**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Aspectos da qualidade do açúcar: impactos de diferentes
condições de armazenamento e método de classificação por
espectroscopia Raman**

Jéssica Rodrigues Jambassi

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestra em Ciências. Área de concentração:
Microbiologia Agrícola

**Piracicaba
2017**

Jéssica Rodrigues Jambassi
Engenheira Agrônoma

Aspectos da qualidade do açúcar: impactos de diferentes condições de armazenamento e método de classificação por espectroscopia Raman

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof. Dr. **CLÁUDIO LIMA DE AGUIAR**

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestra em Ciências. Área de concentração:
Microbiologia Agrícola

Piracicaba
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA – DIBD/ESALQ/USP

Jambassi, Jéssica Rodrigues

Aspectos da qualidade do açúcar: impactos de diferentes condições de armazenamento e método de classificação por espectroscopia Raman / Jéssica Rodrigues Jambassi. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2017.

147 p.

Dissertação (Mestrado) - - USP / Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Açúcar 2. Qualidade 3. Armazenamento 4. Espectroscopia I.
Título

Dedico este trabalho aos meus pais Márcio Alexandre Jambassi e Camila Rodrigues Jambassi, ao meu querido irmão Márcio Gustavo Jambassi, a minha grande amiga Luana Ribeiro da Cunha, e ao Supremo Deus.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Supremo Deus pela permissão de iniciar e finalizar este trabalho.

Aos meus pais Márcio Alexandre Jambassi e Camila Rodrigues Jambassi pelo apoio e dedicação em todas as etapas não só deste curso mas de toda a minha vida.

A toda a minha família, em especial meus avós Sérgio Rodrigues, Maria Helena Rodrigues e Luzia Aparecida Bortollotti Purcini, pelo orgulho, torcida e apoio que demonstraram quando passei no vestibular e no mestrado.

Ao meu irmão Márcio Gustavo Jambassi por sempre estar ao meu lado me inspirando pela sua resiliência e dedicação.

A Luana Ribeiro da Cunha pela indicação a USP, pela companhia de quase todos os dias desta trajetória, pelas palavras amigas nos momentos bons e ruins e pela amizade nestes últimos 7 anos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Claudio Lima de Aguiar, pelo acolhimento no treinamento técnico, pela confiança em mim e em meu trabalho e por tudo o que me ensinou em conteúdo e experiência de vida, meus sinceros agradecimentos.

Agradeço também aos integrantes do Laboratório Hugot de tecnologia em Sucroderivados e do Grupo de Pesquisa Hugot-Bioenergia, pela amizade, acolhimento, pelos muitos sorrisos, ensinamentos e pela ajuda e conselhos durante o desenvolvimento do trabalho.

Agradeço também a CAPES pelo apoio financeiro, a Metrohm pela disponibilidade do equipamento para as análises espectroscópicas, ao Prof. Dr. Marcos Kamogawa pelos ensinamentos e auxílio no tratamento dos dados e a Prof. Dr. Sonia Maria de Stefano Piedade pelo auxílio nas análises estatísticas e ao professor Célio Pasquini pelo auxílio com o curso e colaboração ao compartilhar conhecimento em espectroscopia.

*“Você pode sobreviver, mas sobrevivência não é vida.
Opte por aquilo que faz o seu coração vibrar.
Apesar de todas as consequências.”*

Rajneesh Chandra Mohan Jain (Osho)

SUMÁRIO

RESUMO	8
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	15
1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1. MATÉRIA-PRIMA: ASPECTOS GERAIS DA CANA-DE-AÇÚCAR	19
2.2. O MERCADO DO AÇÚCAR	22
2.3. PROCESSAMENTO DA CANA-DE-AÇÚCAR	23
2.3.1. Processo convencional de produção de açúcar cristal branco	24
2.3.2. Processo de produção de açúcar VHP e V-VHP	25
2.3.3. Processo de produção do açúcar refinado	26
2.4. GARANTIA DA QUALIDADE DO AÇÚCAR	26
2.4.1. Itens de especificação do açúcar	27
2.4.2. Qualidade do açúcar armazenado	32
2.4.2.1. Sacarose: aspectos físico-químicos e microbiológicos	33
2.4.2.1.1. Morfologia e formação dos cristais	34
2.4.2.1.2. Higroscopicidade: ganho de umidade e empedramento do açúcar	37
2.4.2.1.3. Amarelecimento do açúcar: mecanismos de ação que favorecem o ganho de cor	40
2.4.2.1.4. Aspectos microbiológicos do açúcar	45
3. MATERIAL E MÉTODOS	47
3.1. AQUISIÇÃO DAS AMOSTRAS E CONDUÇÃO DOS EXPERIMENTOS	47
3.2. DETERMINAÇÃO DE COR ICUMSA	50
3.3. DETERMINAÇÃO DA UMIDADE	51
3.4. DETERMINAÇÃO DE AÇÚCARES REDUTORES	51
3.5. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SACAROSE	52
3.6. ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS	52
3.6.1. Contagem de bactérias mesófilas totais (aeróbias)	52
3.6.2. Contagem de fungos (bolores e leveduras)	53
3.7. ESPECTROSCOPIA RAMAN	53
3.7.1. Análise de Componentes Principais (PCA)	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	57
4.2. UMIDADE DO AÇÚCAR	58
4.2.1. Variação da umidade em açúcar cristal branco tipo 1 a 30, 40 e 50 °C	58
4.2.1. Variação da umidade em açúcar refinado amorfo a 30, 40 e 50 °C	64
4.2.2. Variação da umidade do açúcar VHP a 30, 40 e 50 °C	69
4.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE ÁGUA	74
4.4. COR ICUMSA	80
4.4.1. Ganho de cor em açúcar cristal branco tipo 1 a 30, 40 e 50 °C	80

4.4.2. Ganho de cor em açúcar refinado amorfo a 30, 40 e 50 °C	85
4.4.3. Ganho de cor em açúcar VHP a 30, 40 e 50 °C	90
4.5. AÇÚCARES REDUTORES	95
4.5.1. Teor de açúcares redutores em açúcar cristal branco tipo 1 a 30, 40 e 50 °C	95
4.5.2. Teor de açúcares redutores em açúcar refinado amorfo a 30, 40 e 50 °C	100
4.5.3. Teor de açúcares redutores em açúcar VHP a 30, 40 e 50 °C	104
4.6. SACAROSE	108
4.6.1. Teor de sacarose em açúcar cristal branco tipo 1 a 30, 40 e 50 °C	108
4.6.2. Teor de sacarose em açúcar refinado amorfo a 30, 40 e 50 °C	110
4.6.3. Teor de sacarose em açúcar VHP a 30, 40 e 50 °C	112
4.7. ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS	114
4.7.1. Bactérias mesófilas	115
4.7.2. Fungos (Bolores e leveduras)	118
4.8. ESPECTROSCOPIA RAMAN: ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)	121
5. CONCLUSÃO	131
REFERÊNCIAS	133

RESUMO

Aspectos da qualidade do açúcar: impactos de diferentes condições de armazenamento e método de classificação por espectroscopia Raman

A agroindústria canavieira no Brasil exerce grande influência no mercado especialmente pelos produtos como, por exemplo, o açúcar que é de consumo diário de todos. Devido à crescente demanda por produtos que combinem uma boa qualidade e maior durabilidade na residência do consumidor e/ou armazenamento, faz-se necessários estudos na área de forma a estabelecer variáveis que possam inibir os processos de degradação/deterioração em função do tempo e das variações do ambiente. Assim, este trabalho objetivou avaliar a alteração do açúcar durante o armazenamento e utilizar a técnica de espectroscopia Raman para classificar os açúcares a partir dos seus espectros. Foram medidos a cada 7 dias durante 70 dias de armazenamento amostras de açúcar cristal branco tipo 1, açúcar refinado amorfo e açúcar VHP, quanto a sua cor ICUMSA, umidade, açúcares redutores, sacarose e contagem de bactérias mesófilas e de bolores e leveduras, de modo a avaliar a alteração destes fatores durante um período de armazenamento sob condições de temperatura de 30, 40 e 50 °C e umidade relativa do ar de 50, 60, 70 e 80%. Todas as amostras apresentaram aumento na umidade, cor e açúcares redutores, enquanto que os níveis de sacarose e o crescimento biológico permaneceram estáveis ao final dos 70 dias de armazenamento. As isotermas de sorção calculadas mostraram a perda de umidade para a atmosfera em umidades relativas abaixo de 60% e o ganho de umidade do açúcar em umidades relativas acima de 70%. Para a análise com espectroscopia Raman foram utilizadas amostras dos açúcares cristal branco tipo 1, refinado amorfo, VHP, orgânico cristal branco, orgânico cristal dourado e mascavo, de maneira a classificá-los quanto a sua identidade.

Palavras-chave: Açúcar; Qualidade; Armazenamento; Espectroscopia

ABSTRACT

Aspects of sugar quality: impacts of different storage conditions and method of classification by Raman spectroscopy

The sugarcane agroindustry in Brazil exerts a great influence in the market especially by the products, for example, the sugar that is of daily consumption of all. Due to the increasing demand for products that combine good quality and durability in consumer residence and / or storage, studies are needed in the area to establish variables that can inhibit degradation / deterioration processes as a function of time and Variations. Thus, this work aimed to evaluate the sugar alteration during storage and to use the Raman spectroscopy technique to classify the sugars from their spectra. Samples of type 1 white sugar, amorphous refined sugar and VHP sugar were measured every 7 days for 70 days of storage for their ICUMSA color, moisture, reducing sugars, sucrose and counting of mesophilic bacteria and mold and yeast, of To evaluate the change of these factors during a storage period under temperature conditions of 30, 40 and 50 ° C and relative humidity of 50, 60, 70 and 80%. All samples presented increase in moisture, color and reducing sugars, while sucrose levels and biological growth remained stable at the end of the 70 days of storage. The calculated sorption isotherms showed the loss of moisture to the atmosphere at relative humidity below 60% and the moisture gain of the sugar at relative humidity above 70%. Samples of white crystalline type 1, amorphous refined, VHP, organic white crystal, organic gold and brown crystals were used for the analysis with Raman spectroscopy, in order to classify them as to their identity. The principal component analysis was performed, which showed that the technique is efficient in the separation of these types of sugars.

Keywords: Sugar; Quality; Storage; Spectroscopy

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. (A) DISPOSIÇÃO DAS FOLHAS, LOCALIZAÇÃO DO NÓ E DO ENTRENÓ NO COLMO. (B) DETALHES DAS ESTRUTURAS CONTIDAS NO NÓ..	20
FIGURA 2. TIPOS DE AÇÚCARES MAIS COMUMENTE PRODUZIDOS PELAS USINAS.	23
FIGURA 3. FLUXOGRAMA DESTACANDO AS PRINCIPAIS ETAPAS DA PRODUÇÃO DE AÇÚCAR CRISTAL BRANCO, AÇÚCAR VHP, AÇÚCAR V-VHP E AÇÚCAR REFINADO..	25
FIGURA 4. ESTRUTURA QUÍMICA DA MOLÉCULA DE SACAROSE.....	34
FIGURA 5. (A) 15 FORMAS DA FORMAÇÃO DO CRISTAL DE SACAROSE. (B) 8 FACES DE MAIOR IMPORTÂNCIA..	35
FIGURA 6. ÁRVORE DE CLASSIFICAÇÃO DO CRISTAL DE AÇÚCAR DE ACORDO COM O SEU GRAU DE AGLOMERAÇÃO. FONTE: ADAPTADO DE.....	36
FIGURA 7. ESQUEMA REPRESENTATIVO DA PELÍCULA DE MEL E SEUS PONTOS DE CONTATO. P: PONTO DE CONTATO ENTRE OS CRISTAIS.....	38
FIGURA 8. ESTÁGIOS DO EMPEDRAMENTO DO AÇÚCAR ATRAVÉS DO GANHO DE UMIDADE PROGRESSIVA NA SUPERFÍCIE. FONTE:	38
FIGURA 9. INFLUÊNCIA DOS AÇÚCARES REDUTORES SOBRE A UMIDADE DO AÇÚCAR X UMIDADE RELATIVA DO AR.	39
FIGURA 10. ESQUEMA DA REAÇÃO DE MAILLARD.....	42
FIGURA 11. VISÃO GERAL DA REAÇÃO DE MAILLARD.	43
FIGURA 12. ESQUEMATIZAÇÃO DAS VIAS DE OCORRÊNCIA DA REAÇÃO DE CARMELIZAÇÃO.	44
FIGURA 13. ESQUEMA DOS ENSAIOS EXPERIMENTAIS.....	47
FIGURA 14. DESSECADORES UTILIZADOS PARA GERAR A ATMOSFERA MODIFICADA DOS EXPERIMENTOS.	48
FIGURA 15. DIFERENÇAS ENTRE OS AÇÚCARES CRISTAL BRANCO TIPO 1, REFINADO AMORFO, VHP, MASCAVO, ORGÂNICO CRISTAL BRANCO E DOURADO (FONTE: MODIFICADO DE CEAGESP).....	54
FIGURA 16. VARIAÇÃO DA UMIDADE DO AÇÚCAR CRISTAL BRANCO TIPO 1 ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 30 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	61
FIGURA 17. VARIAÇÃO DA UMIDADE DO AÇÚCAR CRISTAL BRANCO TIPO 1 ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 40 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	62
FIGURA 18. VARIAÇÃO DA UMIDADE DO AÇÚCAR CRISTAL BRANCO TIPO 1 ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 50 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	63

FIGURA 19. VARIAÇÃO DA UMIDADE DO AÇÚCAR REFINADO AMORFO ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 30 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	66
FIGURA 20. VARIAÇÃO DA UMIDADE DO AÇÚCAR REFINADO AMORFO ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 40 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	67
FIGURA 21. VARIAÇÃO DA UMIDADE DO AÇÚCAR REFINADO AMORFO ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 50 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	68
FIGURA 22. VARIAÇÃO DA UMIDADE DO AÇÚCAR VHP ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 30 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	71
FIGURA 23. VARIAÇÃO DA UMIDADE DO AÇÚCAR VHP ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 40 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	72
FIGURA 24. VARIAÇÃO DA UMIDADE DO AÇÚCAR VHP ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 50 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	73
VALORES ABSOLUTOS INDICAM AS MÉDIAS OBTIDAS NAS ANÁLISES.	73
FIGURA 25. ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE ÁGUA EM AÇÚCAR VHP ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 30 °C.	74
FIGURA 26. ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE ÁGUA EM AÇÚCAR VHP ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 40 °C.	75
FIGURA 27. ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE ÁGUA EM AÇÚCAR VHP ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 50 °C.	75
FIGURA 28. ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE ÁGUA EM AÇÚCAR REFINADO AMORFO ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 30 °C.	76
FIGURA 29. ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE ÁGUA EM AÇÚCAR REFINADO AMORFO ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 40 °C.	76
FIGURA 30. ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE ÁGUA EM AÇÚCAR REFINADO AMORFO ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 50 °C.	77
FIGURA 31. ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE ÁGUA EM AÇÚCAR CRISTAL BRANCO TIPO 1 ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 30 °C.	78
FIGURA 32. ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE ÁGUA EM AÇÚCAR CRISTAL BRANCO TIPO 1 ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 40 °C.	78
FIGURA 33. ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE ÁGUA EM AÇÚCAR CRISTAL BRANCO TIPO 1 ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 50 °C.	79
FIGURA 34. VARIAÇÃO DA COR ICUMSA DO AÇÚCAR CRISTAL BRANCO TIPO 1 ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 30 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E	

80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	82
FIGURA 35. VARIAÇÃO DA COR ICUMSA DO AÇÚCAR CRISTAL BRANCO TIPO 1 ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 40 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	83
FIGURA 36. VARIAÇÃO DA COR ICUMSA DO AÇÚCAR CRISTAL BRANCO TIPO 1 ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 50 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	84
FIGURA 37. VARIAÇÃO DA COR ICUMSA DO AÇÚCAR REFINADO AMORFO ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 30 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	87
FIGURA 38. VARIAÇÃO DA COR ICUMSA DO AÇÚCAR REFINADO AMORFO ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 40 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	88
FIGURA 39. VARIAÇÃO DA COR ICUMSA DO AÇÚCAR REFINADO AMORFO ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 50 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	89
FIGURA 40. VARIAÇÃO DA COR ICUMSA DO AÇÚCAR VHP ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 30 °C NAS CONDIÇÃO DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	92
FIGURA 41. VARIAÇÃO DA COR ICUMSA DO AÇÚCAR VHP ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 40 °C NAS CONDIÇÃO DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	93
FIGURA 42. VARIAÇÃO DA COR ICUMSA DO AÇÚCAR VHP ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 50 °C NAS CONDIÇÃO DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	94
FIGURA 43. VARIAÇÃO TEOR DE AÇÚCARES REDUTORES DO AÇÚCAR CRISTAL BRANCO TIPO 1 ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 30 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	97
FIGURA 44. VARIAÇÃO TEOR DE AÇÚCARES REDUTORES DO AÇÚCAR CRISTAL BRANCO TIPO 1 ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 40 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	98
FIGURA 45. VARIAÇÃO TEOR DE AÇÚCARES REDUTORES DO AÇÚCAR CRISTAL BRANCO TIPO 1 ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 50 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	99
FIGURA 46. VARIAÇÃO TEOR DE AÇÚCARES REDUTORES DO AÇÚCAR REFINADO AMORFO ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 30 °C NAS	

CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	101
FIGURA 47. VARIAÇÃO TEOR DE AÇÚCARES REDUTORES DO AÇÚCAR REFINADO AMORFO ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 40 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	102
FIGURA 48. VARIAÇÃO TEOR DE AÇÚCARES REDUTORES DO AÇÚCAR REFINADO AMORFO ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 50 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	103
FIGURA 49. VARIAÇÃO TEOR DE AÇÚCARES REDUTORES DO AÇÚCAR VHP ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 30 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	105
FIGURA 50. VARIAÇÃO TEOR DE AÇÚCARES REDUTORES DO AÇÚCAR VHP ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 40 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	106
FIGURA 51. VARIAÇÃO TEOR DE AÇÚCARES REDUTORES DO AÇÚCAR VHP ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 50 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	107
FIGURA 52. VARIAÇÃO TEOR DE SACAROSE DO AÇÚCAR CRISTAL BRANCO TIPO 1 ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 30 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	109
FIGURA 53. VARIAÇÃO TEOR DE SACAROSE DO AÇÚCAR CRISTAL BRANCO TIPO 1 ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 40 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	109
FIGURA 54. VARIAÇÃO TEOR DE SACAROSE DO AÇÚCAR CRISTAL BRANCO TIPO 1 ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 50 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	110
FIGURA 55. VARIAÇÃO TEOR DE SACAROSE DO AÇÚCAR REFINADO AMORFO ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 30 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	111
FIGURA 56. VARIAÇÃO TEOR DE SACAROSE DO AÇÚCAR REFINADO AMORFO ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 40 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	111
FIGURA 57. VARIAÇÃO TEOR DE SACAROSE DO AÇÚCAR REFINADO AMORFO ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 50 °C NAS CONDIÇÕES DE 50,	

