

(12) PEDIDO INTERNACIONAL PUBLICADO SOB O TRATADO DE COOPERAÇÃO EM MATÉRIA DE PATENTES
(PCT)

(19) Organização Mundial da
Propriedade Intelectual
Secretaria Internacional



(10) Número de Publicação Internacional
WO 2013/177645 A1

(43) Data de Publicação Internacional
5 de Dezembro de 2013 (05.12.2013) **WIPO | PCT**

(51) Classificação Internacional de Patentes :
C12G 3/12 (2006.01) C12H 1/12 (2006.01)

(21) Número do Pedido Internacional :
PCT/BR2013/000189

(22) Data do Depósito Internacional :
29 de Maio de 2013 (29.05.2013)

(25) Língua de Depósito Internacional : Português

(26) Língua de Publicação : Português

(30) Dados Relativos à Prioridade :
BR 1020120128551
29 de Maio de 2012 (29.05.2012) BR

(71) Requerente : UNIVERSIDADE ESTADUAL
PAULISTA "JULIO DE MESQUITA FILHO"
[BR/BR]; CNPJ: 48.031.918/0001-24, Rua Quirino de
Andrade, 215, Centri, São Paulo, SP 01049010 (BR).

(72) Inventores : João Bosco Faria; CPF: 594.205.618-87,
Rodovia Araraquara-Jaú, Km 01, Câmpus Universitário,
CEP 14.802-901 (BR). Aline Ferreira Cavalcanti; Aline
Ferreira Cavalcanti, CPF: 312.505.698-50, Rodovia
Araraquara-Jaú, Km 01, Câmpus Universitário, CEP
14.802-901 (BR). Luiz do Carmo Mattar; CPF:
746.193.658-15, Rodovia Araraquara-Jaú, Km 01, Câmpus
Universitário, CEP 14.802-901 (BR).

(74) Mandatário : Fabíola de Moraes Spiandorello; Rua Dr.
Bento Teobaldo Ferraz, 271, Bloco 2, Barra Funda - São
Paulo/SP, Brasil, CEP:01140-070 (BR).

(81) Estados Designados (sem indicação contrária, para todos
os tipos de proteção nacional existentes) : AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) Estados Designados (sem indicação contrária, para todos
os tipos de proteção regional existentes) : ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), Europeu (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicado:

— com relatório de pesquisa internacional (Art. 21(3))

(54) Title : DISTILLATION PROCESS FOR REDUCING ETHYL CARBAMATE CONTAMINATION IN ALCOHOLIC
BEVERAGES

(54) Título : "PROCESSO DE DESTILAÇÃO PARA REDUÇÃO DE CONTAMINAÇÃO POR CARBAMATO DE ETILA EM
BEBIDAS ALCOÓLICAS"

(57) Abstract : Contamination of Brazilian sugar-cane rum by ethyl carbamate, a potentially carcinogenic substance, is considered an obstacle to export of the beverage. Copper is involved in ethyl-carbamate-formation reactions, and the replacement thereof by stainless steel in distillation equipment, with the aim of preventing the formation of said compound, results in a beverage of poor sensory quality owing to the presence of dimethyl sulphide. A reduction in the concentration of sulphurated compounds in the final product may be achieved by the placing of a copper device (Patent No. 8206688) inside the dome of a stainless-steel alembic. It is therefore appropriate to verify the efficiency of using other forms of catalysts that, in addition to reducing ethyl-carbamate levels, are able, likewise, to trigger other catalytic actions that allow the production of a distillate of good sensory quality. Silver is the noble metal most used in industry and, on account of the catalytic properties thereof, it is ideal for use as a catalyst in oxidation reactions. The subject matter of the present invention comprises a method involving the use of silver in the distillation of alcoholic beverages, such as sugar-cane rum, which reduces ethyl-carbamate contamination of the end-product.

(57) Resumo : A contaminação da aguardente brasileira por carbamato de etila, substância potencialmente carcinogênica, é considerada um entrave à exportação da bebida. O cobre se envolve nas reações de formação do carbamato de etila, e a sua substituição por aço-inox nos equipamentos de destilação, com a finalidade de se evitar a formação deste composto, origina uma bebida de má qualidade sensorial, devido à presença do dimetil sulfeto. A redução na concentração de compostos sulfurados no produto final pode ser obtida, pela introdução de dispositivo de cobre (Patente nº8206688) no interior do capitel de alambique de aço-inox. É, portanto, oportuno verificar a eficiência da utilização de outras formas de catalisadores que possam, além de reduzir os teores de carbamato de etila, desempenhar também outras ações catalíticas que proporcionem a obtenção de um destilado com boa qualidade sensorial. A prata é o metal nobre de maior uso industrial e por conta de suas propriedades catalíticas é ideal para uso como um catalisador em reações de oxidação. O objeto do presente invento compreende um processo que envolve a utilização de prata na destilação de bebidas alcoólicas, como a cachaça, que reduz a contaminação por carbamato de etila no produto final



