (As) (ESPINOZA, 2006).

O cianeto também é contaminante da cachaça. Além de ser o principal precursor do carbamato de etila, não há nenhuma legislação específica para a sua quantidade mínima em bebidas destiladas como a cachaça (FURTADO et al 2007).

O cianeto pode causar a morte de uma pessoa com apenas 0,5 a 3,5 mg.kg<sup>-1</sup> (cianeto/massa corpórea) (FURTADO et al 2007), uma dose relativamente pequena em relação à toxicidade do carbamato de etila que tem uma dose letal de 2,1 a 2,2 g.kg<sup>-1</sup> (carbamato/massa corpórea) (MERCK, 2001). Como a dose letal do cianeto é bem menor do que a de carbamato de etila dá-se uma falsa impressão que é melhor obter no produto final o carbamato de etila, do que o cianeto, mas seria algo impróprio para o caso, pois estaria trocando um composto tóxico (cianeto) por um composto com um alto potencial carcinogênico (carbamato de etila).

## 7. CACHAÇA: UM TEMA PARA O ENSINO DE FERMENTAÇÃO

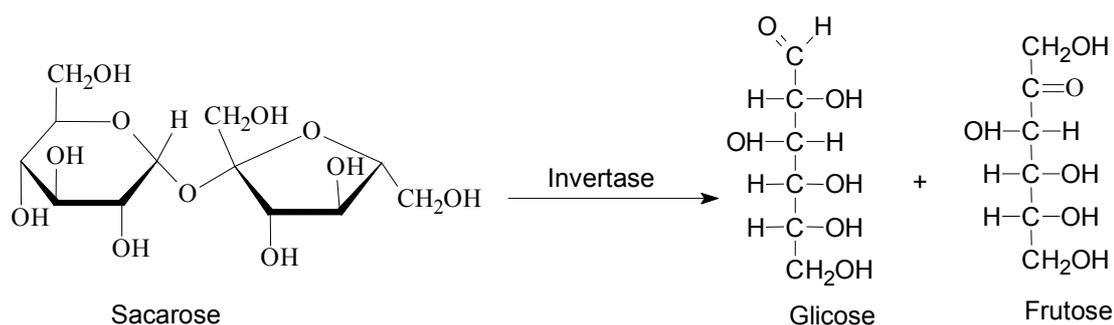
A química, uma das ciências mais utilizadas no cotidiano de uma pessoa. É também umas das matérias com menos interesses por parte dos alunos do ensino médio, principalmente devido ao fato das aulas serem muito teóricas, deixando os alunos confusos sem saber o real significado da química e sua aplicabilidade no seu dia-a-dia. Sabendo disto, os professores de química vêm procurando adequar as matérias aprendidas em salas com o cotidiano dos alunos, mostrando a eles a importância de se aprender e compreender a química (SCHNETZLER, 2004).

É importante então mostrar aos alunos que a química pode estar presente na hora de lavar uma louça, fazer um pão caseiro e até mesmo nas bebidas alcoólicas, como a cachaça, bebida destilada mais consumida no Brasil, seja na forma pura ou misturada com frutas, tal como a caipirinha (PINHERIO; LEAL; ARAÚJO). Desta forma, pode-se observar que a química estuda aquilo que faz parte do cotidiano em que vivemos, sendo o conhecimento químico uma ferramenta para se compreender o mundo material e os fenômenos que nele ocorrem (OLIVEIRA; GOUVEIA; QUADROS, 2009). Segundo Guimarães (2009), “a experimentação pode ser uma estratégia eficiente para a criação de problemas reais que permitam a contextualização e o estímulo de questionamentos de investigação”. Neste contexto, o emprego da experimentação com aplicabilidade no cotidiano, pode motivar e ajudar os alunos a superar problemas de aprendizado, além de permitir que o professor trabalhe os conteúdos e os relacione com o conhecimento prévio que os estudantes construíram ao longo de sua vida, o que contribui para uma aprendizagem significativa (GUIMARÃES, 2009).