60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	112
FIGURA 58. VARIAÇÃO TEOR DE SACAROSE DO AÇÚCAR VHP ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 30 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	113
FIGURA 59. VARIAÇÃO TEOR DE SACAROSE DO AÇÚCAR VHP ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 40 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	113
FIGURA 60. VARIAÇÃO TEOR DE SACAROSE DO AÇÚCAR VHP ARMAZENADO A TEMPERATURA DE 50 °C NAS CONDIÇÕES DE 50, 60, 70 E 80% DE UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE DURANTE O PERÍODO DE 70 DIAS CORRIDOS.	114
FIGURA 61. TAXAS DE REAÇÕES DE DEGRADAÇÃO EM ALIMENTOS EM FUNÇÃO DA SUA ATIVIDADE DE ÁGUA EM TEMPERATURA AMBIENTE.....	116
FIGURA 62. ESPECTROS MÉDIOS DAS AMOSTRAS DE AÇÚCARES CRISTAL BRANCO TIPO 1, MASCAVO, ORGÂNICO CRISTAL BRANCO, ORGÂNICO CRISTAL DOURADO, REFINADO E VHP.	122
FIGURA 63. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) COM NORMALIZAÇÃO MÁXIMA DE PICOS E CORREÇÃO DA LINHA DE BASE.	125
FIGURA 64. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) COM A CORREÇÃO DA LINHA DE BASE.	126
FIGURA 65. VALIDAÇÃO CRUZADA PARA O MODELO DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) COM CORREÇÃO DE LINHA DE BASE APRESENTADO PELA FIGURA 64.	127
FIGURA 66. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) COM NORMALIZAÇÃO MÁXIMA DE PICOS E AJUSTE DA LINHA DE BASE PARA AÇÚCARES ORGÂNICO CRISTAL DOURADO E MASCAVO.....	128
FIGURA 67. VALIDAÇÃO CRUZADA APLICADA NA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) COM NORMALIZAÇÃO MÁXIMA DE PICOS E AJUSTE DA LINHA DE BASE PARA AÇÚCARES ORGÂNICOS ESCUROS.....	129

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. COMPONENTES DA CANA-DE-AÇÚCAR E DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR	21
TABELA 2. PARÂMETROS DE QUALIDADE DOS AÇÚCARES DO GRUPO I	28
TABELA 3. PARÂMETROS DE QUALIDADE DOS AÇÚCARES DO GRUPO II	29
TABELA 4. PRINCIPAIS ITENS DE ESPECIFICAÇÃO DO AÇÚCAR.	29
TABELA 4. PRINCIPAIS ITENS DE ESPECIFICAÇÃO DO AÇÚCAR.	30
TABELA 4. PRINCIPAIS ITENS DE ESPECIFICAÇÃO DO AÇÚCAR.	31
TABELA 5. PARÂMETROS MICROBIOLÓGICOS PARA AÇÚCAR CRISTAL BRANCO TIPO 1, VHP, REFINADO E MASCAVO.....	32
TABELA 6. SAIS UTILIZADOS PARA AS SOLUÇÕES SATURADAS PARA OBTENÇÃO DAS UMIDADES DE ACORDO COM AS SUAS RESPECTIVAS TEMPERATURAS.....	49
TABELA 7. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AÇÚCARES UTILIZADAS PARA OS ENSAIOS DE TEMPERATURA E UMIDADE.....	57
TABELA 8. CONTAGEM DE BACTÉRIAS MESÓFILAS EM AÇÚCARES ARMAZENADOS A 30 °C NAS UMIDADES RELATIVAS DO AR DE 50, 60, 70 E 80%.	116
TABELA 9. CONTAGEM DE BACTÉRIAS MESÓFILAS EM AÇÚCARES ARMAZENADOS A 40 °C NAS UMIDADES RELATIVAS DO AR DE 50, 60, 70 E 80%.	117
TABELA 10. CONTAGEM DE BACTÉRIAS MESÓFILAS EM AÇÚCARES ARMAZENADOS A 50 °C NAS UMIDADES RELATIVAS DO AR DE 50, 60, 70 E 80%.	117
TABELA 11. CONTAGEM DE BOLORES E LEVEDURAS EM AÇÚCARES ARMAZENADOS A 30 °C NAS UMIDADES RELATIVAS DO AR DE 50, 60, 70 E 80%.	119
TABELA 12. CONTAGEM DE BOLORES E LEVEDURAS EM AÇÚCARES ARMAZENADOS A 40 °C NAS UMIDADES RELATIVAS DO AR DE 50, 60, 70 E 80%.	120
TABELA 13. CONTAGEM DE BOLORES E LEVEDURAS EM AÇÚCARES ARMAZENADOS A 50 °C NAS UMIDADES RELATIVAS DO AR DE 50, 60, 70 E 80%.	121
TABELA 14. IDENTIFICAÇÃO DAS PRINCIPAIS BANDAS DOS ESPECTROS MÉDIOS DOS AÇÚCARES SUGERINDO ALGUNS GRUPOS DE LIGAÇÕES.....	123

1. INTRODUÇÃO

O açúcar está entre os principais produtos comercializados no mundo, sendo o Brasil o seu maior produtor e exportador. Segundo relatório divulgado pela Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura - FAO, sustentada pelo crescimento da demanda, a produção global de açúcar deve subir ao longo dos próximos 10 anos sendo, a maior parte da produção adicional, proveniente dos países produtores de cana-de-açúcar tais como Brasil, Índia e China (REIS, 2016). Para tanto, técnicas de produção, armazenagem, expedição e embalagem do açúcar têm sido desenvolvidas para se obter o nível de eficiência em qualidade exigido pelos compradores internacionais (VLITOS, 1995).

Mesmo que todas as etapas do processamento do açúcar sejam feitas de maneira correta, o mesmo pode sofrer grandes alterações em suas características físicas e químicas durante o período de estocagem. As principais transformações que podem ocorrer são de natureza puramente físicas, as quais resultam no seu empedramento e na variação do teor de umidade, e de natureza química, principal responsável pelo ganho de cor (LOPES, 2008).

Outro problema decorrente do armazenamento, foi relatado por Jay (2005) quanto a presença de microrganismos cuja contaminação, que varia de acordo com cada tipo de açúcar, também afeta suas propriedades físico-químicas acelerando o processo de degradação de sacarose e ganho de cor.

Todas as alterações estão intimamente correlacionadas com as alterações na sua cor, que é um dos principais atributos de qualidade do produto final, fatores que passaram a exigir estudos para o aprimoramento desde a estrutura até a interferência do ambiente e as interações bioquímicas na sacarose (CHEN; CHOU, 1993).

A importância de se estabelecer um controle dos fatores ambientais de armazenamento tais como temperatura, umidade, presença de luz, e o tempo de armazenamento do produto é de notável significância. Além disso, para garantir o alto nível de qualidade do produto, é preciso manter um controle rigoroso dos diversos itens de especificação do produto com a aplicação direta dos princípios das Boas Práticas de Fabricação (BPF), Análise de Perigos e Pontos Críticos de Controle (APPCC) e atendimento a legislação vigente. Combinados, o descaso para com estes fatores resultam no comprometimento da qualidade do produto final e,

consequentemente, um maior custo para a usina devido as perdas por reprocessamento e barateamento do produto (OLIVEIRA; ESQUIAVETO; SILVA JÚNIOR, 2007).

Desta maneira, os objetivos deste trabalho foram verificar se há alteração na qualidade de amostras de açúcar VHP, refinado amorfo e cristal branco tipo 1 submetidos a diferentes combinações entre as temperaturas de 30, 40 e 50 °C e as umidades de 50, 60, 70 e 80% por um período de 70 dias, analisando as mudanças nas seguintes variáveis: concentração de sacarose, umidade, cor ICUMSA, contagem de bactérias mesófilas, contagem de bolores e leveduras e concentração de açúcares redutores. E, por fim, Realizar a classificação de 6 tipos diferentes de açúcares através de uma análise multivariada dos espectros Raman obtidos de amostras de açúcares cristal branco tipo 1, mascavo, orgânico cristal branco, orgânico cristal dourado, refinado e VHP, de forma a demonstrar a possibilidade da classificação dos mesmos sem a necessidade de realizar as análises tradicionais determinadas pela COPERSUCAR, as quais demandam um extenso período de tempo para serem completadas.

Estes objetivos estão baseados na hipóteses de que há um aumento da cor ICUMSA, da umidade do açúcar, da concentração dos açúcares redutores e da população microbiológica, bem como a degradação da sacarose ao final dos 70 dias. E de que a técnica de espectroscopia Raman consegue identificar e classificar os açúcares em grupos quanto as suas principais diferenças.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Matéria-prima: Aspectos gerais da cana-de-açúcar

Historicamente, há relatos sobre a utilização da cana-de-açúcar desde o período do ano 8000 a.C. na Melanesia e no sul da Ásia. Acredita-se que a *Saccharum officinarum* L. foi a variedade determinante para a produção de açúcar nos dias de hoje; tendo sua origem na Melanesia, sua expansão se iniciou na direção leste pelas ilhas da Oceania e, posteriormente, a oeste para Java, Índia e China. A princípio, a planta era consumida *in natura* (mastigação do caule), posteriormente as populações começaram a espremer e beber o caldo. Com o decorrer dos anos, passou a ser utilizada como melaço na Índia, iniciando-se gradualmente o processo de descobrimento da produção da sacarose cristalizada (POEL; SCHIWECK; SCHWARTZ; 1998). No Brasil, a primeira muda de cana-de-açúcar foi introduzida por Martim Affonso de Souza em 1532, iniciando seu cultivo na Capitania de São Vicente e, posteriormente, expandindo-se para as capitanias de Pernambuco e da Bahia onde os engenhos de açúcar se multiplicaram (MACHADO, 2003).

Atualmente a cultura é uma das principais do mundo, representando uma importante fonte de mão-de-obra nas diversas etapas da cadeia produtiva devido a sua grande versatilidade que têm aumentado ainda mais com o avanço da tecnologia tornando-se possível extrair dela muito mais do que açúcar e etanol, mas também diversos itens como querosene de aviação, óleo diesel, plásticos, remédios, ração animal, papel, placas termoacústicas, vinhaça, torta de filtro, energia elétrica, água residuária e químicos diversos (UNICA, 2013; CANEVAZZI, 2016).

No Brasil, é considerada um dos principais produtos agrícolas desde a época colonial (ALVES; BACCHI, 2004). De acordo com o segundo levantamento da safra 2016/17 de cana-de-açúcar realizado pela Companhia Nacional de Abastecimento (Conab) (2016), o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e, segundo as estimativas, a cultura ocupará o segundo lugar em maior área colhida com previsão de 8.973,2 mil hectares para a safra de 2016/17 e uma produção de 684,77 milhões de toneladas.

É uma planta pertencente a família das *Poaceas*, do gênero *Saccharum* o qual é representado pelas gramíneas tais como o milho, o sorgo, o arroz, etc.

Pesquisadores denominam-a como um híbrido complexo entre duas ou mais das seis espécies do gênero *Saccharum* (*S. officinarum*, *S. spontaneum*, *S. barberi*, *S. sinense*, *S. edule* e *S. robustum*), podendo-se denominar *Saccharum spp* (CHEN; CHOU, 1993).

Morfológicamente é dividida em parte subterrânea, a qual é constituída pelas raízes do tipo fasciculadas e rizomas com nós, entrenós e gemas. E a parte aérea que consiste na panícula, no ponteiro, nas folhas e no colmo. O colmo é caracterizado também por nós e entrenós e responsável pela sustentação das folhas e das panículas, cuja inflorescência é do tipo espiga. As folhas são constituídas pela lâmina foliar, bainha e colar e estão dispostas em duas fileiras opostas e alternadas ao longo do colmo. O ponteiro é a parte mais alta da planta, onde ficam as primeiras folhas do cartucho e onde nascem as panículas (SILVA, J. P. N.; SILVA, M. R. N., 2012; POEL; SCHIWECK; SCHWARTZ; 1998).

Figura 1. (A) Disposição das folhas, localização do nó e do entrenó no colmo. (B) detalhes das estruturas contidas no nó. FONTE: SEGATO et al., 2006.

A cana-de-açúcar desenvolve-se predominantemente em climas tropicais e subtropicais. Sua propagação é realizada de forma vegetativa através do plantio de seus toletes. Seu plantio é realizado uma vez a cada ciclo devido a sua capacidade de rebrotar em forma de touceira, e pode ser feito em três épocas diferentes do ano: janeiro a março (18 meses no sistema de ano-e-meio), outubro a novembro (12

meses no sistema de ano) ou abril a agosto (plantio de inverno). No cultivo, o rendimento da produção de cana-de-açúcar varia de acordo com a variedade, as condições da área plantada, fatores climáticos, disponibilidade de água, práticas de cultivo e sazonalidade. As condições ideais abrangem alta luminosidade, boa disponibilidade de água e temperaturas altas (REIN, 2007; ROSETTO; SANTIAGO, 2016).

A composição da cana-de-açúcar e do caldo de cana-de-açúcar, após o corte quando recebida pela usina, apresenta uma certa variação e em média depende da variedade, composição do colmo, quantidade de ponteiros e folhas, impurezas, clima, maturidade da planta e o tempo de espera entre o corte e a moagem (REIN, 2007). A porcentagem média de componentes da cana-de-açúcar e dos constituintes do caldo de cana-de-açúcar está representada na Tabela 1.

Tabela 1. Componentes da cana-de-açúcar e do caldo de cana-de-açúcar

Componentes da cana-de-açúcar		(%) em massa na cana-de-açúcar
Água		73 a 76
Sólidos		24 a 27
	Sólidos solúveis	10 a 16
	Fibra (seca)	11 a 16
Constituintes do caldo de cana		(%) em sólidos solúveis
Açúcares		75 a 92
	Sacarose	70 a 88
	Glicose	2 a 4
	Frutose	2 a 4
Sais		3 a 4,5
Ácidos orgânicos		1,5 a 5,5
	Ácidos carboxílicos	1,1 a 3,0
	Aminoácidos	0,5 a 2,5
Outros não-açúcares orgânicos		
	Proteínas	0,5 a 0,6
	Amido	0,001 a 0,100
	Gomas	0,30 a 0,60
	Ceras, gorduras, fosfolipídeos	0,05 a 0,15

FONTE: Modificado CHEN; CHOU, 1993.

A maior razão para o processamento da cana iniciou-se com o seu principal fotossintato, a sacarose, a qual fica armazenada predominantemente no colmo e é o carboidrato de maior abundância na planta. Sua forma cristalina é conhecida

popularmente como açúcar, um dos produtos de maior interesse até os dias atuais (ALLINGER et al., 1978; POEL; SCHIWECK; SCHWARTZ; 1998).

2.2. O mercado do açúcar

A produção de açúcar depende muito da qualidade da cana-de-açúcar, sendo assim, influenciada por muito fatores como a variedade cultivada, doenças e pragas, qualidade do solo e as condições climáticas, por exemplo (PENNINGTON; BAKER, 1990).

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), a estimativa para a produção de açúcar nesta safra 2017/2018 é de 38.701,9 milhões de toneladas (CONAB, 2017). Ainda, segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) na safra 2016/2017 em dados acumulados até o dia 31 de março de 2017, foi estimado um total de 3.031.856 milhões de toneladas de açúcar em estocagem, sendo destes 1.296.622 representados pelo açúcar VHP e 1.342.280 representados pelo açúcar cristal branco (UDOP, 2017).

Cenário considerado favorável já que o mercado do açúcar encontra-se aquecido devido a problemas causados por adversidades naturais (El Niño) que reduziram a produtividade das lavouras de cana-de-açúcar em países da Ásia e da Europa. Desta maneira, a oferta mundial de açúcar caiu e os estoques foram considerados relativamente baixos. Ainda, aliado a estes fatores, há a abertura de novos mercados para o açúcar brasileiro na União Européia e a estagnação da produção do etanol, fazendo com que nesta safra de 2017/18 a moagem da cana-de-açúcar seja destinada em sua maior parte para a produção de açúcar. Estima-se que haja uma produção de açúcar estimada em 38.701,9 mil toneladas (SUCCESSFUL FARMING, 2016; CONAB, 2017).

Afim de atender estas demandas, a garantia da qualidade do açúcar se torna um fator essencial para que as usinas consigam proporcionar entrega de valores ao mercado (GENEROSO et al., 2009). A qualidade do açúcar deve ser visada durante o processo de produção como um todo de forma a atender as especificações exigidas pelos compradores porém, sendo um alimento, o açúcar deve ser produzido, armazenado e embalado de forma adequada para que se possa garantir a sua qualidade por um período maior de tempo (OLIVEIRA; ESQUIAVETO; SILVA JÚNIOR, 2007).

2.3. Processamento da cana-de-açúcar

Existem muitos tipos de açúcares disponíveis para a produção porém, o mercado é o principal responsável por definir qual deles as grandes usinas irão produzir. Atualmente, os açúcares mais produzidos pelas usinas são o açúcar VHP, que é exclusivamente direcionado às exportações, o açúcar cristal branco para consumo direto, seja para o consumidor final ou para utilização industrial, e o açúcar refinado, açúcar mais comum nas mesas dos brasileiros. As usinas que processam o açúcar cristal branco podem também processar o açúcar VHP, tudo dependerá dos aspectos comerciais. Os outros açúcares também possuem uma participação no mercado atendendo fatias específicas da demanda, o destaque fica para o açúcar orgânico, que possui um grande mercado em potencial, contudo as dificuldades na produção da cana-de-açúcar em sistema orgânico e a aquisição de selos de garantia são aspectos a serem cada vez mais estudados (CANAONLINE, 2016).

Na Figura 2 seguem ilustrados alguns dos tipos de açúcares mais comumente produzidos pelas usinas, a principal diferença entre eles é o índice de cor ICUMSA e a quantidade de impurezas as quais variam de acordo com o tipo de processamento realizado.

Figura 2. Tipos de açúcares mais comumente produzidos pelas usinas.

2.3.1. Processo convencional de produção de açúcar cristal branco

Segundo Rein (2007) e Caldas (2012) o processo de fabricação do açúcar cristal inicia-se com o plantio e a colheita da cana-de-açúcar. Quando colhida, a cana-de-açúcar é transportada para a usina onde será limpa, picada e desfibrada para então iniciar-se o processo de extração do caldo através da moenda ou difusor, nesta etapa o caldo recebe a adição de água, resultando em dois produtos, o bagaço e o caldo misto. O bagaço é enviado para a queima em caldeiras gerando vapor e energia elétrica, já o caldo misto, é encaminhado às próximas etapas para a produção de açúcar e álcool. O caldo misto destinado à fabricação de açúcar, passará por um sistema de peneiras rotativas, afim de realizar a separação do bagacilho antes de iniciar o processo de clarificação. Neste processo, o caldo é aquecido até cerca de 40 °C e encaminhado à sulfitação para abaixar o pH para 4,0 a 4,5. Na próxima etapa é adicionado leite de cal, onde o pH é elevado até cerca de 7,0 a 7,2, para então ser aquecido a 105 °C passando por um processo de vaporização para remoção dos gases dissolvidos. Adiciona-se então o agente flocculante (normalmente um polieletrólito de poliacrilamida) antes de passar a mistura aos tanques de decantação que resultará no caldo clarificado e no lodo. Do lodo, após alguns processos, a usina produz a torta de filtro, a qual é encaminhada à lavoura, enquanto que o caldo clarificado retorna ao processo de vaporização para atingir uma concentração em torno de 65°Brix, obtendo-se assim o xarope. O xarope, segundo Meadle e Chen (1977) devido a sua elevada viscosidade, é concentrado em tachos a vácuos denominados cozedores formando a massa cozida, denominada também de massa de primeira a qual será encaminhada para os cristalizadores para o processo de cristalização da sacarose.

Após a cristalização, o açúcar passa pela centrifugação, onde os cristais serão lavados com vapor de água e separados de acordo com o seu tamanho, deste processo obtem-se o licor-mãe, que é chamado de mel de primeira e a parte sólida será o açúcar de primeira. O mel de primeira (licor-mãe) obtido do processo de centrifugação pode ser reaproveitado no cozimento para obtenção de açúcares de segunda e até de terceira (HONIG, 1974; REIN, 2007). Após a centrifugação, o açúcar passará por um secador rotativo afim de reduzir a umidade a

aproximadamente 0,05% para então ser ensacado e comercializado. Todos estes procedimentos podem ser melhor visualizados na Figura 3.

Figura 3. Fluxograma destacando as principais etapas da produção de açúcar cristal branco, açúcar VHP, açúcar V-VHP e açúcar refinado. FONTE: Modificado de Caldas (2012) e Sartori (2013).