WO 2013/177645 A1

**“PROCESSO DE DESTILAÇÃO PARA REDUÇÃO DE
CONTAMINAÇÃO POR CARBAMATO DE ETILA EM BEBIDAS
ALCOÓLICAS”**

Trata o presente relatório descritivo da patente

5 de invenção de um processo de destilação de bebidas alcoólicas que reduza quantidade de resíduos de carbamato de etila presentes no produto final, mais especificamente da redução da contaminação da cachaça por carbamato de etila, substância potencialmente carcinogênica encontrada em grandes concentrações em certas

10 bebidas fermento-destiladas (acima dos limites estabelecidos por lei), nas quais se incluem a aguardente de cana e a cachaça.

Um dos mecanismos mais indicados como responsáveis pela formação do carbamato de etila em bebidas alcoólicas envolve a presença de cobre. A utilização de aço-inox, ao

15 invés de cobre, na construção dos alambiques (FARIA & POURCHET CAMPOS, 1989) vem sendo destacada como processo importante na redução dos teores de cobre e de carbamato de etila na cachaça (LELIS, 2006; BRUNO et al, 2007). Entretanto, a substituição do cobre nos alambiques acabou por destacar a importância deste metal na

20 qualidade sensorial das aguardentes, uma vez que os destilados obtidos em alambiques de aço-inox apresentam o característico odor de sulfetos, devido à presença de dimetil sulfeto (FARIA, 2000). A redução na concentração de compostos sulfurados no produto final pode ser obtida, por exemplo, pela introdução de dispositivo de cobre

25 (Patente nº8206688) no interior do capitel de alambique de aço-inox (FARIA, 1982) (FARIA & POURCHET CAMPOS, 1989). Assim, os resultados obtidos neste estudo mostraram que é viável a utilização de outras formas de catalisadores, como a prata, que possam desempenhar ações catalíticas visando garantir a obtenção de um

destilado com boa qualidade química e sensorial e sem apresentar contaminação pelo carbamato de etila.

ESTADO DA TÉCNICA

O documento de patente PI0307861-2 ensina

5 um *sistema para redução dos resíduos de carbamato de etila em cachaça, aguardente de cana e outras bebidas alcoólicas destiladas* visando promover a redução dos teores de carbamato de etila em cachaças, aguardentes de cana e outras bebidas alcoólicas destiladas, a partir da matéria-prima recém-destilada, obtida

10 imediatamente após a saída do resfriador ou equivalente do sistema de destilação, preservando ao máximo suas características sensoriais. A invenção 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 e função da

15 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 carbamato de etila, de cinética lenta, onde apenas cerca de 20 % de

20 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.

O documento de patente PI0302778-

25 3, intitulado *dispositivo para tratamento da cachaça recém-destilada* ensina uma invenção que se destina a reduzir o teor de aldeídos na cachaça recém-destilada mediante ação simultânea de microbolhas de ar e material adsorvente apropriado, por intervalo de tempo ajustável conforme a conveniência de cada caso. O dito dispositivo é

constituído de um recipiente cilíndrico (1), dotado de um ou mais filtros de cerâmica porosa na base (2), por onde é feita a injeção de ar comprimido (3). A cachaça recém-distilada é encaminhada diretamente ao recipiente pela sua parte inferior (4), nele permanecendo até que o nível atinja a tubulação de saída (5), que dirige a cachaça para o tanque de recepção do destilado de coração. No percurso dentro do recipiente, a cachaça entra em contato com ar disperso em microbolhas, que é injetado através do(s) filtro(s) de cerâmica porosa, e ainda com material adsorvente adequado (6).