Um experimento que pode ser utilizado para ilustrar o conteúdo deste trabalho é uma aula prática sobre fermentação alcoólica. O experimento que tem como tema, o álcool vem do açúcar, é um experimento simples, mas que o professor pode trabalhar diversos

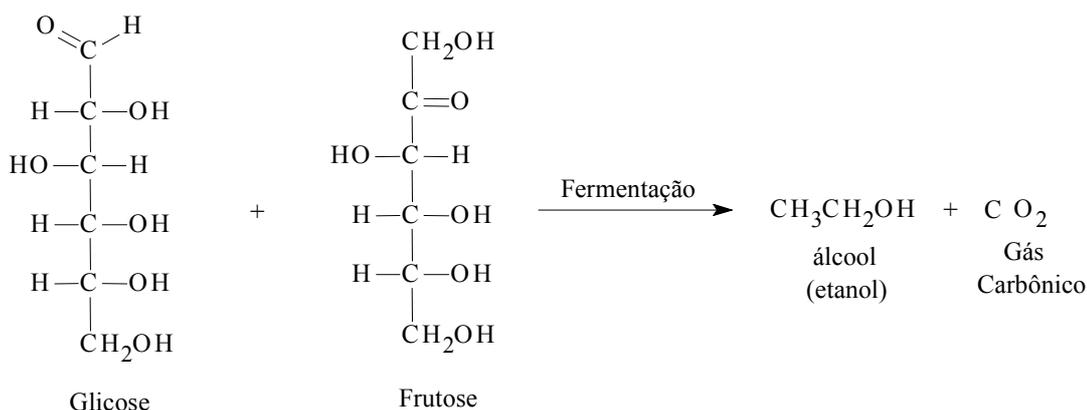
temas como: explicar aos alunos a função das leveduras durante a fermentação, o que são enzimas, o que elas fazem e condições ideais para que estas atuem, o que é um álcool e o que ele pode provocar no organismo de um homem, bem como os tipos de açúcares envolvidos na reação, a nomenclatura destes açúcares e funções orgânicas. Neste experimento pode-se enfatizar também outro assunto presente no cotidiano do aluno: a produção de bioetanol para o emprego como biocombustível, já que sua obtenção a partir da cana-de-açúcar é bastante explorada pela mídia como uma forma alternativa para a redução da emissão de gases de efeito estufa, o que diminui sensivelmente os impactos ambientais.

CHIAMPI (2005) e HESS (1997) descrevem uma aula prática em que se utilizam materiais baratos e de fácil obtenção para explicar estes conceitos acima descritos. Os materiais utilizados para esta aula são açúcar (100 g), caneta para transparência, 2 colheres de chá, 2 colheres de sopa, 6 copos de vidro, farinha de trigo (100 g), fermento biológico (30 g) e uma geladeira que qualquer escola possui. A aula consiste em mostrar que a partir das enzimas invertase e a zimase, presentes no fermento biológico, pode-se obter o álcool. Primeiro a enzima invertase quebra a sacarose presente na cana-de-açúcar como mostra a figura (13).



**Figura 13 - Degradação enzimática da sacarose (In: CHIAMPI, 2005, p. 38).**

Depois a enzima zimase transforma a glicose e a frutose liberadas na reação anterior em etanol e gás carbônico como mostra a figura (14)



**Figura 14 - Reação de obtenção do etanol (In: CHIAMPI, 2005, p. 39).**

A liberação de gás carbônico pode ser visualizada no final do experimento na forma de bolhas. Estas reações mostradas no experimento são usadas industrialmente na produção de álcool obtido a partir da cana de açúcar.

O experimento ocorre da seguinte maneira: primeiro faz-se uma solução de fermento em um copo com 120 mL de água e 30 g de fermento, misturando a solução até homogeneizar. Feito isto 5 copos são numerados e deixados em fila. Depois é colocado 20 mL da solução de fermento em cada copo. No copo numero 1 adiciona-se 2 colheres de chá rasas de farinha de trigo mistura-se a solução até homogeneizar. Em seguida anota-se o que ocorre após 15, 30 e 40 minutos, observando se há ou não a liberação de bolhas. No copo numero 2 faze-se o mesmo procedimento descrito acima, mas ao invés de adicionar farinha de trigo adiciona-se açúcar. Já nos copos números 3 e 4 deve-se adicionar 2 colheres de chá rasas de açúcar e de farinha de trigo, respectivamente, e colocar imediatamente o copo número 4 no congelador e após 15, 30 e 40 minutos observar cuidadosamente, atentando para a liberação de bolhas. No

copo numero 5 deve conter apenas a solução de fermento e depois de 15, 30 e 40 minutos deve-se observar e averiguar se haverá o desprendimento de bolhas, lembrando que o aluno deve anotar todas as suas observações para que os resultados sejam discutidos após o experimento com o professor. Estas anotações são necessárias para que o aluno possa compreender cada passo do experimento e tirar suas próprias conclusões, dizendo se houve ou não a formação de etanol. A formação do etanol pode ser observada pelo cheiro característico deste álcool.