2.3.2. Processo de produção de açúcar VHP e V-VHP

As etapas para a produção de açúcar VHP e V-VHP são basicamente as mesmas descritas no processo de produção de açúcar cristal branco, como consta na Figura 3. As únicas diferenças são que no processo de produção de açúcar VHP não se faz a adição de dióxido de enxofre, ou seja, a etapa de sulfitação não é realizada e, no processo de produção do açúcar V-VHP, além de não ser realizada a sulfitação, há a correção dos níveis de fosfato no caldo e o xarope, quando necessário, recebe as enzimas α -amilase para a hidrólise do amido e dextranase para a hidrólise da dextrana pois a presença destes constituintes reduzem o rendimento do processo e interferem na filtrabilidade (REIN, 2007).

2.3.3. Processo de produção do açúcar refinado

Como pode-se observar na Figura 3, após a obtenção do açúcar VHP, o mesmo é encaminhado à refinaria para ser dissolvido a um licor bruto de 60 a 65 °Brix, o qual será pré-aquecido até 75 °C para adição, sob agitação, do descorante cloreto de metil aquil. Posteriormente, o licor segue para o tanque de reação, onde será adicionado o ácido fosfórico e o sacarato para neutralização do pH até 7,0, para então ser encaminhado ao tanque de aeração onde a flotação ocorrerá. O licor clarificado segue para os cozedores para então passar pelos sistemas de cristalização, centrifugação e secagem descritos no item 2.3.1, obtendo-se o açúcar refinado para comercialização (CALDAS, 2012).

2.4. Garantia da qualidade do açúcar

Para garantir a qualidade do açúcar, sendo este considerado um alimento que deve ser produzido, embalado e armazenado de forma adequada para manter suas características básicas, é de fundamental importância manter o controle da cadeia produtiva de forma a garantir a segurança do alimento no momento de sua utilização, ou seja, às características da qualidade oculta, aos padrões microbiológicos, à sanidade e ausência de substâncias nocivas. Assim a utilização de ferramentas como as Boas Práticas de Fabricação (BPF) e a Análise de Perigos e Pontos Críticos de Controle (APPCC), garantem a qualidade, a segurança e a inocuidade do produto (TOLEDO, 2001).

As Boas Práticas de Fabricação (BPF) englobam um conjunto de medidas que devem ser adotadas pelas indústrias de alimentos com o objetivo de garantir a qualidade sanitária e garantir que os produtos alimentícios sejam elaborados respeitando os regulamentos técnicos exigidos. A ocorrência de falhas neste sistema pode acarretar no comprometimento da segurança dos alimentos. No entanto, o BPF não é responsável pela redução dos riscos, ele também envolve a criação de um ambiente de trabalho com maior eficiência, otimizando todo o processo de produção do alimento. Para a fabricação do açúcar devem ser atendidas as legislações horizontais descritas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), através da Resolução RDC nº 218, de 29 de julho de 2005 (BRASIL, 2005), que

estabelece os procedimentos higiênico-sanitários para manipulação de alimentos e bebidas preparados com vegetais e da Resolução RDC nº 275, de 21 de outubro de 2002 (BRASIL, 2002), que dispõe sobre o Regulamento Técnico de Procedimentos Operacionais Padronizados aplicados aos Estabelecimentos Produtores/Industrializadores de Alimentos, adaptando-se as instruções à realidade do estabelecimento.

O sistema de APPCC objetiva garantir a segurança dos alimentos, com base em fundamentos científicos e possui um caráter sistemático, permitindo identificar perigos específicos e medidas para seu controle. Para a ANVISA a criação deste sistema tem como pré-requisitos a aplicação das Boas Práticas de Fabricação e dos Procedimentos Padrões de Higiene Operacional. É também uma ferramenta que permite avaliar os perigos e estabelecer sistemas de controle focados na prevenção ao invés da análise do produto final. Sua aplicação consiste em sete princípios: realizar uma análise de perigos, determinar os PCC (Pontos Críticos de Controle), estabelecer o(s) limite(s) crítico(s), estabelecer um sistema para monitorar o controle dos PCC, estabelecer a ação corretiva a ser adotada quando o monitoramento indicar que um determinado PCC não está sob controle, estabelecer procedimentos de verificação para confirmar que o sistema está funcionando com eficácia e estabelecer um sistema de documentação de todos os procedimentos e registros (FAO, 2003).

A combinação destas duas ferramentas é a base para a garantia da qualidade do produto final porém, ainda existem uma série de outros procedimentos, resoluções e até outras ferramentas complementares como o sistema 5S, aplicação da ISO 9001, ISO 22000, etc, que auxiliam no aprimoramento destas que foram mencionadas acima, assim pode-se atingir um nível de excelência em atender os diversos itens de especificação do açúcar (BUENO; SOUSA; NOGUEIRA; MEIRELES, 2011).

2.4.1. Itens de especificação do açúcar

Todos os tipos de açúcares possuem diferentes características físicas e biológicas que são atendidas de acordo com os itens de especificação pré-determinados para a sua finalidade: doce, refrigerante ou consumo humano, por exemplo (LOPES, 2008; JESUS, 2010). Existem vários itens de especificação que

podem ser exigidos ou não pelos compradores, a qualidade do açúcar é regida fundamentalmente por eles.

A Portaria nº 152 de 6 de dezembro de 2013 estabelece a classificação do açúcar em função dos seus requisitos de identidade e qualidade, podendo ser dividido em dois grupos: Grupo I (açúcar destinado à alimentação humana através de venda direta às indústrias alimentícias) e Grupo II (açúcar destinado a indústrias alimentícias e outras finalidades). Nas Tabelas 2 e 3 baseado na Portaria nº 152 de 6 de dezembro de 2013 e na Resolução nº 12 de 24 de julho de 1978, estão relacionados os diferentes tipos de açúcares e alguns de seus itens de especificação. Além das classes, estes grupos ainda poderão estar divididos de acordo com o tipo de açúcar que é classificado com base no processo que foi realizado para a sua obtenção (BRASIL, 2013).

Tabela 2. Parâmetros de qualidade dos açúcares do Grupo I

Classes	Tipos	Parâmetros					
		Polarização (°Z mín.)	Umidade (% máx.)	Cor ICUMSA (UI máx.)	Cinzas Condutimétricas (% m m ⁻¹ máx.)	Pontos pretos (nº 100g ⁻¹ máx.)	Partículas Magnetizáveis (mg kg ⁻¹ máx.)
Branco	Cristal	99,5	0,1	300	0,1	20	15
	Refinado amorfo	99	0,3	100	0,2	5	5
	Refinado granulado	99,8	0,05	45	0,04	5	5
	Confeiteiro	99	0,3	150	0,2	5	5
Bruto	Demerara	96	1,2	5.000	0,5	N/A	N/A
	Mascavo	90	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	VHP	99	0,25	2.500	0,25	N/A	N/A
	V-VHP	99,49	0,15	1.000	0,15	N/A	N/A

FONTE: Modificado BRASIL, 1978; BRASIL, 2013.

Notas: N/A – Não se aplica.

°Z – Graus zucker (teor aparente de sacarose determinada por técnicas polarimétricas)

UI – Unidades ICUMSA

Tabela 3. Parâmetros de qualidade dos açúcares do Grupo II

Classes	Tipos	Parâmetros						
		Polarização (°Z mín.)	Umidade (% máx.)	Cor ICUMSA (UI máx.)	Cinzas condutimétricas (% m m ⁻¹ máx.)	Pontos pretos (n° 100g ⁻¹ máx.)	Partículas magnetizáveis (mg kg ⁻¹ máx.)	Açúcares Redutores (% m m ⁻¹ máx.)
Branco	Cristal	99,5	0,1	400	0,1	20	15	N/A
	Refinado granulado	99,8	0,05	45	0,05	5	5	N/A
Bruto	Demerara	96	1,2	5.000	0,5	N/A	N/A	N/A
	VHP	99	0,25	2.500	0,25	N/A	N/A	N/A
	V-VHP	99,49	0,15	1.000	0,15	N/A	N/A	N/A
Líquido	Líquido	N/A	N/A	120	0,3	N/A	N/A	0,3
	Invertido	N/A	N/A	120	0,3	N/A	N/A	60 a 90

FONTE: Modificado de BRASIL, 1978; BRASIL, 2013.

Notas: N/A – Não se aplica.

°Z – Graus zucker (teor aparente de sacarose determinada por técnicas polarimétricas)

UI – Unidades ICUMSA

Além dos itens de especificação apresentados acima, existem parâmetros que constam em outros documentos normativos como o *Codex Alimentarius* por exemplo, que podem ou não ser considerados relevantes pelo comprador, tais como: granulometria, dióxido de enxofre, dextrana, amido, contaminantes microbiológicos, metais (Cu²⁺, Fe²⁺, Pb²⁺, As³⁺, etc), resíduos de agrotóxicos, floco ácido e floco alcoólico. Cada item de especificação está definido na Tabela 4 (OLIVEIRA; ESQUIAVETO; SILVA JÚNIOR, 2007; FAO, 1999).

Tabela 4. Principais itens de especificação do açúcar.

(continua)

Item de Especificação	Definição
Polarização ou Pol (°Z)	Define a porcentagem de sacarose no açúcar, cujo valor varia de acordo com o tipo de açúcar. É considerado um produto de elevadíssima pureza os açúcares com teores de sacarose acima de 99,7% sendo os 0,3% “impurezas” presentes que correspondem aos açúcares redutores (glicose e frutose). Os açúcares com Pol abaixo de 99,5% nunca são utilizados para consumo direto e normalmente são reprocessados para etapas de refino.

Tabela 4. Principais itens de especificação do açúcar.

(continuação)

Cor (UI)	unidades ICUMSA: É considerado o principal item de caracterização da qualidade do açúcar. Naturalmente, sempre se associa um açúcar de menos cor a uma melhor qualidade do produto, sendo assim um diferencial de mercado principalmente para indústrias de refrigerantes, bebidas alcoólicas amargas, balas, fármacos, entre outros.
Resíduo Insolúvel (mg kg ⁻¹)	Representa as partículas minúsculas de bagaço, sílica, sais minerais, gomas, etc. É classificado em escala visual comparativa de 0 a 10 e sua presença pode ser percebida sensorialmente pela língua criando a impressão de um produto deteriorado e de má qualidade.
Partículas Magnetizáveis (mg kg ⁻¹)	São provenientes das partes metálicas dos equipamentos de processo, e o seu maior impacto ocorre em alimentos mastigáveis como balas, caramelos, chocolates.
Dióxido de Enxofre (mg kg ⁻¹)	É utilizado na etapa de “Sulfitação” do processamento do açúcar, e sua função é de agente clarificante principalmente para a produção do açúcar refinado. O Codex Alimentarius estabelece um limite de 15 mg kg ⁻¹ em açúcar branco para consumo direto, e ainda hoje existem discussões que pretendem determinar a redução do mesmo para 10 mg kg ⁻¹ devido a sua associação a possíveis efeitos alergênicos.
Amido (mg kg ⁻¹)	É um item de impacto nas indústrias alimentícias e está associado a maior dificuldade de filtração das soluções de açúcar.
Dextrana (mg kg ⁻¹)	É um problema para as indústrias pois é o produto da degradação da sacarose por agentes microbianos do gênero <i>Leuconostoc</i> , ocasionando na formação de açúcares redutores que contribui para aumentar a viscosidade das soluções açucaradas, ou pela alteração da viscosidade impedir o endurecimento de balas dificultando a sua embalagem, aumentando o efeito “puxa-puxa”.

Tabela 4. Principais itens de especificação do açúcar.

(conclusão)

Granulometria (AM= 0,5-0,8 mm e (CV= 24-35%)	Na etapa de cristalização define-se o tamanho médio do cristal (AM) e a sua uniformidade (CV), e normalmente poucos tipos de açúcar são produzidos com granulometria controlada. Seu impacto ocorre principalmente nas misturas sólidas, coberturas em geral e entre outros produtos que exijam a dissolução do mesmo, pois cristais menores dissolvem mais rapidamente o que facilita as operações. A granulometria também compromete o dulçor final e o enchimento de embalagens de volumes bem definidos.
Metais: Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Pb ²⁺ , As ³⁺ (mg kg ⁻¹)	São responsáveis por reações secundárias de amarelecimento do produto o que é ruim para os fabricantes de bebidas transparentes ou aqueles que têm na cor do produto o seu marketing.
Floco (ausente)	Caracteriza-se como precipitados esponjosos que, cujo aparecimento, causa a falsa impressão de produto deteriorado ou contaminado em refrigerantes. Os mesmos nada afetam o produto acabado além do aspecto visual e aparecem durante o período de estocagem ou de prateleira.
Resíduos Agrotóxicos (mg kg ⁻¹)	Os limites estão estabelecidos pelo Codex Alimentarius e ANVISA e serão citados nos próximos tópicos.
Umidade (%)	Define o teor de água da amostra.
Açúcares redutores (% m m ⁻¹)	Define a quantidade de glicose e frutose presentes na amostra.

FONTE: Modificado OLIVEIRA; ESQUIAVETO, SILVA JÚNIOR, 2007.

Notas: °Z – Graus Zucker (teor aparente de sacarose obtido através de técnicas polarimétricas)

UI – Unidades ICUMSA

AM – Abertura média

CV – Coeficiente de variação

Além de todos estes itens de especificação, ainda existem as especificações microbiológicas que passaram a ser exigidas pelas indústrias de alimentos e bebidas (VERRUMA-BERNARDI et al., 2007). Estas especificações também estão pré-definidas por órgãos regulatórios como o *Codex Alimentarius* e a ANVISA, contudo podem ainda se flexibilizar de acordo com o poder de compra e exigência do consumidor. A Tabela 5 relaciona algumas das especificações disponíveis na Resolução nº 12 da ANVISA de 2 de janeiro de 2001.

Tabela 5. Parâmetros microbiológicos para açúcar Cristal Branco Tipo 1, VHP, Refinado e Mascavo.

PARÂMETROS		METODOLOGIA	UNIDADE	ESPECIFICAÇÃO DO AÇÚCAR			
				Tipo 1	VHP	Refinado	Mascavo
Termófilas	Não produtoras de H ₂ S	Fermentec	nº (+)	3	N/A	4	4
	Produtoras de H ₂ S	Fermentec	Esp 10g ⁻¹	5	N/A	5	5
	Flat-Sour	Fermentec	Esp 10g ⁻¹	50	N/A	50	50
Mesófilas aeróbias totais		Fermentec	UFC g ⁻¹	50	N/A	50	50
Bolores e leveduras		Fermentec	UFC g ⁻¹	50	N/A	50	50
Coliformes		Fermentec	UFC g ⁻¹	ausente	N/A	ausente	10 ²
<i>Salmonella spp.</i>		Fermentec	UFC .25g ⁻¹	ausente	N/A	ausente	ausente
<i>Bacillus cereus</i>		Fermentec	UFC.g ⁻¹	ausente	N/A	ausente	ausente
<i>Staphylococcus aureus</i>		Fermentec	UFC g ⁻¹	10 ³	N/A	10 ³	10 ³

FONTE: ANVISA, 2001.

Notas: N/A – Não se aplica.

UFC – Unidades formadoras de colônias

nº(+) – Número de tubos positivos

Esp.10g – Esporos por 10g de amostra

Dentre todos estes itens, podemos dar destaque para o índice de cor ICUMSA (UI), a polarização (teor de sacarose aparente - °Z), a quantidade de açúcares redutores (como a glicose e a frutose) e o teor de umidade do produto, que são os principais precursores de diversas reações que acarretam a perda da qualidade do açúcar prejudicando a qualidade durante o armazenamento e reduzindo o tempo de prateleira.

2.4.2. Qualidade do açúcar armazenado

Após a produção dos cristais de açúcar, os que estão destinados ao mercado interno são vendidos imediatamente após a sua produção enquanto que os açúcares destinados à exportação são ensacados e empilhados em armazéns até o momento de seu embarque (LOPES, 2008).

Os armazéns presentes nas usinas brasileiras não possuem controle de temperatura e umidade além de acondicionarem açúcar por longos períodos de tempo, desta forma, problemas como o empedramento do açúcar decorrente das trocas hídricas com as atmosferas próximas aos cristais gerando também uma variação do teor de umidade e, conseqüentemente, o ganho de cor, degradação da

sacarose, etc. (MANFRIM, 1994). Outro problema citado por Jay (2005), é a presença de microrganismos provenientes do armazenamento inadequado que também ocasionam na degradação da sacarose.

Devido a tais problemas, durante um período de armazenamento, o açúcar pode empedrar, amarelar, quebrar ou ainda incorporar material estranho, comprometendo significativamente os itens de especificações de qualidade do produto. Estes fatores passaram a exigir estudos nos campos da físico-química, engenharia química, engenharia mecânica e engenharia civil pois, para melhoria das condições de armazenamento cada área objetiva o aprimoramento desde a estrutura até a interferência do ambiente e as interações bioquímicas na sacarose (CHEN; CHOU, 1993, MANFRIM, 1994).

Assim, entende-se que para atingirmos um nível de excelência em qualidade, um dos primeiros passos é compreender melhor a natureza físico-química do produto. Por exemplo, alterações como o empedramento ocorrem devido a supersaturação da sacarose existente na película de mel que envolve o cristal (LOPES, 2008). Segundo Ferreira e Rocha (2009), a sacarose possui dois principais fatores a serem levados em consideração, o primeiro é a fragilidade de sua ligação glicosídica α -(1 $\rightarrow$ 2), que é extremamente sensível a condições ácidas e o outro são suas oito hidroxilas que possuem reatividade similar.

2.4.2.1. Sacarose: aspectos físico-químicos e microbiológicos

A sacarose é o carboidrato de baixa massa molecular mais abundante na natureza sendo assim uma matéria-prima de fonte renovável, baixa massa molecular e de baixo custo. A partir da sacarose pode-se obter ésteres, éteres, uretanas, além da possibilidade dos grupos hidroxilas serem substituídos por hidrogênio, haletos, tióis, tiocianatos, tioacetatos, azidas e outros grupos monovalentes, resultando em compostos de interesse tecnológico (BOSCOLO, 2003).

Seu nome oficial, de acordo com a IUPAC-IUB Comissão de Nomenclatura Bioquímica, é 2-O-(α -D-glicopiranosil)- β -D-frutofuranose e sua estrutura consiste em dois monossacarídeos ligados entre si por uma ligação glicosídica, ou seja, os carbonos anoméricos de dois monossacarídeos se ligam através de seus grupos hidroxilas ocasionando a saída de uma molécula de água. Quando está ligação ocorre, se não houver nenhum grupo hemiacetal livre, o resultado é um

dissacarídeo não redutor, caso da sacarose formada pela D-glicose (dextrose) e a D-frutose (levulose) (FERREIRA; ROCHA, 2009; PÉREZ, 1995).

Figura 4. Estrutura química da molécula de sacarose. FONTE: FERREIRA; ROCHA, 2009.

2.4.2.1.1. Morfologia e formação dos cristais

Uma das maiores características do açúcar comercial é a sua elevada pureza (>99,9%). O processo para a obtenção do açúcar puro leva em consideração não só as etapas purificação do caldo de cana-de-açúcar, mas também os fatores como a qualidade e a quantidade de componentes presentes no caldo até o estágio final da extração são de extrema importância (VACCARI; MANTOVANI, 1995). Na etapa de cristalização, descrita no item 2.3, os objetivos maiores são produzir cristais de pureza elevada, tamanho uniforme, e menor aglomeração possível. A usina de cana-de-açúcar utiliza a medida em graus Brix para definir a concentração de sólidos solúveis em uma determinada solução de acordo com a equação a seguir.

$$Brix = \frac{\text{massa de sólidos na solução}}{\text{massa de sólidos} + \text{massa de água}} \times 100$$

Após a obtenção dos cristais, alguns autores explanam sobre as suas características morfológicas como interferentes da qualidade do produto. Segundo Faria (2001) o cristal de açúcar possui uma estrutura complexa composta por cerca de meia dúzia de faces, e o seu tamanho varia de acordo com as condições operatórias durante o processo de formação. A disposição e a quantidade de faces determinam o hábito externo do cristal.

A sacarose é estável em sua forma cristalina, que é classificada como termo cíclica, pertencente a classe esfenoidal dos sistemas de cristais monocíclicos onde

os cristais simples são caracterizados por 15 formas com posições diferentes sendo oito as de maior importância como mostra a Figura 5 (PENNINGTON; BAKER, 1990).