Já o documento PI0601586-7, intitulado *processo de uso do abrandador quitosana, como removedor de congêneres secundários tóxicos de destilados, principalmente da aguardente de cana ou cachaça*, descreve a patente de invenção de um processo de purificação de bebidas destiladas pela utilização de quitosana para remoção de compostos secundários ou congêneres presentes, que são os responsáveis pelos efeitos negativos (toxicológicos) da ingestão da bebida e de sabores desagradáveis. Mais precisamente, a presente invenção visa a um novo processo para obtenção de cachaça de qualidade, a qual consiste em utilizar a substância quitosana para remover certos elementos indesejáveis da aguardente de cana-cachaça, como remoção de diversos aldeídos presentes na cachaça, como acetaldeído, formaldeído, n-butiraldeído, benzaldeído, valeraldeído, furfural e hidroximetilfurfural e de ésteres, como acetato de etila, carbamato de etila, caprilato de etila e outros.

O documento de patente PI8206688-4 ensina um *processo para a eliminação de cobre contaminante das bebidas fermento - destiladas e o equipamento para realizar o dito processo*, apresentando o produto final de boas qualidades organolépticas das aguardentes. O processo e o equipamento para realizá-lo consistem

das etapas: A. introdução dos vapores alcoólicos, provenientes do vinho em ebulição no dispositivo de contato (8); B. remoção pelo cobre das substâncias indesejáveis que acompanham os vapores alcoólicos, durante a destilação; C. condução dos vapores alcoólicos isentos das substâncias indesejáveis ao tubocondensador (4); D. resfriamento dos vapores alcoólicos na serpentina (5), cujo fluido de resfriamento é a água ; E. recolhimento do produto condensado no reservatório (7) instalado na base da serpentina (5). Atualização: "dispositivo para eliminação de cobre contaminante das aguardentes".

10 Refere-se a presente invenção a um dispositivo para eliminar o cobre contaminante existente em processos de obtenção de aguardentes. O dispositivo é constituído de tubos concêntricos de cobre (9), (10) e (11) unidos entre si, através de hastes (14) e fixados internamente entre a curcubita (1) e o capital (3) do alambique, por meio de suportes (12) de sustentação, localizados no tubo externo (9), visando aumentar a área de cobre em contato com os vapores alcoólicos na ascendente para eliminar substâncias indesejáveis, ditos tubos possuindo na extremidade inferior, uma tela de cobre (13) e preenchidos internamente com fios ou palha de cobre (15).

20 Como é do conhecimento dos técnicos no assunto, no Brasil, a cachaça é o destilado mais consumido e ocupa o segundo lugar entre as bebidas alcoólicas, perdendo apenas para a cerveja. O país produz aproximadamente 1,3 bilhão de litros de cachaça por ano. Atualmente, são mais de 40 mil produtores (4 mil marcas). As micro-empresas correspondem a 99% do total de produtores. Suas atividades agropecuárias incluem a produção de milho, feijão, café, e leite, entre outras, e a produção de Cachaça. O setor da Cachaça é responsável pela geração de mais de 600 mil empregos, diretos e indiretos (IBRAC, 2009b).

Conforme dados divulgados pela Associação Brasileira de Bebidas (ABRABE, 2008), baseados nos levantamentos de mercado da ACNielsen e da International Wine and Spirit Record (IWSR), o mercado nacional de bebidas, em relação ao volume, está
5 dividido entre: cerveja (88,8%), seguido pela cachaça (6,6%), e o restante do mercado, para as demais bebidas (4,6%).

A cachaça constitui a terceira bebida destilada mais consumida no planeta de acordo com o ranking mundial do consumo de destilados publicado pelo Programa Brasileiro de
10 Desenvolvimento da Cachaça (PBDAC). Essa baixa participação das exportações revela que a bebida detém significativo potencial de mercado. Tendo em vista este ranking, a cachaça perde somente para: a vodka e o sochu (bebida obtida da destilação do mosto fermentado de arroz, adicionado ou não de tubérculo, raiz amilácea e
15 cereal, em conjunto ou separadamente), e ganha de várias bebidas destiladas bastante tradicionais como: rum, gim, whisky e conhaque (VERDI, 2006).

Mesmo com a produção de 1,3 bilhão de litros, menos de 1% da Cachaça produzida anualmente é exportada.
20 Atualmente, são aproximadamente 180 empresas exportadoras e a Cachaça é exportada para mais de 55 mercados (IBRAC, 2009a).

Um dos maiores entraves para aumento da participação e sobrevivência dessas empresas no mercado é a alta carga tributária a qual o setor está sujeito. Essa alta carga tributária
25 tem um impacto devastador para o setor, principalmente para micro e pequenas empresas e contribui para o aumento da informalidade (ALVES, 2009).