## 8. CONCLUSÃO

Os trabalhos descritos na literatura indicaram que a formação de carbamato de etila (CE), em bebidas destiladas, pode ocorrer antes, durante e após, a etapa de destilação devido à reação do etanol com compostos nitrogenados. O tempo de estocagem e o tipo de recipiente também podem influenciar na concentração do CE, sendo observado que o melhor recipiente para o armazenamento são os tonéis de madeira por permitirem a menor passagem de luz em seu interior. Os trabalhos descritos na literatura indicaram também que para evitar a presença de carbamato de etila acima dos limites permitidos pela legislação, é necessário a realização de mais estudos para esclarecer todas as possibilidades de formação deste composto. Estes estudos incluiriam uma pesquisa da produção da cachaça desde o plantio da cana até o armazenamento da bebida pronta, com o intuito de descobrir quais os precursores presentes em cada etapa de produção desta bebida destilada.

## REFERÊNCIAS

ANDRADE – SOBRINHO, Luiz Gualberto, BOSCOLO, Mauricio, LIMA – NETO, Benedito Santos, FRANCO, Douglas Wagner, Carbamato de etila em bebidas alcoólicas ( Cachaça, Tiquira, Uísque e Grapa), **Química Nova**, v. 25, nº 6B, 2002, p. 1074-1077.

ANDRADE – SOBRINHO, Luiz Gualberto, CAPPELINI, Luciana Tereza Dias, SILVA, Alexandre Ataíde., GALINARO, Carlos Alexandre, BUCHVISER, Silmara França, CARDOSO, Daniel Rodrigues, FRANCO, Douglas Wagner, Teores de carbamato de etila em aguardentes de cana e mandioca. Parte II, **Química Nova**, v. 32, nº 1, 2009, p. 116 – 119.

ARESTA, Miclele; BOSCOLO, Maurício; FRANCO, Douglas Wagner. Copper (II) Catalysis in Cianide Conversion into Ethyl Carbamate in Spiritis and Relevant Reactions. **J. Agric. Food Chem.**, v. 49, 2001, p. 2819-2824.

BAFFA JUNIOR, José Carlos, SOARES, Nilda Fátima Ferreira, PEREIRA, Joesse Maria Assis Teixeira Kluge, MELO, Nathália Ramos, Ocorrência de carbamato de etila em cachaças comerciais da região da zona da mata mineira – MG, **Alim. Nutr.**, v. 18, nº 4, out/dez, 2007, p. 371-373.

BARCELOS, Luciene Viana Ferreira, CARDOSO, Maria Graças, VILELA, Fernando José, ANJOS, Jeancarlo Pereira, 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, nº 4, 2007, p. 1009–1011.

CARDOSO, Daniel R., LIMA-NETO, Benedito S., FRANCO, Douglas W. Influência do material do destilador na composição química das aguardentes de cana. Parte II, **Química Nova**, v. 26, nº. 2, 2003, p 165 – 169.

CHIAMPI, Jaqueline Soler dos Santos. **Aplicação de experimentos de baixo custo para o ensino de química orgânica em escola de ensino médio**, 2005, 73 p., Fundação Educacional de Ensino Superior de Assis – Fema, 2005. Trabalho de conclusão de curso (TCC).

DÓREA, Haroldo Silveira, CARDOSO, Maria das Graças, NAVICKIENE, Sandro, EMÍDIO, Elissandro Soares, SILVA, Tamires Cruz Santos, SILVA, Marcell Mendes Santos, Análise de poluentes orgânicos tóxicos na cachaça, **Rev. Fapese**, v. 4, nº 2, Jul/Dez, 2008, p 5 – 18.

ESPINOZA, Leandro J.S., **Tecnologia de produção de cachaça**, CRQ. Mini curso, Ribeirão Preto 2006. Disponível em:<<http://www.crq4.org.br/default.php?p=texto.php&c=downloads>>. Acesso em: 25 de Fev. de 2010.