Figura 5. (a) 15 formas da formação do cristal de sacarose. (b) 8 faces de maior importância. FONTE: Adaptado de VAVRINECZ, 1965.

O desenvolvimento das faces dependem da nucleação e da taxa de crescimento as quais acontecem ao mesmo tempo e, ao chegar em seu limite, determinarão a sua forma externa final. Particularmente as primeiras faces formadas tendem a desaparecer até a formação final do cristal onde geralmente podemos encontrar as oito faces mencionadas acima na Figura 5. Em uma solução pura de sacarose, o alongamento do cristal dependerá muito da temperatura e do grau de supersaturação (VACCARI; MANTOVANI, 1995). A formação dos cristais podem ainda ocasionar em aglomerados combinando as diversas possibilidades de faces, dificultando assim a classificação do cristal devido a vasta possibilidade de combinações. Ainda assim, Faria (2001), explana sobre a existência de um sistema de classificação binária dos cristais de acordo com o seu grau de aglomeração como mostra a Figura 6.

Figura 6. Árvore de classificação do cristal de açúcar de acordo com o seu grau de aglomeração. FONTE: Adaptado de FARIA, 2001.

A presença de impurezas solúveis e não-solúveis (orgânicas ou inorgânicas) no caldo, modificam a estrutura do cristal durante a cristalização e, conseqüentemente todas as propriedades de solubilidade, atribuindo ao cristal uma complexidade ainda maior. Esta complexidade é decorrente da alta variabilidade e da concentração de compostos orgânicos e inorgânicos que constituem as impurezas, que em sua grande maioria são incorporadas a partir da matéria-prima decorrente ao longo da safra e da região em que foi cultivada, além disso podem haver o incorporamento de impurezas no próprio processo (MANTELATTO, 2005).

Nas usinas de cana-de-açúcar, a cristalização se dá pela supersaturação gerada pela evaporação do solvente para então ser realizado um resfriamento, portanto, uma boa supersaturação é decorrente de uma boa dissolução da sacarose no caldo (TAYLOR, 1947; POEL, SCHIWECK, SCHWARTZ, 1998).

A sacarose pura é solúvel em água, álcool e outros solventes polares e geralmente insolúvel em éter, benzeno e outros solventes orgânicos apolares. A sua solubilidade em água é a propriedade mais estudada, sendo caracterizada pelo ponto de saturação, temperatura e outras condições (PENNINGTON; BAKER, 1990).

O efeito da presença de impurezas, sejam elas solúveis ou insolúveis, modificam a solubilidade da sacarose. Segundo um estudo realizado por Crestani e colaboradores (2014), onde foram analisados os efeitos da concentração de impurezas em soluções aquosas de misturas de açúcar refinado com açúcar

mascavo, demonstrou que impurezas solúveis como glicose e frutose, possuem larguras de zona metaestável maiores do que as da sacarose, aumentando sua solubilidade e a largura da zona metaestável da solução. Vale ressaltar que, o problema de se ter um aumento da solubilidade, é que ocorre uma maior instabilidade do cristal, podendo acelerar processos como o de empedramento.

Ainda no mesmo estudo, Crestani et al. (2014) relacionaram a presença de impurezas não-solúveis com a tendência a reduzir a energia requerida para nucleação induzindo mais rapidamente a formação de cristais, atuando na redução da temperatura de nucleação, na supersaturação crítica e também no tempo de indução da solução.

O efeito conjunto destas impurezas causam uma modificação no tempo de indução do processo de cristalização, promovendo um aumento na supersaturação crítica, e aumentando necessidade de uma maior temperatura para se obterem os primeiros cristais.

A viscosidade da sacarose depende da sua quantidade diluída, quanto mais saturada a solução, maior a viscosidade e sua densidade está intimamente ligada com a solubilidade, pois partículas maiores são mais densas e não solubilizam com a mesma facilidade que as partículas menores (PENNINGTON; BAKER, 1990). Sabendo-se disso, quanto menor o tamanho de partícula do açúcar maior é o seu poder de dissolução diminuindo a estabilidade do cristal.

2.4.2.1.2. Higroscopicidade: ganho de umidade e empedramento do açúcar

A umidade do açúcar é o parâmetro que vai determinar a estabilidade e a qualidade do produto durante o armazenamento. O empedramento no açúcar, é causado pela existência de uma película de mel na extensão do cristal através da deposição de sacarose nos pontos de contato entre os cristais. A película de mel (Figura 7), por sua vez, é formada pelo açúcar dissolvido pela umidade superficial do cristal sendo assim responsável pelas trocas de umidade entre os cristais de açúcar e o meio externo, recebendo ou perdendo água (higroscopicidade). Quando sai do secador, está película encontra-se supersaturada, e a sua tendência é retornar ao estado de saturação através da troca hídrica ou pelo depósito de açúcar na superfície (Figura 8) (LOPES, 2008).

Figura 7. Esquema representativo da película de mel e seus pontos de contato. P: ponto de contato entre os cristais. FONTE: LOPES, 2008.

Figura 8. Estágios do empedramento do açúcar através do ganho de umidade progressiva na superfície. FONTE: MATHLOUTHI; ROGÉ, 2004.

Neste filme líquido ainda podem conter impurezas tais como açúcares invertidos (glicose e frutose), outros compostos inorgânicos (cálcio e cloretos de magnésio) e alguns colóides que são compostos higroscópicos por natureza. Dentre estas impurezas as de maior importância são os açúcares redutores que, em determinadas condições, podem absorver a umidade da atmosfera que envolve a película de mel causando sérios acréscimos na umidade do açúcar e subsequente deterioração do mesmo (REIN, 2007).

O açúcar é altamente higroscópico, ou seja, possui a capacidade de absorver umidade da atmosfera. A migração da umidade para o açúcar pode ocorrer de várias formas: quando o ar está mais seco do que a sua URE (umidade relativa de equilíbrio), quando o açúcar está com uma temperatura superior a do ambiente (Exemplo: açúcar saindo da secadora), pelo resfriamento do açúcar, pela secagem muito rápida, de um lote com maior teor de impurezas para um lote com menor teor de impurezas tais como concentração de açúcares redutores (DONNELLY; FRUIN; SCALLET, 1972). Segundo Manfrim (1994), o teor de açúcares redutores para o

açúcar armazenado não deve ultrapassar o limite de 0,01% pois a presença destes componentes aumentam significativamente a higroscopicidade do produto (Figura 9).

Figura 9. Influência dos açúcares redutores sobre a umidade do açúcar x umidade relativa do ar. FONTE: MANFRIM, 1994.

As condições ideais para o armazenamento do açúcar apresenta uma umidade relativa do ar de 35% e uma umidade do açúcar de 0,027% além do limite de 0,01% para o teor de açúcares redutores (MANFRIM, 1994). Os principais fatores que influenciam no empedramento podem ser dependentes das características físico-químicas do açúcar, do armazém e das oscilações da temperatura e umidade atmosférica.

Em relação às características físico-químicas do produto deve-se considerar os seguintes fatores: Granulometria→ cristais muito pequenos (baixo tamanho médio – AM) ou sem uniformidade (alto coeficiente de variação – CV) aumentam o número de pontos de contato entre os grânulos, aumentando assim a superfície de empedramento e conseqüentemente a tendência a compactação; Problemas na formação do cristal→ a presença da dextrana promove o alongamento e formação de cristais agulhados durante a nucleação e a presença de grupos altamente

higroscópicos como os açúcares redutores que aumentam a interação do açúcar com a água (MATHLOUTHI; REISER, 1995).

Além disso, o armazém deve estar hermeticamente fechado para evitar que o açúcar fique submetido às variações de temperatura e umidade, deve estar situado em local seco e arejado, o produto deve estar em boas condições evitando a mistura de mais de um tipo de produto no armazém, e deve-se evitar as variações bruscas de umidade e temperatura do ambiente (MANFRIM, 1994; LOPES, 2008).

Assim conclui-se que, condições de umidade e temperatura elevadas comprometem a qualidade do açúcar, pois mesmo quando não há nenhuma das condições que provoquem uma migração interna de umidade, trocas hídricas entre os cristais podem ocorrer para a atmosfera que o envolve devido a sua tendência a manter o equilíbrio higroscópico absorvendo e/ou liberando água. A liberação de água pelas moléculas de sacarose alcança a superfície de outros cristais solubilizando-os também. Esses cristais solubilizados, conforme alcançam o equilíbrio higroscópico, perdem a fluidez e depositam-se sobre a superfície dos outros cristais que aumentam e se unem resultando em uma massa dura, fenômeno chamando de empedramento (MATHLOUTHI; REISER, 1995).

2.4.2.1.3. Amarelecimento do açúcar: mecanismos de ação que favorecem o ganho de cor

O caldo de cana-de-açúcar é composto por uma série de compostos como aminoácidos, flavonoides e fenólicos, que reagem com açúcares redutores afetando diretamente a cor e a qualidade do açúcar (MÓNICA et al., 2004).

Os compostos de alto peso molecular são os principais compostos envolvidos na transferência de cor do xarope para o cristal de açúcar e, além de intensificarem a formação de cor, ainda são precursores da formação do floco ácido em bebidas. Dentre os compostos avaliados, em maior quantidade estão os pigmentos e polissacarídeos e em menor quantidade as proteínas, lignina solúvel, silicatos coloidais e complexos de cálcio. Vale ressaltar também, que os polissacarídeos presentes na cana-de-açúcar possuem grande afinidade com a sacarose, demonstrando uma tendência a permanecer no cristal final (GODSHALL; VERCELLOTTI; TRICHE, 2002).

Estes compostos, de acordo com Bento (2008), no processamento do açúcar, são considerados impurezas e estão divididos em duas categorias: os que são produzidos pela degradação de hexoses e os naturais da própria cana (aminoácidos, pigmentos e fenólicos).

O agravamento do ganho de cor durante os processos de evaporação e cristalização e seu desenvolvimento durante o período de armazenamento dá-se principalmente pela ocorrência de reações não-enzimáticas que são iniciadas pela degradação térmica da sacarose. Segundo Kort (1978), os principais mecanismos de formação de cor são a formação de melanoidinas através da caramelização e da reação de Maillard. Estas reações são catalizadas pela água, sendo assim, o escurecimento aumenta com o aumento da umidade relativa. Em solução aquosa o escurecimento é primariamente pela ocorrência da caramelização na faixa de 3,5 a 7 temos o favorecimento da caramelização que pode ocorrer em meio ácido e de 7 a 10 em meio alcalino. No estado seco e em meio alcalino com pH acima de 7 temos o favorecimento par a reação de Maillard.

Reação de Maillard - A reação de Maillard é uma reação de escurecimento não-enzimático que ocorre durante a preparação de vários alimentos e é responsável pela formação de compostos coloridos chamados de melanoidinas (LINDENMEIER; FAIST; HOFMANN, 2002). As melanoidinas são resultantes da reação entre os grupos carbonil dos açúcares redutores com grupos de aminas primárias de aminoácidos, peptídeos ou proteínas. Ao final da reação de Maillard ocorre a degradação de Strecker, que desempenha um papel importante reagindo com os produtos oriundos da reação de Maillard gerando odor e sabor característico (WANG; QIAN; YAO, 2011; POEL; SCHIWECK; SCHWARTZ, 1998).

Estes produtos da reação responsáveis pelo aroma e pelo sabor são representados por uma mistura complexa de compostos com diferentes pesos moleculares os quais abrangem os aldeídos, cetonas, dicarbonílicos, acrilamidas, e aminas heterocíclicas. As melanoidinas, responsáveis pela formação de cor, surgem nos estágios finais da reação assim como os produtos finais da glicação avançada (AGEs). Elas possuem uma natureza heterogênea caracterizando-se no geral como compostos complexos nitrogenados com pigmentos de coloração marrom. Podem absorver a luz em comprimentos de onda de 420 nm e são predominantemente responsáveis pela formação de cor em alimentos como o café, pão, cacau, malte e mel (LINDENMEIER; FAIST; HOFMANN, 2002). Na reação de Maillard há também a

formação de compostos voláteis responsáveis pelo cheiro característico do produto que, provêm da degradação de Strecker. É considerada uma das mais importantes reações de escurecimento não-enzimático.

Figura 10. Esquema da reação de Maillard.

FONTE: Adaptado de MARTINS; JOGEN e VAN BOEKEL (2001).

A Figura 10, dispõe sobre uma representação da reação de Maillard descrita por Martins, Jongen e Van Boekel (2001) e Barbosa, Souza, Santana e Goulart (2016). Segundo os autores, o *start* inicia-se com uma reversível reação de um grupo carbonílico de um açúcar redutor ou de produtos da oxidação de lipídeos, aminoácidos ou do ácido ascórbico, se condensando com um grupamento amina de compostos como aminoácidos, peptídeos, aminofosfolipídeos ou proteínas (Ex: grupamento ε-amino presente na cadeia lateral da lisina, ou grupos terminais α-amino de aminoácidos).

O produto desta condensação dá origem a uma base de Schiff insaturada e instável. As Bases de Schiff são compostos intermediários envolvidos em diversas transformações, que a partir de seu rearranjo estrutural origina produtos como cetoaminas e frutosaminas, os chamados compostos de Amadori, formando estruturas mais estáveis as quais podem ciclizar e formar a glicosilamina N-substituída. O rearranjo de Amadori é a reação chave para o escurecimento, os

produtos de Amadori, ainda podem gerar compostos α -dicarbonílicos capazes de reagir com aminoácidos e gerar derivados de pirazinas, componentes aromáticos típicos dos alimentos termicamente processados. Na Figura 11 retrata uma visão com os compostos gerais que podem fazer parte da reação de Maillard.

Figura 11. Visão geral da reação de Maillard.

FONTE: BARBOSA; SOUZA; SANTANA; GOULART, 2016.

De: AGEs – Produtos da glicação avançada

ALEs – Produtos da lipoxidação avançada

Segundo Laroque (2007) e Carpenter et al. (1975), a reação ocorre quando existe atividade de água, temperatura, meio preferencialmente alcalino (pH 7 a 10) e a natureza e concentração dos açúcares e compostos amina presentes no meio. Sendo assim, o xarope proveniente do processo de evaporação é um bom exemplo de condição ideal para a ocorrência desta reação. As melanoidinas são compostos de difícil remoção e podem permanecer no cristal de açúcar interferindo na qualidade do produto.

Caramelização – A caramelização pode ocorrer através da degradação e condensação de glicose e frutose na ausência de proteínas e aminoácidos, em temperaturas elevadas (> 140 °C), desencadeando a formação de caramelos, polímeros de alto peso molecular e baixa carga aniônica, com intensa coloração escura, podendo ser denominados também como melanoidinas (BENTO, 2008; ARAÚJO, 2007). A reação pode ocorrer em condições de pH ácido ou alcalino como explicado em Shallenberger e Birch (1975).

Em meio ácido a reação ocorre basicamente em três etapas, a primeira consiste na isomerização do açúcar redutor formando 1,2-enol, que sofre desidratação e um rearranjo ou isomerização para a formação de HMF, que na terceira etapa sua polimerização será responsável pela formação da melanoidina, descrita no processo da reação de Maillard.

Em meio básico, a caramelização também ocorre em três etapas, na primeira o açúcar redutor sofre rearranjo ou isomerização levando a obtenção do enol, o qual, na segunda etapa, fragmenta-se pela reação de Holtamand originando compostos altamente reativos, lábeis, e de rápida oxidação formados por gliceraldeído, triose enediol, piruvadeído e ácido láctico. Na terceira etapa, a polimerização destes compostos leva a formação de melanoidinas.

Figura 12. Esquematização das vias de ocorrência da reação de caramelização.

No processo, as melanoidinas são compostos coloidais que permanecem preferencialmente na superfície do cristal, e interferem na qualidade do açúcar. São formados quando ocorre o aquecimento de xaropes concentrados de sacarose em temperaturas acima de $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocasionando soluções de cor amarelada ou castanha. Desta maneira, a reação de Maillard e a caramelização atuam no ganho de cor do produto final através da combinação de condições de pH, temperatura e umidade do meio.

2.4.2.1.4. Aspectos microbiológicos do açúcar

O açúcar, se tratando de um produto alimentício com baixa atividade de água e umidade, é considerado um produto microbiologicamente estável. A presença de microrganismos está principalmente no filme líquido que envolve o cristal, os quais causam alta deterioração do açúcar, no entanto seu crescimento é reduzido quando estão em soluções com alta densidade ou concentração de soluto como, por exemplo, a película de mel encontrada em um cristal de açúcar com umidade adequada (CHEN; CHOU, 1993; SPENCER; MEADE, 1936).

Vale ressaltar também que, a contaminação por microrganismos causa a degradação do açúcar pelo consumo de sacarose no crescimento microbiano prejudicando a qualidade e integridade do produto, além de ser um risco para a saúde pública pela possível presença de microrganismos patogênicos (ANTONINI, 2000).

Assim, como explanado nos itens 2.4 e 2.4.1 deste trabalho, o açúcar deve seguir padrões microbiológicos de qualidade que já estão estabelecidos pela legislação vigente, os quais permitirão seu consumo de forma segura quando utilizado em bebidas e outros fins.

Quando se trata de segurança e qualidade de alimentos leva-se em consideração a umidade do alimento e a atividade de água. A umidade é expressa em porcentagem (%) e é determinada através de processo de secagem em estufa por diferença de peso, correspondendo a porcentagem em peso de água total contida no alimento. Já a atividade de água é a água presente nos alimentos que estará disponível para o desenvolvimento de microrganismos, sendo uma medida qualitativa (determinada como no mínimo 0 e no máximo 1), é expressa pela relação entre a pressão de vapor da água contida do alimento e a pressão de vapor da água pura a uma mesma temperatura (CUNHA, 2016).

Para o crescimento ótimo dos microrganismos os alimentos em geral devem apresentar um ótimo, máximo e mínimo de atividade de água, sendo os valores mínimos em torno de 0,80 para fungos, 0,85 para as leveduras, e 0,90 para bactérias. Para a conservação de alimentos, é importante manter uma atividade de água menor do que 0,60 (correspondente a aproximadamente 3,9% de umidade) de forma a limitar a disponibilidade de água para os microrganismos (JESUS, 2010).

Apesar das especificações presentes na legislação, geralmente os microrganismos presentes no açúcar limitam-se a fungos, leveduras e bactérias, adquiridos do solo durante a colheita da cana-de-açúcar, do processo durante o tratamento do caldo ou no armazenamento. Estes microrganismos normalmente, pela baixa atividade de água do açúcar, permanecem dentro do controle, porém ainda assim existe o risco de contaminação e crescimento biológico quando o armazenamento não mantém um controle de temperatura e umidade adequado. Para tanto, vale ressaltar a importância do controle das variáveis do processo afim de evitar contaminação (JAY, 2005).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Aquisição das amostras e condução dos experimentos

Para a condução dos ensaios experimentais de temperatura e umidade, foram utilizadas amostras de açúcar do tipo VHP, cristal branco tipo 1 e refinado amorfo. O açúcar VHP foi proveniente de usinas do município de Piracicaba-SP enquanto que os açúcares brancos foram adquiridos em supermercados do município de Piracicaba-SP. Estes açúcares foram caracterizados de forma a determinar as variáveis: cor ICUMSA, umidade, sacarose, açúcares redutores, contagem de bactérias mesófilas e de bolores e leveduras.

As amostras foram submetidas a combinações entre as temperaturas de 30, 40 e 50 °C e as umidades de 50, 60, 70 e 80%, de forma a avaliar a alteração das variáveis mensuradas inicialmente no decorrer de 70 dias comparando assim com os parâmetros estabelecidos pela legislação (Figura 13).

Figura 13. Esquema dos ensaios experimentais.

Os fatores temperatura e umidade foram estudados individualmente de forma a verificar sua influência nas características das amostras durante o armazenamento consistindo assim em um delineamento inteiramente casualizado (DIC).