Ainda segundo o Instituto Brasileiro da Cachaça – IBRAC (2009a), em 2008 foram exportados 11,09 milhões

de litros gerando uma receita de US\$ 16,41 milhões, o que representou um crescimento de 18% em valor e 20% em volume em relação a 2007. Dentre os principais mercados de destino da Cachaça figuram os países pertencentes ao Mercosul: Paraguai, Uruguai e Argentina, além de outros países da América do Sul como o Chile e a Bolívia.

Atualmente, a barreira técnica de maior relevância na exportação da cachaça é o carbamato de etila. O carbamato de etila, que é uma substância potencialmente carcinogênica encontrada, principalmente, em certas bebidas fermento-destilladas, nas quais se incluem a aguardente de cana e a cachaça. A presença do carbamato de etila, em níveis traço (<10 ppb), é comum em diversos alimentos e bebidas onde ocorrem processos fermentativos, como os vinhos, iogurtes, queijos e cervejas. Sua ocorrência nesses produtos dificilmente ultrapassa 10-20 ppb (NOVAES, 1997; RIFFKIN et al., 1989 appud BRUNO, 2006). Entretanto, a sua presença tem sido uma preocupação para os produtores por estar sendo encontrada em grandes concentrações na aguardente de cana e cachaça, superando o limite de 150 mg/L estabelecido pela legislação nacional.

O mecanismo de formação de carbamato de etila em bebidas alcoólicas ainda não é bem compreendido. Em vinhos, os precursores são uréia, carbamilsfato, arginina e citrulina, formados durante as fermentações alcoólica e malolática. Estes podem reagir com o etanol em pH ácido, formando o carbamato de etila, sendo a reação favorecida pelo aumento da concentração dos reagentes, do tempo e da temperatura (LAWRENCE et al, 1990 appud LABANCA, 2008; ORDUNÃ et al, 2000; UTHURRY et al, 2006).

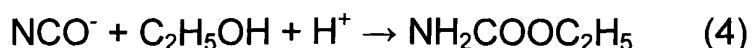
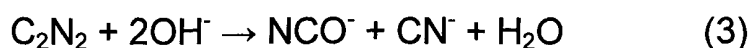
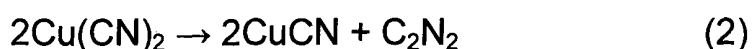
Em destilados, a formação de carbamato de

etila pode ocorrer antes, durante e depois do processo de destilação (BOSCOLO, 2001), incluindo o armazenamento da bebida, pela reação do etanol com alguns compostos nitrogenados (NAGATO et al, 2003). Praticamente “todo” o carbamato de etila é formado 24 - 48 h
5 após a destilação (ARESTA et al, 2001).

A formação antes da destilação ocorre pelas mesmas vias apresentadas para vinhos. Entretanto, a contribuição do carbamato de etila, formado na etapa de fermentação, para o produto final não é considerável, uma vez que o ponto de ebulição deste
10 composto é 185°C e o processo de destilação o remove quase por completo (ARESTA *et al.*, 2001). Por isso, os níveis de carbamato de etila nesses produtos foram associados a precursores nitrogenados que aparecem durante a destilação (MACKENZIE *et al.*, 1990; BUJAKE, 1992 *appud* BRUNO, 2006; TAKI *et al.*, 1992 *appud*
15 BRUNO, 2006; NOVAES, 1997; ARESTA *et al.*, 2001).

O precursor indicado como sendo o mais importante para a formação do carbamato de etila em destilados é o íon cianeto (CN⁻) (MACKENZIE *et al.*, 1990). Este pode ser formado pela decomposição térmica ou enzimática de glicosídeos
20 cianogênicos.

Um dos mecanismos, que envolve a complexação do cianeto pelo Cu²⁺, seguida pela oxidação a cianogênio e subsequente desproporcionamento a cianato, pode ser observado nas equações abaixo relacionadas. O cianato, por sua vez,
25 pode reagir com o etanol e formar o carbamato de etila.



Estas equações demonstram as reações que envolvem a formação do carbamato de etila, a partir do íon cianeto, na presença de cobre.

Outro mecanismo envolve a auto-oxidação de compostos insaturados presentes em bebidas alcoólicas pela ação da luz UV, gerando radicais livres (orgânicos ou hidroperóxidos) que catalisam a oxidação do cianeto a cianato (ARESTA *et al.*, 2001).

Tendo o cianeto como precursor, os fatores que influem na formação do carbamato de etila em bebidas destiladas são: pH, conteúdo em etanol (RIFFKIN *et al.*, 1989 *appud* BRUNO, 2006; ARESTA *et al.*, 2001), temperatura, proximidade de grupos carbonila em moléculas orgânicas, concentração dos íons Cu^{2+} (ARESTA *et al.*, 2001) e incidência de luz UV (SCHEHL, 2005; LACHENMEIER *et al.*, 2005).