FURTADO, Jomar Livramento Barros, BEZERRA, Cícero Wellington Brito, MARQUES, Edmar Pereira, MARQUES, Aldalea Lopes Brandes. Cianeto em tiquiras: riscos e metodologia analítica, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, nº 4, out/dez, 2007, p 694 – 700.

GUIMARÃES, Cleidson Carneiro. Experimentação no Ensino de Química: Caminhos e Descaminhos Rumo à Aprendizagem Significativa, **Química Nova na Escola**, v. 31, nº. 3, agosto, 2009, p. 198-202.

HESS, Sonia, **Experimentos de química com materiais domésticos**, 1 ed. São Paulo, moderna, 1997.

LABANCA, Renata Adriana, GLORIA, Maria Beatriz Abreu. Determinação dos teores de cobre e grau alcoólico em aguardentes de cana produzidas no estado de Minas Gerais, **Química Nova**, v. 29, nº 5, Jun, 2006, p 1110 – 1113.

LABANCA, Renata. Adriana; GLORIA, Maria Beatriz Abreu; AFONSO, Robson José de Cássia Franco. Determinação de carbamato de etila em aguardentes de cana por CG-EM, **Química Nova**, v. 31, nº 7, 2008, p. 1860-1864.

LELIS, Viviane Gomes, **Ocorrência de carbamato de etila e sua formação em alambique e em aguardentes de cana-de-açúcar**, Viçosa. UFV. 2006, 66p. Dissertação (mestrado), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 2006.

MARYADELE, J. O' Neil, **The Merck Index**, 30 ed. Editora Staff, 2001.

MUHLEN, Carin Von, LANÇAS, Fernando Mauro, Cromatografia Unificada, **Química Nova**, v. 27, n° 5, Jun, 2004, p 747-753.

NASCIMENTO, Ronaldo F., CARDOSO, Daniel R., LIMA NETO, Benedito dos Santos, FRANCO, Douglas Wagner. Influência do material destilador do alambique na composição química das aguardentes de cana-de-açúcar, **Química Nova**, v. 21, n° 6, fevereiro, 1998, p. 735 – 739.

OLIVEIRA, José Neri L., **Determinação do teor de Cobre em Aguardentes de Cana-de-Açúcar Comercializados na Região de Assis-sp**, 2007, 29p., Fundação Educacional de Ensino Superior de Assis – Fema, 2007. Trabalho de conclusão de curso (TCC).

OLIVEIRA, Sheila Rodrigues; GOUVEIA, Viviane de Paula; QUADROS, Ana Luiza de. Uma Reflexão sobre a Aprendizagem Escolar e o Uso do Conceito de Solubilidade/Miscibilidade em Situações do Cotidiano: Concepções dos Estudantes, **Química Nova na Escola**, v. 31, n° 1, fevereiro, 2009, p. 23-30.

PINHEIRO, Paulo C., LEAL, Murilo C., ARAÚJO, Denílson A., Origem, produção e composição química da cachaça, **Química Nova na Escola**, n° 18, Nov., 2003, p. 3 – 8.

POLASTRO, Lisânias R, BOSO, Lisangela M., ANDRADE-SOBRINHO, Luiz G., LIMA-NETO, Benedito S., Compostos nitrogenados em bebidas destiladas: cachaça e tiquira, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n° 1, jan.-abr., 2001, p. 78-81.

RODAS, Fabio Grasso. **Inovação na produção de cachaça de qualidade: Estudo de caso Armazém Vieira – Florianópolis/SC**. 2005. 79p. Monografia (Graduação em Ciências Econômicas) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2005.

SCHNETZLER, Roseli P. A pesquisa no ensino de química e a importância da química nova na escola, **Química Nova na Escola**, n° 20, nov., 2004, p. 49 – 54.

SORATO, Alexandre N.; VARVAKIS, Gregório; HORII, Jorge. A certificação agregando valor à cachaça do Brasil, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n° 4, out.-dez., 2007, p. 787-792.

SOUZA, Leandro Marelli de; FERREIRA, Karla Silva; PASSONI, Luís César; BEVITORI, Alice Barreto; MELO, Karen Viera; VIANA, Arivaldo Ribeiro. Teores de Compostos Orgânicos em Cachaças Produzidas na Região Norte Fluminense-Rio de Janeiro, **Química Nova**, v. 32, nº 9, 2009, p. 2303-2309.