Para a análise dos dados foi realizado o teste F da análise da variância e, posteriormente, o teste de Tukey para comparar as médias dos valores ao nível $\alpha=95\%$ de significância ($p<0,05$). Todos os testes foram analisados pelo software ASSISTAT versão 7.7 de Silva e Azevedo (2002).

Ao final do experimento, foi possível realizar o cálculo das isotermas de adsorção/dessorção a partir dos dados de umidade obtidos ao início e ao final de 70 dias de armazenamento. O cálculo foi realizado da seguinte forma:

$$\Delta Ua = \frac{(Uaf - Uai) \times 100}{Uai}$$

De:

ΔUa = Variação da umidade do açúcar;

Uaf = Teor de umidade final do açúcar (%);

Uai = Teor de umidade inicial do açúcar (%).

Para a simulação das combinações de umidade e temperatura, foi realizado o preparo de soluções salinas saturadas em placas de petri, e colocadas no interior de dessecadores de vidro hermeticamente fechados, os quais foram acondicionados em estufa regulada na temperatura desejada (Figura 14). As soluções foram preparadas adicionando-se o sal em água destilada sob agitação até que se atingisse o ponto de saturação da solução, como descrito em Medeiros (2006).

Figura 14. Dessecadores utilizados para gerar a atmosfera modificada dos experimentos.

O tipo de sal utilizado foi escolhido de acordo com os resultados experimentais obtidos em Rockland (1960) e Winston e Bates (1960) que estabeleceram umidades relativas em diferentes temperaturas através do preparo de soluções salinas saturadas. Na Tabela 6 estão relacionadas os respectivos sais que foram utilizados:

Tabela 6. Sais utilizados para as soluções saturadas para obtenção das umidades de acordo com as suas respectivas temperaturas.

Temperatura (°C)	Umidade Relativa (%)			
	50	60	70	80
30	Mg(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	NH ₄ NO ₃	NaCl/KCl	(NH ₄) ₂ SO ₄
40	MgNO ₃ 6H ₂ O	Uréia	NaNO ₃	KCl
50	MgNO ₃ 6H ₂ O	Uréia	NaNO ₃	KCl

Nota: Os sais foram adicionados em uma proporção 1:1 em água destilada sob agitação até que se atingisse o ponto de saturação da solução.

Após a regulagem da estufa na temperatura correta, os dessecadores foram mantidos por 24 horas para que as soluções atingissem o equilíbrio dinâmico da umidade. Assim, foi adicionado em torno de 1 kg de açúcar em sacos plásticos de polietileno no interior dos dessecadores.

A umidade e a temperatura no interior dos dessecadores foram controladas a partir da mensuração dos termohigrometros digitais assim, a cada 7 dias foram realizadas medições para verificar a estabilidade do experimento, além disso, as soluções salinas também eram verificadas devido a evaporação da água sendo necessário a adição de água destilada periodicamente. A amostragem para as análises também foram realizadas a cada 7 dias, coletando aproximadamente 30 gramas de açúcar para a realização de todas as medições das variáveis.

As variáveis de cor ICUMSA, umidade e açúcares redutores foram avaliadas a cada 7 dias totalizando 10 medidas até o final do experimento, a sacarose foi avaliada aos 14, 35, 49 e 70 dias e as análises microbiológicas foram feitas no início e no final do experimento de forma a determinar se houve variação no crescimento da população microbiana ou não.

Para o experimento de classificação através dos espectros Raman, foram utilizadas 10 amostras de 6 tipos diferentes de açúcares sendo eles: açúcar cristal branco tipo 1, açúcar refinado amorfo, açúcar VHP, açúcar cristal branco orgânico, açúcar mascavo e açúcar cristal orgânico dourado. Os açúcares VHP foram obtidos

de usinas situadas no município de Piracicaba-SP e os outros açúcares de supermercados também no município de Piracicaba-SP.

Os espectros Raman foram obtidos pelo equipamento MIRA-M1 da Metrohm, sendo feita 20 leituras de cada amostra sem nenhum tipo de preparo ou processamento.

O tratamento quimiométrico dos dados foi realizado no software estatístico Matlab® versão 2013 para a Análise de Componentes Principais (PCA) e no Excel versão 2013 para o pré-tratamento dos dados. O pré-tratamento consistiu em correção de linha de base e normalização máxima de picos, para então ser realizada a análise de componente principais (PCA). Posteriormente foi feita uma validação cruzada inserindo 100 amostras escolhidas ao acaso do próprio grupo de forma a verificar a veracidade do modelo.

3.2. Determinação de Cor ICUMSA

A análise de cor foi realizada segundo o método GS2/3-10 (2011) do ICUMSA Methods Book para os açúcares brancos. Para a análise as amostras foram diluídas em água destilada de forma a obter uma solução de aproximadamente 50 °Brix. Posteriormente, foram filtradas com membrana de filtro de nitrato de celulose (tamanho de poro 0,45 µm) e realizada a leitura em espectrofotômetro a absorvância de 420 nm em cubeta de quartzo de 1 cm e a leitura exata do seu °Brix no refratômetro.

A cor é expressa em unidades ICUMSA (UI) e sua determinação foi realizada de acordo com a seguinte equação:

$$COR\ ICUMSA\ (UI) = \frac{1000 * Abs}{b * RDS * \rho}$$

Em que:

UI= Unidades ICUMSA;

Abs= Absorvância a 420 nm;

b= Dimensão da cubeta (cm);

RDS= Concentração de sólidos solúveis (°Brix);

ρ= Densidade da solução obtida nas tabelas SPS-4 (ICUMSA Methods Book).

Para a determinação de cor ICUMSA do açúcar VHP foi utilizado o método GS1/3-7 (2011) que consiste basicamente nas mesmas etapas descritas acima com exceção de que, as amostras são diluídas em soluções de aproximadamente 30 °Brix em triplicata e, antes do procedimento de filtração, deve ser feita a correção do pH das soluções para $7 \pm 0,05$ com ácido clorídrico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e hidróxido de sódio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). O cálculo da cor ICUMSA é realizado pela mesma equação descrita acima.

3.3. Determinação da Umidade

A umidade do açúcar foi determinada segundo o método GS2/1/3/9-15 (2007) do ICUMSA Methods Book. Foram utilizados cadinhos de alumínio, os quais foram pesados em balança analítica após terem sido submetidos à secagem em estufa a 105 °C. Após este procedimento, os cadinhos foram tarados e os açúcares foram adicionados aos mesmos para então serem submetidas à secagem em estufa pré-aquecida a 105 °C por um tempo de 3 horas.

Após a secagem, a umidade foi determinada de acordo com a seguinte equação:

$$Umidade (\%) = \frac{100 (m_2 - m_3)}{m_2 - m_1}$$

Em que:

m_1 =massa do cadinho (g)

m_2 = massa do cadinho+açúcar antes da secagem (g)

m_3 = massa do cadinho + açúcar depois da secagem (g)

3.4. Determinação de açúcares redutores

Os açúcares redutores foram determinados pelo método colorimétrico proposto por Miller (1959) do ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS), o qual consiste na indução de reações de óxido-redução do grupo hidroxílico hemiacetal dos monossacarídeos ocasionando na formação dos compostos coloridos. As amostras foram diluídas para então serem transferidos 1 mL desta solução e 1 mL do reagente 3,5-DNS em um tubo de ensaio. Posteriormente, os tubos são submetidos

ao banho-maria com água em ebulição por 5 minutos para então serem completados com 10,5 mL de água destilada afim de atingir o volume de 12,5 mL e realizada a leitura espectrofotométrica em absorbância no comprimento de onda de 540 nm. Os resultados foram calculados de acordo com a curva de calibração obtida de soluções de glicose e frutose (grau analítico).

3.5. Determinação do teor de sacarose

A determinação de sacarose foi realizada por cromatografia iônica utilizando um cromatógrafo de íons 930 Compact IC Flex (Metrohm) através da metodologia descrita por IC Application Note (2013). Para a separação dos íons de interesse foram utilizados o detector amperométrico e a coluna MetrosepCarb 1 (150 × 4,0 mm), termostatizada a 35°C, com fluxo de eluente de 1,0 mL min⁻¹ de solução de hidróxido de sódio (8 g L⁻¹) e água ultrapura. As amostras foram diluídas de acordo com testes de diluição realizados após a obtenção da curva padrão de calibração de sacarose P.A. Sigma, a diluição dependeu do tempo de coleta da amostra. Cada leitura foi realizada em triplicata e teve um tempo de corrida de 9 minutos, sendo injetados 0,25 µL de amostra.

3.6. Análises microbiológicas

As análises microbiológicas foram realizadas segundo o método tradicional de “pour-plate” descrito pela Associação Brasileira de Normas Técnicas. Os resultados foram expressos em contagem de unidades formadoras de colônia por gramas de amostra, de forma a determinar se houve ou não crescimento microbiano no período de 70 dias.

Para o preparo de amostras foram coletadas alíquotas de 10 gramas de amostra de açúcar completando ao volume 50 mL com água destilada previamente esterelizada.

3.6.1. Contagem de bactérias mesófilas totais (aeróbias)

A contagem de bactérias mesófilas foi realizada pelo plaqueamento em profundidade (“pour-plate”). Primeiramente foram feitos os testes de diluição em

concentrações de 1×10^{-1} e 1×10^{-2} de forma a se obter a melhor diluição que permita a contagem das bactérias. Uma alíquota de 1 mL da amostra foi diluída em um tubo contendo 9 mL de solução salina (0,85% de NaCl) obtendo-se assim a diluição de 10^{-1} e deste tubo, após agitação, outra alíquota de 1 mL foi transferida a outro tubo contendo 9 mL da mesma solução, obtendo-se assim a diluição de 1×10^{-2} .

Após este procedimento, 1 mL de cada diluição foi transferido no fundo de placas de Petri estéreis e descartáveis previamente identificadas, em seguida o meio *Plate Count Agar* (PCA) em temperatura ambiente preparado de acordo com as instruções do fabricante, foi vertido na placa contendo a amostra. Posteriormente foi feita a homogeneização do meio e ao solidificar-se, as placas foram invertidas e encubadas em estufa a 35 °C por 48 horas.

Ao término do período de incubação, os valores correspondentes as contagens das colônias das triplicatas foram somados e expressos em Unidades Formadoras de Colônias g^{-1} (UFC g^{-1}) de amostra.

3.6.2. Contagem de fungos (bolores e leveduras)

Foram reutilizados os mesmos procedimentos descritos no tópico para a análise de bactérias mesófilas, com exceção do meio de cultura, o qual para esta análise foi preparado o Batata Dextrose Agar (BDA) acidificado. Após a distribuição das alíquotas de 1 mL do inóculo nas placas de petri e a solidificação do meio, as placas foram invertidas e incubadas em estufa a 30 °C por 72 horas. Os resultados foram expressos em UFC g^{-1} .

3.7. Espectroscopia Raman

Para a classificação de amostras de açúcar de tipos diferentes através da análise multivariada de seus espectros Raman, foram utilizadas 10 amostras de 6 tipos de açúcares diferentes, totalizando 60 amostras. Os tipos de açúcares escolhidos foram: açúcar cristal branco tipo 1, açúcar refinado amorfo, açúcar orgânico cristal branco, açúcar orgânico cristal dourado, açúcar mascavo e açúcar VHP. As amostras de VHP foram adquiridas em usinas situadas no município de Piracicaba-SP e as outras em supermercados situados no município de Piracicaba-SP.

O laser foi inserido diretamente nas amostras, sem que sofressem preparo algum, de modo a aproximar o máximo possível da realidade de uma usina. Abaixo na Figura 15 seguem as principais diferenças entre estes grupos de açúcares.

<p>GRUPO 1</p> <p>Açúcar bruto oriundo de processo de produção convencional.</p> <p>Exemplos: VHP</p> <p>Resíduos Insolúveis: >9</p> <p>Pol: 99-99,5 °Z</p>	<p>GRUPO 2</p> <p>Açúcar branco oriundo de processo de produção convencional.</p> <p>Exemplos: Refinado amorfo, Cristal Branco tipo 1</p> <p>Resíduos Insolúveis: 5</p> <p>Pol: 99,8 °Z</p>	<p>GRUPO 3</p> <p>Açúcar branco ou bruto oriundo de processo de produção orgânico.</p> <p>Exemplos: Orgânico cristal branco e dourado, açúcar mascavo</p> <p>Resíduos Insolúveis: --</p> <p>Pol: 90 °Z</p>

Figura 15. Diferenças entre os açúcares cristal branco tipo 1, refinado amorfo, VHP, mascavo, orgânico cristal branco e dourado (Fonte: Modificado de CEAGESP).

Nota: Resíduos insolúveis são determinados pelas metodologias da COPERSUCAR utilizando-se escala visual comparativa atribuindo nota de 1 a 10.

-- : Não há especificações pré-estabelecidas

°Z : Graus Zucker – Expressa o teor de sacarose aparente

Para a obtenção dos espectros Raman, foi utilizado o equipamento portátil MIRA M-1 (Metrohm Instant Raman Analyzers) Advanced Package da Metrohm em conjunto com o *software* de aquisição de dados MiraCal. As leituras foram realizadas posicionando o equipamento diretamente na amostra, realizando 20 repetições para cada amostra..

3.7.1. Análise de Componentes Principais (PCA)

A análise de componentes principais é uma ferramenta quimiométrica que pode ser utilizada para a visualização de propriedades de amostras. Seu objetivo é

reduzir o número de variáveis envolvidas na modelagem, através da combinação linear estabelecida entre os dados (NATALINO, 2006).

A análise de componentes principais no software estatístico Matlab® 2013, para tanto foi necessário realizar um pré-processamento dos dados no Excel versão 2013, consistindo na correção da linha de base e na normalização de máxima de picos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das amostras

As amostras de açúcares adquiridas para as análises experimentais de condições de temperatura e umidade foram caracterizadas quanto à sua cor ICUMSA, umidade, açúcares redutores e teor de sacarose, e comparadas com a nova Portaria nº 152 de 6 de dezembro de 2013 mencionada no item 2.4.1 da revisão bibliográfica deste trabalho. Abaixo, na Tabela 7, estão relacionadas as caracterizações iniciais das amostras de açúcares.

Tabela 7. Caracterização das amostras de açúcares utilizadas para os ensaios de temperatura e umidade.

AMOSTRA	Variáveis iniciais					
	Umidade (%)	COR (UI)	Açúcares redutores (mg g ⁻¹)	Sacarose (g g ⁻¹)	Bactérias Mesófilas Aeróbias (UFC g ⁻¹)	Bolores e Leveduras (UFC g ⁻¹)
VHP 1	0,06	405	5,26	0,91	5,9×10 ³	2,3×10 ³
VHP 2	0,05	725	4,84	0,99	1,8×10 ³	6,67×10 ²
VHP 3	0,08	924	33,24	0,99	5,7×10 ³	3,5×10 ³
REFINADO 1	0,02	188	0,72	1	6,5×10 ³	0
REFINADO 2	0,03	189	3,88	0,99	3,4×10 ³	2,9×10 ³
REFINADO 3	0,02	167	2,99	1	6×10 ²	6,8×10 ³
C. BRANCO 1	0,02	154	0,96	0,99	3,8×10 ³	0
C. BRANCO 2	0,03	184	3,9	0,99	1,9×10 ²	0
C. BRANCO 3	0,05	133	1,22	0,99	2,6×10 ²	1,8×10 ⁴

Notas: (1) – Amostra utilizada nos ensaios com a temperatura de 30 °C

(2) – Amostra utilizada nos ensaios com a temperatura de 40 °C

(3) – Amostra utilizada nos ensaios com a temperatura de 50 °C

UFC – Unidades formadoras de colônias

UI – Unidades ICUMSA

Considerando a tabela dos açúcares do grupo I destinados para consumo direto (Tabela 2 do item 2.4.1 da revisão bibliográfica), todas as amostras empregadas neste estudo mostraram-se dentro dos padrões de umidade estabelecidos pela instrução normativa, que é de 0,10% para o açúcar cristal branco, 0,30% para o refinado amorfo e 0,25 para o açúcar VHP. O teor de sacarose também se mostrou satisfatório estando na faixa de 99%, exceto pela amostra VHP 1 que apresentou um teor inicial de sacarose de 91%.

Em relação ao índice de cor, os açúcares refinados mostraram-se fora do limite de especificação exigido apresentando valores acima de 100 UI enquanto que,

os açúcares cristal branco e VHP estavam dentro dos limites estabelecidos, que é de 300 UI para o açúcar do tipo cristal e de 2500 UI para o açúcar do tipo VHP. O teor de açúcares redutores foi mensurado para avaliar a degradação e não possui um limite de especificação para estes tipos de açúcares.

Quanto às análises microbiológicas, buscou-se as especificações determinadas pela ANVISA (Tabela 5 no item 2.4.1 da revisão bibliográfica). Neste sentido, todas as amostras apresentaram níveis de contaminação acima do limite estabelecido para bactérias mesófilas aeróbias totais, e para bolores e leveduras apenas as amostras cristal branco 1 e 2 e refinado 2 apresentaram-se isentas de contaminação. Estas variáveis não se aplicam aos açúcares do tipo VHP que, geralmente são destinados ao reprocessamento nas usinas para a fabricação de açúcares brancos.

4.2. Umidade do açúcar

Abaixo segue o estudo realizado com a determinação da umidade dos açúcares cristal branco tipo 1, refinado amorfo e VHP no período de 70 dias de armazenamento. Como a qualidade do açúcar varia de acordo com a exigência do consumidor cada usina determina a qualidade do seu açúcar de forma a atender a demanda do mercado.

Sendo assim, as variáveis analisadas foram comparadas com os parâmetros de qualidade impostos pelos órgãos regulatórios Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), e com os parâmetros estabelecidos pela usina Alto Alegre que estão embasados com a exigência do mercado atingido pela usina, a resolução nº 12 de 2 de novembro de 2001 e a resolução nº 14 de 28 de março de 2014 ambas da ANVISA.

4.2.1. Variação da umidade em açúcar cristal branco tipo 1 a 30, 40 e 50 °C

Os resultados de umidade mensurados durante os 70 dias para o açúcar cristal branco tipo 1 a temperatura de 30 °C estão apresentados na Figura 16. Na comparação entre os tratamentos de umidade relativa da atmosfera (UR) no

decorrer do tempo, houveram diferenças em relação a umidade inicial caracterizadas por picos de ganho e perda de umidade que se seguiu até o final dos 70 dias. Apesar dos picos de ganho de umidade, principalmente aos 63 dias passando de 0,020% de umidade inicial para 0,049% na UR 60% e para 0,033% na UR 80%, ao final dos 70 dias todas as amostras apresentaram valores de umidades próximos ou menores em relação a umidade inicial sendo de 0,014% para UR 50%, 0,018% para a UR 60%, 0,017% para a UR de 70% e 0,022% para a UR de 80%, mostrando uma tendência a manter a estabilidade da umidade.

Analisando agora os valores apresentados na Figura 17, para o mesmo tipo de açúcar, submetido as mesmas condições de umidade relativa porém a temperatura de 40 °C, observou-se um comportamento semelhante em relação a temperatura de 30 °C para as UR de 50, 60 e 70%, no entanto para a UR 80%, houve uma tendência no ganho da umidade que passou de 0,025% para 0,061% ao final dos 70 dias.

Já em relação aos resultados apresentados na Figura 18 para a temperatura de 50 °C, o mesmo comportamento ocorreu de maneira mais expressiva, sendo possível observar diferenças da umidade logo a partir dos 28 dias, o que aconteceu aos 49 dias para a temperatura de 30 °C e aos 35 dias para a temperatura de 40 °C, sugerindo que o aumento da temperatura auxiliou na intensidade das trocas hídricas da superfície do açúcar com a atmosfera. As amostras passaram de 0,048% de umidade inicial para 0,006%, 0,011% e 0,012% nas UR de 50, 60 e 70% respectivamente, perdendo umidade para o ambiente, enquanto que a UR 80% passou de 0,048% para 0,127%.