Na produção de cachaça, as medidas preventivas mais recomendadas para evitar a interação do Cu^{2+} com precursores do carbamato de etila, especialmente o cianeto, consistem em trocar as partes descendentes dos aparelhos de destilação, em cobre, para aço inoxidável (ARESTA *et al.*; BOSCOLO, 2001; ANDRADE-SOBRINHO *et al.*, 2002), 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 (ARESTA *et al.*, 2001).

A utilização de aço-inox, ao invés de cobre, na construção dos alambiques (FARIA & POURCHET CAMPOS, 1989) assim como a realização da dupla destilação (BIZELLI, 2000) vem sendo destacados como processos importantes na redução dos teores de cobre e de carbamato de etila na cachaça (LELIS, 2006; BRUNO *et al.*, 2007).

A substituição do cobre nos alambiques acabou por destacar a importância deste metal na qualidade sensorial das aguardentes. Os destilados obtidos em alambiques de aço-inox apresentam o característico odor de sulfetos, devido à presença de
5 dimetil sulfeto (FARIA, 2000).

A redução na concentração de compostos sulfurados no produto final pode ser obtida, por exemplo, pela introdução de dispositivo de cobre no interior do capitel de alambique de aço-inox (FARIA, 1982) (FARIA & POURCHET CAMPOS, 1989) e
10 também pela utilização do processo de bidestilação (ROTA, 2009).

Em vista disso, ao longo do tempo foram procedidos estudos visando eliminar esses problemas e, como resultado, foi desenvolvido um processo que envolve a utilização de prata na destilação da cachaça, objeto da presente patente, que reduz
15 a quantidade de carbamato de etila presente no produto final

Com base nestes estudos anteriores, julgamos oportuno verificar a eficiência da utilização de outras formas de catalisadores, como a prata, que possam desempenhar ações catalíticas visando garantir a obtenção de um destilado com boa
20 qualidade química e sensorial e sem apresentar contaminação pelo carbamato de etila. A prata é o metal nobre de maior uso industrial e por conta de suas propriedades catalíticas é ideal para uso como catalisador em reações de oxidação.

OBJETIVO

25 O objetivo da presente patente é introduzir a ação catalítica da prata durante o processo de destilação da cachaça. Nesse sentido, foi realizado um estudo comparativo entre aguardentes obtidas em alambiques de cobre e, em alambiques de aço inox, contendo ou não o dispositivo de prata ou de cobre, baseado na

determinação do teor de carbamato de etila, e na aceitação sensorial das cachaças obtidas.

MATERIAL E MÉTODOS

Com vistas a verificar o efeito da prata, comparativamente ao cobre, presentes nos alambiques, na composição dos destilados neles obtidos, e, considerando-se os inúmeros fatores que também podem ter efeito nessa composição, optamos por comparar destilados pareados, ou seja, oriundos de um mesmo vinho e destilados nas mesmas condições em alambiques idênticos, exceto em relação ao material de construção (de cobre e de aço-inox), podendo conter ou não, no interior dos seus capitéis, dispositivos metálicos.

MATERIAL

Quatro amostras de aguardente de cana-de-açúcar, obtidas, em laboratório, a partir de vinhos de cana comuns foram avaliados comparativamente nesse estudo. Para tanto, foram utilizados alambiques de mesmo tamanho e formato, com capacidade de 20 litros, sendo um de cobre e o outro de aço-inox. No interior do capitel do alambique de aço-inox havia ainda a possibilidade de ser acrescentado um dispositivo de cobre ou um dispositivo de prata, sendo possível, desta maneira, destilar vinhos comuns em quatro tipos diferentes de alambiques: alambique de cobre, alambique de aço-inox, alambique de aço-inox com dispositivo de cobre no interior do capitel e alambique de aço-inox com dispositivo de prata no interior do capitel.

OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

As quatro amostras de cachaça, já mencionadas, foram produzidas no Laboratório Didático do Departamento de Alimentos e Nutrição (DAN), da Faculdade de

Ciências Farmacêuticas (FCF) da UNESP, campus de Araraquara-SP, no mês de novembro de 2007.