Este comportamento foi relatado em Lopes (2008) onde explana sobre tendência do açúcar a perder água para o ambiente em umidades relativas a atmosfera abaixo de 60%. O autor ainda cita a tendência no ganho da umidade em umidades relativas da atmosfera acima de 80%, comportamento melhor observado nos ensaios para as temperaturas de 40 e 50 °C. Para este tipo de açúcar, o aumento da temperatura apresentou uma forte influência no comportamento da umidade, sendo este intensificado conforme o aumento.

Comparando com os parâmetros impostos pela legislação, os valores finais de umidade para a temperatura de 30 °C apresentaram-se dentro dos limites estabelecidos pelo MAPA, que é de 0,1% para açúcares cristais brancos e pela usina Alto Alegre, que é de 0,05% especificamente para açúcar cristal branco tipo 1.

Já em relação aos ensaios para a temperatura de 40 °C, a amostra submetida a UR 80% ao final dos 70 dias encontrou-se fora das especificações estabelecidas pela usina Alto Alegre. Para a temperatura de 50 °C, a amostra submetida a UR 80% também ultrapassou os limites estabelecidos pela usina alto alegre e pelo MAPA, já a ANVISA ainda estabelece na Resolução nº 12 de 1978 uma umidade de 0,13% para açúcar branco de primeira. Desta maneira, o armazenamento do açúcar cristal branco tipo 1 em temperaturas superiores a 40 °C em locais cuja umidade relativa do ar seja superior a 70% acaba comprometendo a qualidade do produto com o passar do tempo.

Figura 16. Variação da umidade do açúcar cristal branco tipo 1 armazenado a temperatura de 30 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

Figura 17. Variação da umidade do açúcar cristal branco tipo 1 armazenado a temperatura de 40 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

Figura 18. Variação da umidade do açúcar cristal branco tipo 1 armazenado a temperatura de 50 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

4.2.1. Variação da umidade em açúcar refinado amorfo a 30, 40 e 50 °C

Continuando ainda o estudo da umidade nas mesmas condições agora para o açúcar refinado amorfo, observa-se os valores para o estudo para a temperatura de 30 °C na Figura 19. Pode-se observar que o ganho de umidade ao final dos 70 dias foi maior para a UR 80% passando de 0,022% para 0,29%, acentuando a partir dos 49 dias enquanto que, para os outros tratamentos houve a tendência a manter a umidade inicial com picos de variações muito pequenos.

Aplicando o mesmo procedimento para a temperatura de 40 °C, os valores apresentados na Figura 20 mostram que o ganho de umidade ocorreu logo a partir dos 21 dias, muito antes em relação a temperatura de 30 °C. O ganho de umidade ao final dos 70 dias na UR 80% chegou a 0,071%, enquanto que na UR 50, 60 e 70% os valores de umidade permaneceram próximo a umidade inicial.

Analisando agora os valores apresentados na Figura 21 para a temperatura de 50 °C, pode-se dizer que o açúcar refinado sofreu grande alteração até o final dos 70 dias, cujo valores iniciais de umidade passaram de 0,018% para 0,124, 0,203, 0,212 e 1,864% nos tratamentos de UR 50, 60, 70 e 80% respectivamente sendo o ganho de umidade iniciando a partir dos 14 dias de armazenamento.

O comportamento do ganho e perda de umidade entre os ensaios com as diferentes temperaturas apresentou-se de maneira similar ao do açúcar cristal branco tipo 1. As trocas hídricas foram bastante intensas neste tipo de açúcar, atingindo altos níveis de umidade ao final dos 70 dias. O limite de umidade exigido para o açúcar refinado amorfo tanto pelo MAPA quanto pela usina Alto Alegre é de 0,30%, e de 0,40% pela ANVISA, o que ainda torna as amostras submetidas às temperaturas de 30 e 40 °C dentro dos limites exigidos, com exceção a amostra submetida à UR 80% em temperatura de 50 °C, que excedeu todos os limites estabelecidos.

Está intensidade nas trocas hídricas para o açúcar refinado pode ser justificada devido o tamanho médio de suas partículas. Segundo Oeterrer, Regitano-d'Arce e Spoto (2006), quanto menor o tamanho dos cristais dos açúcares, maior é a superfície de contato com a atmosfera e, conseqüentemente maior é a sua higroscopicidade. O açúcar refinado possui um tamanho médio de partículas menor do que o tamanho médio das partículas de outros tipos de açúcares, tornando-o mais suscetível a hidratação pelas trocas hídricas com a atmosfera.

Ainda em Oeterrer, Regitano-d'Arce e Spoto (2006) a sugestão para o armazenamento da sacarose é de não exceder a umidade relativa de 60% em temperaturas de até 38 °C. Observando os resultados obtidos neste experimento para o açúcar refinado, sugere-se manter o armazenamento em temperaturas abaixo de 40 °C combinadas com as faixas de umidade relativa do ar entre 50 e 60%.

Figura 19. Variação da umidade do açúcar refinado amorfo armazenado a temperatura de 30 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

Figura 20. Variação da umidade do açúcar refinado amorfo armazenado a temperatura de 40 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

Figura 21. Variação da umidade do açúcar refinado amorfo armazenado a temperatura de 50 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

4.2.2. Variação da umidade do açúcar VHP a 30, 40 e 50 °C

Os mesmos tratamentos realizados para os açúcares brancos foram realizados no açúcar VHP. Na Figura 22 estão apresentados os valores médios de umidade obtidos do experimento com açúcar VHP a temperatura de 30 °C. Avaliando no tempo, as umidades de 50, 60 e 70% não apresentaram diferenças entre o valor inicial (0,055%) e os valores ao final dos 70 dias (0,047, 0,064 e 0,064%), mesmo comportamento observado com os outros tipos de açúcares, mostrando que a temperatura de 30 °C permite uma maior estabilidade para estas amostras quando submetidas a umidades relativas de até 70%. Quanto a umidade de 80%, já é evidente a sua influência no ganho de umidade do açúcar durante o tempo de armazenamento, neste caso houve um salto entre a umidade inicial (0,055%) e a umidade final (0,356%).

O aumento acentuado da umidade do açúcar VHP está relacionado com a quantidade de impurezas na amostra. A quantidade de açúcares redutores influencia no aumento da umidade do açúcar, para esta amostra foi medido uma concentração de 5,26 mg g⁻¹ de açúcares redutores para a amostra de VHP contra um teor de 0,72 mg g⁻¹ para o açúcar refinado amorfo e 0,96 mg g⁻¹ para o açúcar cristal branco tipo (Tabela 7, item 4.1).

Em relação as amostras submetidas a temperatura de 40 °C (Figura 23), houve diferença entre as URs a partir dos 21 dias, sendo a maior diferença para a UR de 80% com 0,094% contra 0,040, 0,055 e 0,053% para as UR 50, 60 e 70% mantendo este mesmo comportamento até o final dos 70 dias. Observando no decorrer do tempo, a UR 80% mostrou variações durante o período de 56 dias a partir do qual teve um pico de aumento de umidade e tornou a perdê-la.

O teor de açúcares redutores inicial para esta amostra foi de 4,84 mg g⁻¹, menor do que o teor da amostra número 1. Ainda assim, houve o aumento da umidade do açúcar em relação a sua umidade inicial passando de 0,053% para 0,089, 0,082, 0,084 e 0,341% para as atmosferas de 50, 60, 70 e 80% respectivamente.

Para a temperatura de 50 °C, analisando os valores apresentados na Figura 24, houve um aumento intenso para a atmosfera de 50% onde a umidade aumentou para 0,971% a partir dos 49 dias e atingiu o seu máximo de 2,027% ao final dos 70 dias. A atmosfera de 60% também apresentou um aumento na umidade passando

de 0,076% para 0,222% aos 42 dias e atingindo seu máximo de 0,382% aos 56 dias mantendo-se estável até o final dos 70 dias. A UR 70% acompanhou a UR 60% no ganho de umidade, partindo dos 0,076% para 0,133% aos 56 dias e 0,224% aos 70 dias. Enquanto isso, a umidade relativa de 80% mostrou-se ser realmente prejudicial à integridade do açúcar, passando de 0,076% para 2,830% aos 70 dias.

Esse aumento acentuado pode estar relacionado a concentração de 33,24 mg g⁻¹ de açúcares redutores desta amostra que foi o maior teor medido entre todas as outras, aumentando assim a sua higroscopicidade.

Comparando com a legislação vigente, para a UR 80% todas as amostras ao final dos 70 dias apresentaram-se fora dos limites estabelecidos pelo MAPA que exige um limite de 0,25% de umidade. Também não se enquadraram nas especificações da usina Alto Alegre que estabelece o limite de 0,15%. Em relação as umidades medidas para UR 50, 60 e 70%, apenas as amostras submetidas à temperatura de 50 °C estavam fora dos conformes ao final dos 70 dias.

Desta forma, para um armazenamento seguro sugere-se a temperatura de no máximo 35 °C e a umidade relativa de até 60% afim de garantir que o açúcar VHP permaneça estável no armazém.

Figura 22. Variação da umidade do açúcar VHP armazenado a temperatura de 30 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

Figura 23. Variação da umidade do açúcar VHP armazenado a temperatura de 40 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

Figura 24. Variação da umidade do açúcar VHP armazenado a temperatura de 50 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

4.3. Isotermas de adsorção/dessorção de água

Com os resultados de umidade obtidos acima, foi possível calcular as curvas de isotermas de adsorção/dessorção de umidade dos açúcares, o qual fornece informações relevantes para a adequação dos parâmetros de armazenagem do produto (FARIAS et al., 2010). Desta forma, abaixo estão apresentadas as isotermas de sorção para os açúcares submetidos às análises de umidade nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C. Na Figura 25, 26 e 27, estão apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de água em açúcar VHP à temperatura de 30, 40 e 50°C.

Com base nas isotermas é possível afirmar que a umidade do açúcar tendeu a manter-se estável até a umidade relativa de 65%. Posteriormente o ganho de umidade foi gradativo até a umidade reltiva de 80%

Figura 25. Isoterma de adsorção/dessorção de água em açúcar VHP armazenado a temperatura de 30 °C.

De: Δ Umidade do açúcar (%) – Valores obtidos pelo cálculo utilizando os valores de umidade do açúcar.

Figura 26. Isotherma de adsorção/dessorção de água em açúcar VHP armazenado a temperatura de 40 °C.

De: Δ Umidade do açúcar (%) – Valores obtidos pelo cálculo utilizando os valores de umidade do açúcar.

Figura 27. Isotherma de adsorção/dessorção de água em açúcar VHP armazenado a temperatura de 50 °C.

De: Δ Umidade do açúcar (%) – Valores obtidos pelo cálculo utilizando os valores de umidade do açúcar.

Para as isotermas de sorção de água do açúcar refinado amorfo, representadas nas Figuras 28, 29 e 30 foi observado o mesmo ponto de inflexão na

umidade relativa de 65% e posterior aumento da umidade do açúcar nas umidades relativas acima de 70%.

Figura 28. Isoterma de adsorção/dessorção de água em açúcar refinado amorfo armazenado a temperatura de 30 °C.

De: Δ Umidade do açúcar (%) – Valores obtidos pelo cálculo utilizando os valores de umidade do açúcar.

Figura 29. Isoterma de adsorção/dessorção de água em açúcar refinado amorfo armazenado a temperatura de 40 °C.

De: Δ Umidade do açúcar (%) – Valores obtidos pelo cálculo utilizando os valores de umidade do açúcar.

Figura 30. Isoterma de adsorção/dessorção de água em açúcar refinado amorfo armazenado a temperatura de 50 °C.

De: Δ Umidade do açúcar (%) – Valores obtidos pelo cálculo utilizando os valores de umidade do açúcar.

Para o açúcar cristal branco tipo 1 a isoterma de sorção apresentada na Figura 31 mostrou um comportamento diferente em relação as isotermas dos outros açúcares para as mesmas condições, apresentando um comportamento de ganho e perda de umidade do açúcar de acordo com o aumento da umidade relativa da atmosfera. Nota-se que esta variação foi muito pequena, sugerindo um comportamento estável da umidade do açúcar.

Nas Figuras 32 e 33, onde estão apresentadas as isotermas de sorção deste mesmo açúcar para as temperaturas de 40 e 50 °C, o mesmo padrão de comportamento foi observado com ponto de inflexão na umidade relativa de 65% e ganho de umidade em umidades relativas mais elevadas.

Segundo Poel, Schiweck e Schwartz (1998) em uma isoterma de sorção de açúcar cristal apresentada pelos autores, na umidade relativa do ar de 20% a 60%, a curva passa praticamente paralela ao eixo das abscissas, mostrando que a adsorção de água não aumenta substancialmente com o aumento da umidade do ar e, conseqüentemente não há um aumento no equilíbrio de água retida. Por outro lado, acima de umidades relativas do ar entre 70 a 80%, o açúcar adsorve tanta

umidade do ar que o mesmo começa a se dissolver dando o *start* para as reações químicas e microbiológicas iniciarem e comprometerem a integridade do produto.

Figura 31. Isoterma de adsorção/dessorção de água em açúcar cristal branco tipo 1 armazenado a temperatura de 30 °C.

De: Δ Umidade do açúcar (%) – Valores obtidos pelo cálculo utilizando os valores de umidade do açúcar.

Figura 32. Isoterma de adsorção/dessorção de água em açúcar cristal branco tipo 1 armazenado a temperatura de 40 °C.

De: Δ Umidade do açúcar (%) – Valores obtidos pelo cálculo utilizando os valores de umidade do açúcar.

Figura 33. Isoterma de adsorção/dessorção de água em açúcar cristal branco tipo 1 armazenado a temperatura de 50 °C.

De: Δ Umidade do açúcar (%) – Valores obtidos pelo cálculo utilizando os valores de umidade do açúcar.

A água retida é definida como o xarope que fica incluso dentro dos cristais, a que surge provavelmente devido às diferentes taxas de crescimento na cristalização e o grau de supersaturação nas camadas dos cristais. Segundo Powers (1956), a proporção de água retida em relação ao tamanho dos cristais fica entre 0,01% nos de tamanho menor (0,5 mm) e de 0,4% em cristais açucarados. Em condições normais de armazenamento a água retida não sofre interação com o ambiente no entanto, quando estes cristais passam por processos que causam sua “destruição” como quando o açúcar cristal passa por refino, esta água acaba sendo liberada aumentando as trocas hídricas.

As isotermas de sorção mostram que, a umidade relativa do ambiente ideal para o armazenamento do açúcar está abaixo de 60%. Em relação a influência da temperatura, as temperaturas de 30 e 40 °C mostraram ganhos de umidade menos expressivos nas amostras, sugerindo que esta é a faixa ideal para se armazenar o açúcar com segurança.

4.4. Cor ICUMSA

A cor do açúcar está entre as variáveis mais importantes exigidos pelos compradores pois a mesma pode influenciar na fabricação de produtos derivados e até na sua aceitação pelo consumidor. Segundo Rocha et al. (2014), a cor escura no açúcar pode ser gerada por condições inadequadas de armazenamento e ainda pode influenciar na decisão de compra do consumidor.

Desta forma, após o estudo do ganho de umidade, a cor ICUMSA foi avaliada para as mesmas amostras submetidas as mesmas condições.

4.4.1. Ganho de cor em açúcar cristal branco tipo 1 a 30, 40 e 50 °C

Através da análise da Figura 34 pode-se observar que o ganho de cor em açúcar cristal branco tipo 1 armazenamento à uma temperatura de 30°C foi mais intenso aos 63 dias de armazenamento dando destaque para a atmosfera de 60% de umidade relativa do ar. Já para a temperatura de 40 °C (Figura 35) , o ganho de cor não foi tão expressivo em nenhuma das umidades relativas do ar enquanto que a temperatura de 50 °C (Figura 36) intensificou o ganho de cor pela atmosfera de 60% novamente.

Um estudo realizado por Aguiar et al. (2015), onde o açúcar cristal de elevada pureza de sacarose (>99%) foi submetido ao armazenamento em umidades relativas do ar entre 50 e 70% a temperatura controlada de 30, 40 e 50 °C mostrou que independente do tempo e da temperatura empregada o ganho de cor foi mais expressivo na umidade relativa mais alta.

Neste estudo, o ganho de cor não apresentou o mesmo padrão do que o encontrado por Aguiar et al. (2014), mostrando em algumas análises picos de ganho e de perda com o passar do tempo. Isto pode ser explicado pelo alto volume de amostra que foi utilizado neste trabalho, o açúcar não adquiriu a cor de forma homogênea e sim em pontos específicos o que, apesar da homogeneização feita antes das coletas, interferiu na amostragem para as análises. Desta maneira, enquanto alguns pontos estavam com uma coloração mais intensa, outros obtiveram alterações um menor ganho de cor.

Neste contexto, todas as amostras de açúcar cristal branco tipo 1 já estavam fora da especificação proposta pelo Codex Alimentarius Standard (1997) que

estipula uma cor ≤ 60 UI para o açúcar branco, enquanto que o MAPA exige uma cor de até 300 UI e a usina Alto Alegre de no máximo 100 UI. Por este lado, as temperaturas de 30 e 40 °C (Figuras 33 e 34) não foram tão prejudiciais quanto a temperatura de 50 °C (Figura 35), pois as amostras ainda continuaram no padrão de aceitação estabelecido pelo MAPA. Além disso, assim como foi afirmado em Rocha et al. (2014), a alteração da cor ocorre em função do tempo, da temperatura e da umidade relativa do ar, neste trabalho em especial a temperatura alta apresentou forte influência no ganho de cor em todas as umidades relativas do ar, em especial a de 60%.

Neste caso, a formação de cor no açúcar se caracteriza pela reação de escurecimento não-enzimático conhecida como a caramelização, onde o aquecimento promove a quebra de ligações glicosídicas existentes na sacarose formando polímeros insaturados denominados caramelos, os quais formam a coloração marrom para o açúcar (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007).

Em relação às condições de armazenamento, leva-se em consideração que o maiores ganhos de cor se deram nas amostras que apresentaram os maiores ganhos de umidade ao final dos 70 dias, conseqüentemente as amostras que estavam armazenadas a temperatura de 50 °C. Enquanto que para 30 e 40 °C o ganho de cor foi menor relacionado também ao menor ganho de umidade para estas amostras, se tornando mais expressivo também ao final dos 70 dias.

Assim, evitando o ganho de umidade no açúcar, conseqüentemente evita-se alterações expressivas na cor do açúcar armazenado.

Figura 34. Variação da cor ICUMSA do açúcar cristal branco tipo 1 armazenado a temperatura de 30 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

Figura 35. Variação da cor ICUMSA do açúcar cristal branco tipo 1 armazenado a temperatura de 40 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

Figura 36. Variação da cor ICUMSA do açúcar cristal branco tipo 1 armazenado a temperatura de 50 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

4.4.2. Ganho de cor em açúcar refinado amorfo a 30, 40 e 50 °C

O ganho de cor para o açúcar refinado foi maior do que no açúcar cristal branco tipo 1, sendo mais intenso conforme a temperatura e a umidade relativa do ar aumentaram. Observando a Figura 37, nota-se que o ganho de cor no açúcar refinado foi mais expressivo ao final dos 70 dias de armazenamento, enquanto que na Figura 38 houve um aumento gradativo na cor no decorrer dos dias de armazenamento, atingindo seu pico máximo aos 70 dias. Já na Figura 39 o ganho de cor, apesar de ser evidente, não foi tão gradativo e expressivo quanto aos valores apresentados pela Figura 38. Ou seja, a temperatura de 40 °C combinada com as umidades relativas do ar de 50, 60, 70 e 80% foi a que mais intensificou o ganho de cor durante o armazenamento.

O aumento na intensidade da cor do açúcar durante o armazenamento causa sérios problemas econômicos aos produtores de açúcar e à produção nacional de açúcar devido aos elevados custos para o refino do açúcar bruto e aos efeitos negativos no marketing do açúcar branco já que é vendido e caracterizado como “branco” pela preferência dos consumidores (COPERSUCAR, 1987; DIAS et al., 2007).

Segundo um estudo realizado por Caldas, Andrade, Guerra e Santos (2012) que avaliaram o ganho de cor ICUMSA em açúcar cristal branco e refinado durante sua estocagem durante 6 meses, verificaram um aumento do índice de cor ICUMSA a partir dos 57 dias, onde a influência do tempo de armazenando no escurecimento e a estabilidade estavam relacionadas com a classificação de cada tipo de açúcar, observando um ganho de cor menor para o açúcar cristal branco e maior para o açúcar refinado durante o mesmo período de armazenamento.

Os autores ainda explanam que o escurecimento no açúcar cristal estar relacionado pela presença do sulfito, resíduo da sulfitação realizada durante a clarificação do caldo. De acordo com Davis (2001) o processo têm contribuído muito mais para o ganho de cor do que para a sua clarificação.

Neste estudo os açúcares refinados, que já estavam fora dos limites de especificação em sua cor inicial, tenderam a agravar ao final dos 70 dias, sendo os limites estabelecidos de 100 UI para o açúcar amorfo pelo MAPA e 75 UI pela usina Alto Alegre. Em uma visão geral, mais uma vez, o ganho de cor foi se agravando conforme o aumento da umidade do açúcar refinado e, como observado no estudo

das umidades, as condições de temperatura e umidade foram mais expressivas para este açúcar do que para o açúcar cristal branco tipo 1, confirmando que as características das amostras interferem na estabilidade das mesmas quanto as variações do ambiente.

Figura 37. Variação da cor ICUMSA do açúcar refinado amorfo armazenado a temperatura de 30 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

Figura 38. Variação da cor ICUMSA do açúcar refinado amorfo armazenado a temperatura de 40 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

Figura 39. Variação da cor ICUMSA do açúcar refinado amorfo armazenado a temperatura de 50 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

4.4.3. Ganho de cor em açúcar VHP a 30, 40 e 50 °C

Avaliando agora a cor no açúcar VHP é possível concluir pela Figura 40, que a temperatura de 30 °C influenciou no aumento conforme o tempo foi passando sendo o maior aumento mais uma vez registrado para a umidade relativa do ar de 60%, apesar de todas as umidades relativas terem apresentado um ganho de cor, sendo o valor maior para o final de 70 dias. A temperatura de 40 °C explanada na Figura 41, mostrou uma influência ainda maior no aumento da cor em açúcar VHP, intensificando o seu ganho aos 42 dias de armazenamento diferente do que mostra a Figura 42 para a temperatura de 50 °C, onde a intensificação do ganho de cor iniciou-se aos 28 dias, embora índices mais baixos tenham sido mensurados aos 70 dias de armazenagem.

Os motivos pelos quais os açúcares adquirem a cor são os mesmos explanados no item acima para os açúcares brancos. Nota-se que o ganho de cor foi muito maior no açúcar VHP do que no açúcar refinado e cristal branco, justamente por conter níveis mais elevados de impurezas do que os outros, o açúcar VHP se torna mais susceptível ao ganho de cor e umidade. A sua heterogeneidade de tamanho de cristais também interfere proporcionando ganhos de cor pontuais e ocasionando a variação nas medições de acordo com a amostragem.

O açúcar VHP apresentou concentrações de açúcares redutores iniciais maiores do que nos açúcares brancos (Tabela 7, item 4.1), o que aumenta a higroscopicidade, o ganho de umidade e consequentemente o ganho de cor, que se agravou no decorrer do tempo.

Em Smith et al. (1981), um estudo realizado sobre as mudanças de cor em açúcar bruto mostra que a coloração do caldo aumenta de acordo com o volume de extração no momento da moagem. Posteriormente, há uma redução da cor de 20 a 25% durante a clarificação e um pequeno aumento de 3 a 6% ocorre ao passar pelos evaporadores. Há também um aumento da cor nos cozedores, nos quais a maior formação de cor é evidenciada na massa cozida pela incidência da reação de Maillard.

A formação de cor na refinaria pode ser de até 60 a 90% em relação a cor inicial, uma proporção considerável é gerada no armazenamento. Está formação é diretamente relacionada com a temperatura, tempo e areação do licor nas refinarias.

Bardwell et al. (1981) registrou o aumento da formação de cor em temperaturas a partir de 10 °C.

Em estudo realizado por Ferreira et al. (2013), onde comparam valores de cromaticidade com valores de cor ICUMSA em açúcar VHP e cristal branco tipo 1 armazenados por 30 dias em temperaturas de 20, 25, 30 e 35 °C e submetidos a oscilações de umidade em B.O.D., mostrou que para o açúcar VHP houve um aumento de cor ao final dos 30 dias enquanto que o açúcar cristal branco tipo 1 manteve-se estável até o final do experimento.

Segundo Oliveira (2014), nos itens de especificação para açúcar bruto o índice máximo de cor para o açúcar VHP é de 1200 UI, mostrando que a temperatura de 30 °C (Figura 40) foi realmente a que melhor manteve as amostras de açúcar VHP em todas as umidades relativas do ar, em contrapartida que para as temperaturas de 40 °C (Figura 41) e de 50 °C (Figura 42) as amostras atingiram níveis acima de 1200 UI de cor.

De uma maneira geral, todos os tipos de açúcares armazenados nestas condições apresentaram um aumento no ganho da cor conforme o ganho de umidade na amostra, mostrando que o ganho de umidade foi o *start* para o agravamento do ganho de cor, mostrando que a umidade do açúcar e do ambiente são os principais catalisadores para as reações de cor em açúcares.

Figura 40. Variação da cor ICUMSA do açúcar VHP armazenado a temperatura de 30 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de Tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

Figura 41. Variação da cor ICUMSA do açúcar VHP armazenado a temperatura de 40 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de Tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

Figura 42. Variação da cor ICUMSA do açúcar VHP armazenado a temperatura de 50 °C nas condição de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

4.5. Açúcares redutores

Com base nos resultados de cor e umidade obtidos, foi realizado a análise para se obter a concentração de açúcares redutores dessas amostras afim de avaliar a degradação dos açúcares conforme o ganho de cor e umidade nas amostras. Os resultados obtidos para açúcares redutores estão apresentados nos itens a seguir.

4.5.1. Teor de açúcares redutores em açúcar cristal branco tipo 1 a 30, 40 e 50 °C

Analisando a Figura 43, houve um aumento no teor de açúcares redutores para todas as umidades relativas do ar o qual se tornou mais expressivo aos 56 dias de armazenamento. Para os resultados apresentados na Figura 44 o aumento foi muito intenso a partir dos 56 dias apenas para a umidade relativa do ar de 80%, enquanto que os outros tratamentos mostraram-se estáveis à temperatura de 40 °C.

Na Figura 45 observa-se um leve aumento a partir dos 28 dias, o qual manteve-se oscilando até o final dos 70 dias. Os valores mais altos ficaram com as umidades relativas do ar de 50, 70 e 80% e, a partir dos 63 dias foram apresentados os maiores valores do teor de açúcares redutores.

Em estudo realizado por Aguiar et al. (2015), onde amostras de açúcar cristal branco submetidas às umidades relativas do ar de 30, 50 e 70% e temperaturas de 30, 40 e 50 °C, foram avaliadas quanto a variação de sua cor ICUMSA e seu teor de açúcares redutores para 6, 12 e 24 horas de armazenamento, mostrou um aumento progressivo do teor de açúcares redutores está relacionado ao aumento da temperatura de armazenamento. Mesmo processo observado neste trabalho para as amostras submetidas a 40 e a 50 °C, as quais apresentaram teores maiores do que as amostras submetidas à temperatura de 30 °C.

Ocasionalmente, estas amostras foram as mesmas que apresentaram os maiores teores de umidade ao final de 70 dias. Esse aumento da umidade favorece a inversão da sacarose, justificando o alto teor de açúcares redutores mostrados nas Figuras 38 e 39. Apesar de os maiores teores de açúcares redutores ocorrerem na temperatura de 40 °C, a maior formação de cor se deu com as amostras submetidas

a 50 °C, as quais apresentaram um teor maior de umidade do que as amostras submetidas à temperatura de 40 °C. Neste caso, a reação de cor foi induzida pelo calor, e a maior parte dos açúcares redutores reagiram para a formação dos pigmentos provenientes das reações de escurecimento não-enzimático.

Apesar das especificações serem claras quanto ao limite adequado de teor de açúcares redutores para armazenamento ser menor do que 0,01%, a usina Alto Alegre aceita um teor menor do que 0,05%.

Figura 43. Variação teor de açúcares redutores do açúcar cristal branco tipo 1 armazenado a temperatura de 30 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

Figura 44. Variação teor de açúcares redutores do açúcar cristal branco tipo 1 armazenado a temperatura de 40 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

Figura 45. Variação teor de açúcares redutores do açúcar cristal branco tipo 1 armazenado a temperatura de 50 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

4.5.2. Teor de açúcares redutores em açúcar refinado amorfo a 30, 40 e 50 °C

Na Figura 46 estão apresentados os valores para o teor de açúcares redutores em açúcar refinado a temperatura de 30 °C. É possível ver que a umidade relativa do ar de 80% influenciou significativamente aos 42 dias com um aumento de 0,89 para 2,273 mg g⁻¹, aumentando gradativamente até o final dos 70 dias de armazenamento. Já na Figura 47, analisando os resultados para as amostras submetidas aos 40 °C, o teor de açúcares redutores inicial já começou alto com 3,88 contra 0,72 mg g⁻¹ das amostras submetidas a 30 °C. Ao decorrer do tempo o teor de açúcares redutores foi aumentando gradativamente em uma intensidade maior para a umidade relativa do ar de 80% que deu um salto aos 56 dias terminando com 7,71 mg g⁻¹, concentração muito maior do que as amostras do tratamento de 30 °C.

A Figura 48 apresenta os resultados obtidos das amostras submetidas a temperatura de 50 °C as quais iniciaram com um teor de 2,99 mg g⁻¹. Aos 28 dias a umidade relativa do ar de 80% influenciou no aumento para 7,67 mg g⁻¹ chegando a atingir 9,71 mg g⁻¹ ao final dos 70 dias, maior teor avaliado em todos os tratamentos.

Acompanhando a mesma linha discutida no item acima, o teor de umidade para as amostras de 40 e 50 °C ao final dos 70 dias foi muito maior do que o teor de umidade das amostras de 30 °C. Mais uma vez auxiliando na inversão da sacarose aumentando assim a concentração de açúcares redutores. Vale ressaltar também que para as temperaturas de 30 e 50 °C o açúcar refinado apresentou valores máximos de teor de AR maiores do que os valores de AR para o açúcar cristal branco, com excessão para a temperatura de 40 °C, a qual o açúcar cristal branco assumiu o valor máximo de AR.

O limite estabelecido pela usina Alto Alegre para este parâmetro é de no máximo 0,4% para o açúcar refinado, enquanto que o MAPA não estabelece um limite para a presença destes compostos no açúcar para consumo humano.

Figura 46. Variação teor de açúcares redutores do açúcar refinado amorfo armazenado a temperatura de 30 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

Figura 47. Variação teor de açúcares redutores do açúcar refinado amorfo armazenado a temperatura de 40 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

Figura 48. Variação teor de açúcares redutores do açúcar refinado amorfo armazenado a temperatura de 50 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

4.5.3. Teor de açúcares redutores em açúcar VHP a 30, 40 e 50 °C

Para o açúcar VHP armazenado a 30 °C, foi possível observar pela Figura 49, que esta temperatura manteve muito bem as condições de qualidade das amostras em relação ao teor inicial mensurado exceto pela umidade relativa do ar de 80% que ao final dos 70 dias passou de 6,80 para 19,45 mg g⁻¹. Para a temperatura de 40 °C, analisando a Figura 50, o aumento foi observado a partir dos 7 dias de armazenamento para todas as umidades relativas do ar que aumentaram gradativamente até o final dos 70 dias. As umidades relativas que mais influenciaram foram as de 70 e 80% com os dois maiores teores de AR.

Já ao observar os dados das amostras submetidas a temperatura de 50 °C na Figura 51, as amostras que iniciaram já com um teor relativamente alto de AR (33,24 mg g⁻¹) em relação às outras (5,36 e 4,83 mg g⁻¹), mostrou uma maior instabilidade e alto ganho de AR para todas as umidades relativas do ar até o final dos 70 dias destacando a umidade de 50 e 80% neste período.

O açúcar VHP apresentou o mesmo comportamento observado para os açúcares brancos quanto ao aumento de açúcares redutores, suas concentrações mais elevadas ao final dos 70 dias estão relacionadas com o teor de impurezas inicial que já fazia parte da composição desde açúcar o que agravou o ganho de umidade e a formação de AR ao final dos 70 dias.

A presença de açúcares redutores em açúcar VHP interfere na qualidade do refino. Em Donavan (1993), há informações de que a quantidade ideal de açúcares redutores pela qual países produtores gostariam de receber é menor do que 0,8 g 100g⁻¹. Após os processos de clareamento eles tendem manter o nível de AR no licor em torno de 25 g 100g⁻¹. A razão para este procedimento é que altos níveis de açúcar invertido nos açúcares brutos contribuem para uma taxa menor de sacarose no melaço, o que pode levar a operações de reprocessamento.

No sul da África a maior parte das usinas produzem o açúcar VHP com 99,2 °Z de pureza, o qual vem acompanhado de um alto teor de açúcares redutores. Já o Japão, o teor de açúcares redutores exigido está ao redor de 1% (REIN, 2007).

Figura 49. Variação teor de açúcares redutores do açúcar VHP armazenado a temperatura de 30 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

Figura 50. Variação teor de açúcares redutores do açúcar VHP armazenado a temperatura de 40 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

Figura 51. Variação teor de açúcares redutores do açúcar VHP armazenado a temperatura de 50 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

4.6. Sacarose

Como atributo principal para a qualidade do açúcar, os teores de sacarose foram obtidos de forma a avaliar a sua degradação durante o período de armazenagem das amostras. Tendo em vista a formação de açúcares redutores e o aumento da cor e umidade nas amostras nos estudos realizados nos itens acima.

4.6.1. Teor de sacarose em açúcar cristal branco tipo 1 a 30, 40 e 50 °C

Os resultados para o teor de sacarose em açúcar cristal branco tipo 1 estão apresentados nas Figuras 52, 53 e 54. Analisando a Figura 52 o teor de sacarose inicial de 0,99 g g⁻¹ reduziu em relação ao final dos 70 dias. O mesmo comportamento foi observado para as amostras submetidas as temperaturas de 40 °C, como mostra a Figura 53, onde foi possível visualizar perfeitamente a degradação da sacarose passando de 0,99 g g⁻¹ para concentrações próximas a 0,93 e 0,94 g g⁻¹, comprometendo assim toda a integridade e qualidade da amostra. m relação às amostras submetidas a temperatura de 50 °C, os teores de sacarose foram mensurados e ficaram em torno de 0,98 e 0,99 g g⁻¹, não sendo evitdente a degradação da sacarose para está amostra.

Figura 52. Variação teor de sacarose do açúcar cristal branco tipo 1 armazenado a temperatura de 30 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Valores absolutos indicam as médias obtidas nas análises

Figura 53. Variação teor de sacarose do açúcar cristal branco tipo 1 armazenado a temperatura de 40 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Figura 54. Variação teor de sacarose do açúcar cristal branco tipo 1 armazenado a temperatura de 50 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

4.6.2. Teor de sacarose em açúcar refinado amorfo a 30, 40 e 50 °C

Verificando agora o teor de sacarose nas amostras de açúcar refinado amorfo, pode-se analisar na Figura 55 o perfil de degradação a temperatura de 30 °C, passando de uma pureza de quase 1 g g⁻¹ para 0,98 g g⁻¹, o que mostra também a interferência da temperatura no armazenamento do açúcar.

Na Figura 56 este fenômeno se intensifica ainda mais com as amostras submetidas a 40 °C, uma temperatura que levou a sacarose de um teor de aproximadamente 0,99 g g⁻¹ para 0,92 a 0,96 g g⁻¹, o que já coloca estas amostras em uma condição de reprocessamento.

Já na Figura 57, analisando as amostras submetidas a 50 °C, a degradação não foi visível assim como nas amostras de açúcar cristal branco.

Figura 55. Variação teor de sacarose do açúcar refinado amorfo armazenado a temperatura de 30 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Figura 56. Variação teor de sacarose do açúcar refinado amorfo armazenado a temperatura de 40 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Figura 57. Variação teor de sacarose do açúcar refinado amorfo armazenado a temperatura de 50 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

4.6.3. Teor de sacarose em açúcar VHP a 30, 40 e 50 °C

Em todas as amostras de açúcar VHP houve a degradação da sacarose. Como nos outros casos com os açúcares brancos, olhando a Figura 58, as amostras submetidas a temperatura de 30 °C sofreram uma taxa de inversão muito alta, passando de 0,91 g g⁻¹ para valores próximos a 0,88-0,90 g g⁻¹.

Já analisando a Figura 59, avaliando os resultados das amostras submetidas a 40 °C, o processo de degradação foi de menor intensidade do que as de 30 °C passando de 0,99 para 0,94 g g⁻¹ para a UR de 80% e 0,98 g g⁻¹ para os outros tratamentos. Na Figura 60, para as amostras submetidas aos 50 °C houve também a degradação da sacarose passando de 0,99 g g⁻¹ para 0,91, 0,95, 0,95 e 0,97 g g⁻¹.

Contra as informações de que a temperatura ideal de armazenamento está entre 25 a 35 °C, os valores de sacarose mostraram-se mais atingidos pelas temperaturas mais baixas.

Figura 58. Variação teor de sacarose do açúcar VHP armazenado a temperatura de 30 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Figura 59. Variação teor de sacarose do açúcar VHP armazenado a temperatura de 40 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

Figura 60. Variação teor de sacarose do açúcar VHP armazenado a temperatura de 50 °C nas condições de 50, 60, 70 e 80% de umidade relativa do ambiente durante o período de 70 dias corridos.

Nota: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si (Teste de tukey, $\alpha=95\%$)

Letras minúsculas comparam médias das umidades relativas dentro de cada dia de armazenamento

Letras maiúsculas comparam médias de cada umidade relativa no decorrer dos dias de armazenamento

A sacarose não apresentou uma degradação visível para as amostras nas condições deste estudo. O tempo de 70 dias foi considerado baixo em relação ao tempo de espera dos açúcares nos armazéns que é muito maior.

4.7. Análises microbiológicas

As indústrias de alimentos e bebidas, têm exigido além das especificações tecnológicas já apresentadas anteriormente, a qualidade microbiológica do açúcar, uma vez que é a base essencial para a elaboração de diversos tipos de alimentos e bebidas. Um açúcar que estiver fora dos padrões microbiológicos de qualidade poderá causar sérios prejuízos econômicos em virtude da deterioração, como também de saúde pública pela patogenecidade (ANTONINI, 2000).

Em relação aos padrões microbiológicos do açúcar, cada empresa segue o seu próprio controle se adaptando aos padrões de acordo com a sua necessidade (OLIVEIRA, 2010). Assim, os valores obtidos nas contagens foram comparados com

os valores previstos pela ANVISA, conforme a Resolução RDC nº12, de 2 de janeiro de 2001, que não estabelece limites para a quantidade de bactérias mesófilas e bolores e leveduras para o açúcar, assim para exemplificar a usina Alto Alegre exige um limite de 50 UFC g⁻¹ tanto para bactérias mesófilas quanto para bolores e leveduras. E, em nível internacional, os padrões da International Commission for Uniform Methods Of Sugar Analysis (ICUMSA) que estabelece um limite de 200 UFC 10g⁻¹ para bactérias mesófilas e 20 UFC 10g⁻¹ para bolores e leveduras e da National Canners Association com um limite de 50 UFC.g⁻¹ tanto para bactérias mesófilas quanto para bolores e leveduras (ROTEIRO, 2008).

Neste sentido, abaixo seguem os valores de contagem de bactérias mesófilas aeróbias e de bolores e leveduras totais para os açúcares avaliados nos parâmetros que foram discutidos anteriormente. O objetivo desta análise foi de verificar a população inicial e final de microrganismos presentes nas amostras e, desta maneira não foi aplicado nenhum teste estatístico.