Utilizando-se os quatro tipos de alambiques já mencionados, foram obtidas quatro amostras de aguardente de cana-de-açúcar pelo processo tradicional de destilação da seguinte maneira:

Cachaças Tradicionais: para a produção de cada cachaça foram utilizados 20 litros de vinho, sendo necessário um total de 80 litros para a produção das 4 cachaças tradicionais. Durante as destilações, o destilado foi recolhido em três frações distintas. A fração “cabeça” do destilado foi recolhida até o teor alcoólico de 60% (V/V) a 20 °C e, a seguir, foi recolhida a fração “coração” até o teor de 40±1% (V/V) de álcool a 20 °C, principal objetivo da destilação e que constituiu a bebida. Finalmente, separou-se a fração “cauda”, fração final da destilação, a qual foi recolhida até atingir 5% (V/V) a 20 °C.

Desta forma, foram portanto obtidas as quatro cachaças, a partir do mesmo caldo fermentado, que foram designadas pelas letras:

A – cachaça destilada em alambique de cobre
B – cachaça destilada em alambique de aço inox

C – cachaça destilada em alambique de aço inox contendo um dispositivo de cobre em seu capitel

D – cachaça destilada em alambique de aço inox contendo um dispositivo de prata em seu capitel

Cabe destacar que as amostras pareadas foram destiladas em alambiques de mesmo tamanho, formato, capacidade e em condições semelhantes, apresentando, portanto, como principal diferença entre si, o material do alambique e a

presença ou ausência de prata ou de cobre no interior do capitel.

Ao final dos ensaios, a fração “coração” de cada amostra foi envasada em frascos de vidro previamente higienizados, de 700 mL, e fechados com rolha de plástico, dando
5 origem à cada uma das cachaças que foram avaliadas neste trabalho.

MÉTODOS

As quatro cachaças obtidas foram submetidas a determinação do teor de carbamato de etila e a testes sensoriais, de acordo com as seguintes metodologias:

10 DETERMINAÇÃO DE CARBAMATO DE ETILA

O teor de carbamato de etila foi determinado em um cromatógrafo em fase gasosa acoplado a um espectrômetro de massas operando em modo SIM ($m/z = 62$). Foi utilizada uma coluna HP-FFAP (48m x 0,20mm x 0,33m), com gradiente de
15 temperatura de 90 °C (2 minutos), taxa de aquecimento de 10 °C/min até 150 °C e outra taxa de aquecimento de 40 °C/min até 220 °C (2 minutos). As temperaturas do injetor e do detector foram, respectivamente, de 230 °C e 240 °C (Nogato *et al*, 2003).

RESULTADOS

20 A concentração do carbamato de etila presente nas amostras de cachaça que foram avaliadas apresentam-se todas dentro do limite de 150 µg/L, estabelecido pela legislação brasileira que entrou em vigor a partir de 29 de junho de 2010.

Os maiores teores de carbamato de etila foram
25 encontrados nas amostras produzidas na ausência de cobre, ou seja, com menores teores de cobre, comportamento que também foi observado em estudos realizados por Barcelos *et al* (2007). Em outros estudos também não foram observadas correlações significativas (em nível de 5%) entre os teores de carbamato de etila e outros

parâmetros de qualidade como os teores de cobre (ANDRADE-SOBRINHO *et al*, 2009), grau alcoólico e pH (LABANCA, 2008).

Dentre as amostras, cabe destacar o teor de carbamato de etila presente na cachaça produzida em alambique de aço-inox contendo o dispositivo de prata (amostra D), que ficou abaixo do limite de quantificação. Este resultado mostra que a prata, certamente, contribui para a redução deste composto, possivelmente reagindo com os precursores do carbamato de etila e formando compostos incapazes de serem transferidos para o destilado.

CONCLUSÃO

Sensorialmente, não se observou diferença significativa entre as diferentes amostras produzidas nos processos estudados, tendo todas as cachaças avaliadas apresentado uma boa aceitação. Esses resultados demonstram que a utilização do processo de destilação tradicional, assim como a presença dos diferentes metais colocados no interior dos alambiques não alteram a qualidade sensorial do destilado, indicando ser perfeitamente possível seu uso para reduzir ou mesmo eliminar compostos indesejáveis.

Não se tem conhecimento de processo de destilação para redução da contaminação de bebidas alcoólicas que reúna conjuntamente todas as características construtivas e funcionais acima relatadas, e que diretamente ou indiretamente, é ou foi tão efetivo quanto o processo objeto da presente patente.

Tendo sido descrita e ilustrada a presente invenção, é para ser compreendido que a mesma pode sofrer inúmeras modificações e variações em sua forma de realização, desde que tais modificações e variações não se afastem a partir do espírito e escopo da invenção, tal como definidos nas reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÃO

1 - Processo de destilação para redução de contaminação por carbamato de etila em bebidas alcoólicas, caracterizado pelo fato de utilizar um dispositivo de prata como catalisador dos contaminantes.

2 – Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender ao menos as seguintes etapas:

- inserção do dispositivo de prata no interior do capitel de alambique;

- manutenção do dispositivo de prata no interior do capitel de alambique durante todo o processo de destilação.

3 - Uso de dispositivo de prata em processos de destilação de bebidas alcoólicas, caracterizado pelo fato de que o dispositivo atua como catalisador da reação de formação de carbamato de etila.

4 - Uso de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o dispositivo reduz o nível de contaminação por carbamato de etila do produto final da destilação.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2013/000189

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C12G3/12 (2006.01), C12H1/12 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C12G3/12, C12H1/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Epodoc, Espacenet, Google

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ALINE FERREIRA CAVALCANTI. Dissertação de Mestrado: "Bidestilação em alambiques contendo dispositivos de prata e cobre e sua influência na qualidade da cachaça". Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Departamento de Alimentos e Nutrição. Universidade Estadual Paulista. Araraquara. 2009 (see abstract, item 5, 2, 3, pag. 73; and conclusions pag. 86)	01 a 04
A	BR 0307861 A (DELMO SANTIAGO VAITSMAN [BR]) 30 August 2005 (2005--08-30) (see the whole document)	01 a 04
A	DE 3734400 A1 (CHRISTOPH NORBERT DR [DE]) 27 April 1989 (1989-04-27) (see the whole document)	01 a 04

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20/06/2013

Date of mailing of the international search report

1 2 0 7 1 3

Name and mailing address of the ISA/


**INSTITUTO NACIONAL DA
PROPRIEDADE INDUSTRIAL**
Rua Sao Bento nº 1, 17º andar
cep: 20090-010, Centro - Rio de Janeiro/RJ

Facsimile No.

Authorized officer

Elieiton Rezende Coelho

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2013/000189

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BR 0302778 A (MAIA AMAZILE BIAGIONI RIBEIRO [BR]) 05 April 2005 (2005-04-05) (see the whole document)	01 a 04
A	BRPI 0601586 (CARLOS ATILA ALVARES DA SILVA [BR]) 13 April 2006 (200-04-13) (see the whole document)	01 a 04
A	BR 8206688 A (JOAO BOSCO FARIA)	01 a 04
A	ANDRADE SOBRINHO, Luiz Gualberto de et al. Teores de carbamato de etila em aguardentes de cana e mandioca: parte II. Quím. Nova [online]. vol.32, n.1, pp. 116-119. 2009. (see the whole document)	01 a 04
A	ARESTA, M.; BOSCOLO, M.; FRANCO, D. W. Copper (II) Catalysis in Cyanide Conversion into Ethyl Carbamate in spirits and Relevant Reactions. Journal of Agricultural and Food Chemical. 49(6): 2819-2824. 2001. (see the whole document)	01 a 04
A	W. M. MACKENZIE, A. H. CLYNE, L. S. MACDONALD. Ethyl carbamate formation in grain based spirits: part ii the identification and determination of cyanide related species involved in ethyl carbamate formation in scotch grain whisky. Journal of the Institute of Brewing. 96(4)223-232. 1990. (see the whole document)	01 a 04

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/BR2013/000189

BR 0307861 A	2005-08-30	NONE	
-----	-----	-----	-----
BR 0302778 A	2005-04-05	NONE	
-----	-----	-----	-----
BRPI 0601586		NONE	
-----		-----	-----
BR 8206688 A	1984-06-26	NONE	
-----	-----	-----	-----
DE 3734400 A1	1989-04-27	DE 3705954 A1	1988-09-08
		DE 3734400 C2	1998-07-02
-----	-----	-----	-----

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Depósito internacional N°

PCT/BR2013/000189

A. CLASSIFICAÇÃO DO OBJETO

C12G3/12 (2006.01), C12H1/12 (2006.01)

De acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC) ou conforme a classificação nacional e IPC

B. DOMÍNIOS ABRANGIDOS PELA PESQUISA

Documentação mínima pesquisada (sistema de classificação seguido pelo símbolo da classificação)

C12G3/12, C12H1/12

Documentação adicional pesquisada, além da mínima, na medida em que tais documentos estão incluídos nos domínios pesquisados

Base de dados eletrônica consultada durante a pesquisa internacional (nome da base de dados e, se necessário, termos usados na pesquisa)

Epodoc, Espacenet, Google

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações N°
X	ALINE FERREIRA CAVALCANTI. Dissertação de Mestrado: "Bidestilação em alambiques contendo dispositivos de prata e cobre e sua influência na qualidade da cachaça". Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Departamento de Alimentos e Nutrição. Universidade Estadual Paulista. Araraquara. 2009 (vide resumo, item 5.2.3, pág. 67; item 5.3, pág. 73; e "Conclusões" pág. 86)	01 a 04
A	BR 0307861 A (DELMO SANTIAGO VAITSMAN [BR]) 30 agosto 2005 (2005-08-30) (vide documento completo)	01 a 04
A	DE 3734400 A1 (CHRISTOPH NORBERT DR [DE]) 27 abril 1989 (1989-04-27) (vide documento completo)	01 a 04

☒ Documentos adicionais estão listados na continuação do quadro C☒ Ver o anexo de famílias das patentes

* Categorias especiais dos documentos citados:

"A" documento que define o estado geral da técnica, mas não é considerado de particular relevância.

"E" pedido ou patente anterior, mas publicada após ou na data do depósito internacional

"L" documento que pode lançar dúvida na(s) reivindicação(ões) de prioridade ou na qual é citado para determinar a data de outra citação ou por outra razão especial

"O" documento referente a uma divulgação oral, uso, exibição ou por outros meios.

"P" documento publicado antes do depósito internacional, porém posterior a data de prioridade reivindicada.

"T" documento publicado depois da data de depósito internacional, ou de prioridade e que não conflita como depósito, porém citado para entender o princípio ou teoria na qual se baseia a invenção.

"X" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada nova e não pode ser considerada envolver uma atividade inventiva quando o documento é considerado isoladamente.

"Y" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada envolver atividade inventiva quando o documento é combinado com outro documento ou mais de um, tal combinação sendo óbvia para um técnico no assunto.

"&" documento membro da mesma família de patentes.

Data da conclusão da pesquisa internacional

20/06/2013

Data do envio do relatório de pesquisa internacional:

120713

Nome e endereço postal da ISA/BR



INSTITUTO NACIONAL DA
PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Rua São Bento nº 1, 17º andar
cep: 20090-010, Centro - Rio de Janeiro/RJ

N° de fax:

+55 21 3037-3663

Funcionário autorizado

Elieiton Rezende Coelho

N° de telefone:

+55 21 3037-3984/3742

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Depósito internacional Nº

PCT/BR2013/000189

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
A	BR 0302778 A (MAIA AMAZILE BIAGIONI RIBEIRO [BR]) 05 abril 2005 (2005-04-05) (vide documento completo)	01 a 04
A	BRPI 0601586 (CARLOS ATILA ALVARES DA SILVA [BR]) 13 abril de 2006 (2006-04-13) (vide documento completo)	01 a 04
A	BR 8206688 A (JOAO BOSCO FARIA) 26 junho 1984 (1984-06-26) (vide documento completo)	01 a 04
A	ANDRADE SOBRINHO, Luiz Gualberto de et al. Teores de carbamato de etila em aguardentes de cana e mandioca: parte II. Quím. Nova [online]. vol.32, n.1, pp. 116-119. 2009. (vide documento completo)	01 a 04
A	ARESTA, M.; BOSCOLO, M.; FRANCO, D. W. Copper (II) Catalysis in Cyanide Conversion into Ethyl Carbamate in spirits and Relevant Reactions. Journal of Agricultural and Food Chemical. 49(6): 2819-2824. 2001. (vide documento completo)	01 a 04
A	W. M. MACKENZIE, A. H. CLYNE, L. S. MACDONALD: Ethyl carbamate formation in grain based spirits: part ii the identification and determination of cyanide related species involved in ethyl carbamate formation in scotch grain whisky. Journal of the Institute of Brewing. 96(4)223-232. 1990. (vide documento completo)	01 a 04

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL
 Informação relativa a membros da família da patentes

Depósito internacional Nº
 PCT/BR2013/000189

Documentos de patente citados no relatório de pesquisa	Data de publicação	Membro(s) da família de patentes	Data de publicação
BR 0307861 A	2005-08-30	Nenhum	
BR 0302778 A	2005-04-05	Nenhum	
BRPI 0601586	--	Nenhum	
BR 8206688 A	1984-06-26	Nenhum	
DE 3734400 A1	1989-04-27	DE 3705954 A1 DE 3734400 C2	988-09-08 998-07-02