4.7.1. Bactérias mesófilas

A contagem de bactérias mesófilas é empregada para avaliar a qualidade sanitária dos alimentos, com exceção aos alimentos fermentados. Alguns autores ainda discorrem de que todas as bactérias mesófilas de origem alimentar são patogênicas. Como estas bactérias crescem em temperatura próxima a do corpo humano, se houver uma contagem elevada nestes microrganismos significa que há perigo indicando matéria-prima contaminada ou processamento insatisfatório sob o ponto de vista sanitário. Além disso, a alta contagem pode indicar problemas durante o armazenamento em relação ao tempo e a temperatura (FRANCO; LANDGRAF, 2006)

Na Tabela 8 estão relacionados os resultados das contagens de bactérias mesófilas para os açúcares submetidos à temperatura de 30 °C. Note que, em relação ao tempo 0, todos o açúcar VHP apresentou um aumento na quantidade de bactérias mesófilas para as umidades de 50 e 60%, enquanto que nas umidade de 70 e 80% as contagens reduziram aos 70 dias. Para o açúcar cristal branco foi verificada uma redução no número de bactérias em todas as umidades relativas do ar. A alta taxa de contaminação pode ter sido influenciada pelo alto teor de umidade relativa do açúcar ao final dos 70 dias apresentando valores próximos a 0,02% para

o açúcar cristal, 0,29% para o açúcar refinado e 0,35% para o açúcar VHP. Segundo Ditchfield (2000), o principal fator essencial para o crescimento dos microrganismos é a disponibilidade água, ou seja, a atividade de água e não o teor de umidade do alimento, ainda assim, analisando a Figura 55, o ideal para o crescimento de bactérias é uma combinação entre elevada atividade de água (>0,80) e alto teor de umidade.

Tabela 8. Contagem de bactérias mesófilas em açúcares armazenados a 30 °C nas umidades relativas do ar de 50, 60, 70 e 80%.

Bactérias Mesófilas (UFC g⁻¹)					
30 °C	Tempo	50%	60%	70%	80%
VHP	0	$5,9 \times 10^3$	$5,9 \times 10^3$	$5,9 \times 10^3$	$5,9 \times 10^3$
	70	$6,1 \times 10^3$	$6,4 \times 10^3$	$8,6 \times 10^3$	9×10^3
C. Branco tipo 1	0	$3,8 \times 10^3$	$3,8 \times 10^3$	$3,8 \times 10^3$	$3,8 \times 10^3$
	70	$3,2 \times 10^3$	$1,5 \times 10^3$	2×10^3	$3,6 \times 10^3$
Refinado amorfo	0	$6,5 \times 10^3$	$6,5 \times 10^3$	$6,5 \times 10^3$	$6,5 \times 10^3$
	70	7×10^3	$8,9 \times 10^3$	$4,3 \times 10^3$	$9,1 \times 10^3$

De: UFC g⁻¹ – Unidades formadoras de colônias por grama de amostra.

Figura 61. Taxas de reações de degradação em alimentos em função da sua atividade de água em temperatura ambiente. FONTE: Adaptado de DITCHFIELD, 2000.

Já na Tabela 9, estão os valores de bactérias mesófilas para as amostras submetidas à temperatura de 40 °C. No açúcar VHP, o número de unidades formadoras de colônias foi maior aos 70 dias em relação a contagem inicial em todas as umidades relativas do ar. O açúcar cristal branco apresentou uma pequena redução para as UR's 50 e 60% e aumento para as UR's 70 e 80%, enquanto que o

refinado teve a maior parte da população de bactérias reduzidas com exceção a UR de 70%.

Tabela 9. Contagem de bactérias mesófilas em açúcares armazenados a 40 °C nas umidades relativas do ar de 50, 60, 70 e 80%.

Bactérias Mesófilas (UFC g⁻¹)					
40 °C	Tempo (Dias)	50%	60%	70%	80%
VHP	0	1,8 × 10 ³	1,8 × 10 ³	1,8 × 10 ³	1,8 × 10 ³
	70	2,6 × 10 ³	4,9 × 10 ³	3,5 × 10 ³	4,7 × 10 ³
C. Branco tipo 1	0	1,9 × 10 ³	1,9 × 10 ³	1,9 × 10 ³	1,9 × 10 ³
	70	1,6 × 10 ³	1,6 × 10 ³	2,4 × 10 ³	6,6 × 10 ²
Refinado amorfo	0	3,4 × 10 ³	3,4 × 10 ³	3,4 × 10 ³	3,4 × 10 ³
	70	2,8 × 10 ³	1,5 × 10 ³	5,6 × 10 ³	1,7 × 10 ³

De: UFC g⁻¹ – Unidades formadoras de colônias por grama de amostra.

A Tabela 10 discorre sobre as bactérias presentes nas amostras submetidas à temperatura de 50 °C. Para o açúcar VHP, houve um pequeno aumento no número de bactérias para os 70 dias finais, enquanto que para o açúcar cristal branco as populações permaneceram praticamente as mesmas com exceção à UR 80% que apresentou um aumento. O açúcar refinado apresentou um aumento apenas para a UR 50% enquanto que nas outras as populações reduziram.

Tabela 10. Contagem de bactérias mesófilas em açúcares armazenados a 50 °C nas umidades relativas do ar de 50, 60, 70 e 80%.

Bactérias Mesófilas (UFC g⁻¹)					
50 °C	Tempo (Dias)	50%	60%	70%	80%
VHP	0	5,7 × 10 ³	5,7 × 10 ³	5,7 × 10 ³	5,7 × 10 ³
	70	6 × 10 ³	8,5 × 10 ³	9,9 × 10 ³	7 × 10 ³
C. Branco tipo 1	0	2,6 × 10 ²	2,6 × 10 ²	2,6 × 10 ²	2,6 × 10 ²
	70	9 × 10 ²	2 × 10 ²	1 × 10 ²	9,3 × 10 ²
Refinado amorfo	0	6 × 10 ²	6 × 10 ²	6 × 10 ²	6 × 10 ²
	70	8,9 × 10 ²	1 × 10 ²	5 × 10 ²	2 × 10 ²

De: UFC g⁻¹ – Unidades formadoras de colônias por grama de amostra.

Os valores obtidos nas contagens estão semelhantes aos valores obtidos por Jesus (2010) na contagem de bactérias mesófilas em açúcar mascavo, que contém muito mais impurezas do que o açúcar branco e possui certa semelhança com o açúcar VHP, por serem açúcares brutos. Os valores obtidos pelo autor

estavam entre $1,04 \times 10^2$ a $2,25 \times 10^2$, relativamente menores do que os que foram obtidos neste experimento. Um justificativa é de que as amostras utilizadas pelo autor eram provenientes de supermercados as quais não foram tão manipuladas por terem sido abertas e já analisadas, diferente das amostras utilizadas neste experimento que foram manuseadas por 70 dias antes de realizar as contagens finais.

Nesta perspectiva pode-se afirmar que todas as amostras encontram-se fora dos padrões internacionais estabelecidos pelo “National Food Canners and Processors” onde se estabelecesse o limite de 50 UFC g⁻¹, mesmo padrão adotado pela Fermentec (2006) para bactérias mesófilas todas as outras amostras se mostraram fora do padrão especificado. Com relação ao padrão ICUMSA (≤ 20 UFC 10g⁻¹) as amostras também não se enquadraram na zona segura.

Para Parazzi et al. (2009) a presença destes microrganismos relaciona o histórico de manipulação pelo qual o produto passou, o que nos leva ao momento da produção do açúcar lá na usina e do manuseio do mesmo.

Sinal de que houveram práticas inadequadas em relação a assepsia e sanidade dos utensílios utilizados para os ensaios experimentais, contaminação pelo ar ou aumento dos microrganismos do próprio açúcar. O mais plausível é de que o elevado número de contaminação tenha sido originado do manuseio das amostras durante a coleta das porções ao decorrer dos 70 dias.

4.7.2. Fungos (Bolores e leveduras)

Bolores e leveduras são microrganismos eucariontes com temperatura ótima de crescimento na faixa de 20 a 30 °C, com pH ótimo de crescimento em meio ácido. Possuem desenvolvimento lento e baixa habilidade competitiva, desenvolvendo-se em alimentos com condições menos favoráveis para o crescimento bacteriano como em meios com alto teor de sal ou açúcar, baixas temperaturas de armazenagem, presença de antibióticos, e condições ácidas. Durante o seu desenvolvimento as leveduras modificam o sabor e o odor dos alimentos comprometendo a sua qualidade e viabilidade (SILVA et al., 2007; TRABULSI; ALTERTHUM, 2004).

Na Tabela 11 estão relacionados os valores par as contagens de bolores e leveduras nas amostras submetidas à temperatura de 30 °C. Para o açúcar VHP, a

contaminação inicial não foi encontrada ao final dos 70 dias sugerindo um estado de latência dos microrganismos neste momento já que nesta temperatura os açúcares tenderam a perder umidade para o ambiente reduzindo assim o teor de água na amostra e consequentemente a água disponível para o desenvolvimento dos microrganismos. O açúcar cristal branco não apresentou indícios de contaminação e o açúcar refinado apresentou contaminação ao final dos 70 dias, que pode ser explicada observando os gráficos de ganho de umidade e açúcares redutores para esta temperatura.

O açúcar refinado, apesar de não conter muitas impurezas, adquiriu uma alta taxa de umidade e apresentou níveis elevados de açúcares redutores ao final dos 70 dias, o que poderia ter favorecido o desenvolvimento destes microrganismos considerando o fato de estar em sua temperatura ótima de crescimento (30 °C), segundo o INMETRO, a contaminação por bolores, está relacionada principalmente a problemas de conservação e armazenamento do produto (INMETRO, 1999).

Tabela 11. Contagem de bolores e leveduras em açúcares armazenados a 30 °C nas umidades relativas do ar de 50, 60, 70 e 80%.

Bolores e Leveduras (UFC g⁻¹)					
30 °C	Tempo (Dias)	50%	60%	70%	80%
VHP	0	2,3 × 10 ³	2,3 × 10 ³	2,3 × 10 ³	2,3 × 10 ³
	70	0	0	0	0
C. Branco tipo 1	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0
Refinado amorfo	0	0	0	0	0
	70	5,4 × 10 ³	3,2 × 10 ³	5,5 × 10 ³	5,1 × 10 ³

De: UFC g⁻¹ – Unidades formadoras de colônias por grama de amostra.

Na Tabela 12, observa-se os valores de contagem para os açúcar submetidos à temperatura de 40 °C. O açúcar VHP se comportou de maneira similar às amostras submetidas à 30 °C, reduzindo a contaminação inicial ao final de 70 dias. O açúcar branco não apresentou indícios de contaminação, enquanto que o açúcar refinado mostrou um aumento na contagem de bolores e leveduras para o final dos 70 dias.

Tabela 12. Contagem de bolores e leveduras em açúcares armazenados a 40 °C nas umidades relativas do ar de 50, 60, 70 e 80%.

Bolores e Leveduras (UFC g⁻¹)					
40 °C	Tempo (Dias)	50%	60%	70%	80%
VHP	0	$6,6 \times 10^2$	$6,6 \times 10^2$	$6,6 \times 10^2$	$6,6 \times 10^2$
	70	0	0	0	0
C. Branco tipo 1	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0
Refinado amorfo	0	$2,9 \times 10^3$	$2,9 \times 10^3$	$2,9 \times 10^3$	$2,9 \times 10^3$
	70	$6,87 \times 10^3$	6×10^3	$9,5 \times 10^3$	$7,6 \times 10^3$

De: UFC g⁻¹ – Unidades formadoras de colônias por grama de amostra.

Os valores de contagem para as amostras submetidas à temperatura de 50 °C estão representados na Tabela 13. Houve o crescimento de bolores e leveduras em todas as amostras avaliadas, com um leve aumento ao final dos 70 dias de armazenamento. Apesar da temperatura estar relativamente alta neste ensaio, os bolores e leveduras são extremamente versáteis e capazes de se desenvolver em condições extremas, a combinação entre a alta temperatura e as atmosferas modificadas favoreceu o ganho de umidade das amostras e, consequentemente, o crescimento microbiano.

Relacionando com os parâmetros discutidos nos itens acima, estas amostras foram as que apresentaram teores elevados de umidade do açúcar e de açúcares redutores, favorecendo o meio para o crescimento de fungos e bactérias.

Com relação aos padrões estabelecidos pelos órgãos regulatórios, todas as amostras que apresentaram algum tipo de contaminação, neste experimento, mostraram-se fora dos limites estabelecidos em todos. Em Oliveira (2010) as contagens máximas de bolores e leveduras para o açúcar cristal branco não ultrapassaram as 30 UFC g⁻¹ enquanto que Jesus (2010) obteve valores inferiores a 9 UFC g⁻¹ para o açúcar mascavo. Mais uma vez a questão do alto manuseio das amostras deve ser levantada, o qual parece ter influenciado intensamente na contaminação tanto de bactérias quanto de bolores e leveduras.

Tabela 13. Contagem de bolores e leveduras em açúcares armazenados a 50 °C nas umidades relativas do ar de 50, 60, 70 e 80%.

Bolores e Leveduras (UFC g⁻¹)					
50 °C	Tempo (Dias)	50%	60%	70%	80%
VHP	0	$3,5 \times 10^3$	$3,5 \times 10^3$	$3,5 \times 10^3$	$3,5 \times 10^3$
	70	$7,86 \times 10^3$	$8,73 \times 10^3$	$9,8 \times 10^3$	$6,1 \times 10^3$
C. Branco tipo 1	0	$1,17 \times 10^4$	$1,17 \times 10^4$	$1,17 \times 10^4$	$1,17 \times 10^4$
	70	$8,2 \times 10^3$	$4,53 \times 10^3$	$5,01 \times 10^3$	$7,7 \times 10^3$
Refinado amorfo	0	$6,8 \times 10^3$	$6,8 \times 10^3$	$6,8 \times 10^3$	$6,8 \times 10^3$
	70	$7,2 \times 10^3$	$5,1 \times 10^3$	$5,7 \times 10^3$	$5,87 \times 10^3$

De: UFC g⁻¹ – Unidades formadoras de colônias por grama de amostra.

A contaminação elevada para estas amostras em relação aos trabalhos de Oliveira (2010), Jesus (2010) e as especificações exigidas na legislação pode estar relacionada com o local em que as mesmas estavam armazenadas no momento em que foram adquiridos bem como o tempo em que já estavam na prateleira ou na usina. Não houve diferenças nos níveis de contaminação inicial até o final dos 70 dias, mostrando que o período e as condições de armazenamento, apesar do ganho de umidade e a formação de açúcares redutores, não foram suficientes para estimular o crescimento dos microrganismos ali presentes.

Ainda assim, foram visíveis as alterações de cor, umidade e a formação de açúcares redutores nas amostras para o período e condições de temperatura e umidade estudadas. Desta forma, o armazém deve ser hermeticamente fechado para impedir a entrada de luz e as oscilações da umidade relativa e temperatura. Caso o açúcar esteja ensacado, o ideal é que estejam empilhados em paletes de forma a evitar o contato com o chão. Além disso, seria ideal que o açúcar permanecesse o menor tempo possível no local (LOPES, 2008).

4.8. Espectroscopia Raman: Análise de componentes principais (PCA)

Os espectros médios Raman obtidos das amostras de açúcar refinado amorfo, açúcar VHP, açúcar cristal branco tipo 1, açúcar mascavo, açúcar cristal orgânico branco e açúcar cristal orgânico dourado estão apresentados na Figura 62. Observa-se pela diferença entre as bandas e os picos dos espectros, que a técnica foi eficiente e detectou diferenças entre os tipos de açúcares através de sua composição.

Figura 62. Espectros das amostras de açúcares cristal branco tipo 1, mascavo, orgânico cristal branco, orgânico cristal dourado, refinado e VHP.
De: B – Açúcar cristal branco tipo 1; M – Açúcar mascavo; OCB – Açúcar orgânico cristal branco; OCD – Açúcar orgânico cristal dourado; R – Açúcar refinado; V – Açúcar VHP.

Poel, Schiweck e Schwartz (1998) explicam sobre os compostos coloridos que estão presentes no caldo de cana-de-açúcar apresentados na Tabela 1 no item 2.1, dentre os quais estão açúcares redutores, oligossacarídeos, ácidos orgânicos e inorgânicos, ácidos carboxílicos, aminoácidos, compostos nitrogenados, etc. Dentre estes compostos, impurezas solúveis como os falvonóides acabam ficando aderidos aos cristais no processo de cristalização, gerando uma alta variabilidade de composição de cristais de açúcares.

Além destas, o açúcar ainda pode conter impurezas insolúveis como partículas minúsculas de bagaço, sílica, sais minerais, gomas, partículas magnetizáveis, açúcar carbonizado, etc (OLIVEIRA; ESQUIAVETO; SILVA JUNIOR, 2007). Isto ressalta a alta variabilidade dos compostos coloridos presentes no caldo de cana-de-açúcar, e no quanto eles podem estar presentes nos cristais de açúcar acarretando as mudanças físico-químicas demonstradas nos outros experimentos realizados neste trabalho.

Ao analisar os gráficos das médias das repetições de cada amostra através do programa Mira-Cal, observa-se que as bandas presentes possuem uma distribuição padrão entre os picos das amostras de açúcares que passaram por algum processamento na usina, não enquadrando as amostras de açúcar cristal orgânico dourado e açúcar mascavo devido a sua alta complexidade de bandas.

Em relação a quantidade de impurezas insolúveis a base de compostos minerais presentes, os quais podem conter SiO₂ (quartzo), e outros componentes, pode-se ressaltar um aumento na intensidade das bandas na região de 400 a 600 cm⁻¹, as quais correspondem basicamente a ligações envolvendo C-I, Se-Se, Si-O-Si e ligações de metais com Oxigênio.

Segundo o Decreto nº 55871 de 26/03/1965 e a Resolução da Agência Nacional de Vigilância Sanitária nº 42 de 29/08/2013, Selênio (Se) é considerado um agente contaminante e, apesar de não haver limite para o açúcar VHP, sua tolerância para os açúcares brancos é de 0,30 ppm. O agente pode estar presente também em solos do bioma cerrado.

Na Tabela 14 segue a identificação das principais bandas observadas nos espectros médios de amostras representados pelas Figura 68, onde estão relacionados todos os espectros dos açúcares que foram submetidos aos modelos de PCA.

A identificação foi realizada com base na literatura vigente nas legislações que pré-determinam as composições básicas de caldo de cana-de-açúcar e açúcar.

Tabela 14. Identificação das principais bandas dos espectros médios dos açúcares sugerindo alguns grupos de ligações.

(continua)

Nº de ondas (cm⁻¹)	Grupo Funcional / Vibração
443,59	Se-Se, metal-O
464	Se-Se, Si-O-Si
472	Se-Se, Si-O-Si
490	Se-Se, C-I, Si-O-Si
500	C-Br, C-I
571	C-Cl
637	C-Br, C-I, C-S (alifática), C-Cl ou C-C (Acíclico), Vibrações de Cadeias Alifáticas
640	C-Br, C-I, C-S (alifático), C-Cl ou C-C (acíclico), Vibrações de Cadeias Alifáticas
738	C-Cl, C-S alifático, C-C acíclico, Vibrações de Cadeias Alifáticas

Tabela 14. Identificação das principais bandas dos espectros médios dos açúcares sugerindo alguns grupos de ligações.

(conclusão)

848	C-C (acíclico), Vibrações de Cadeias Alifáticas, O-O, C-O-C
912,9	C-C (acíclico), Vibrações de Cadeias Alifáticas, C-O-C
1009,73	C-C (acíclico), Vibrações de Cadeias Alifáticas, C=S
1082,59	C-C (acíclico), Vibrações de Cadeias Alifáticas, C=S
1096	C-C (acíclico), Vibrações de Cadeias Alifáticas, C=S
1122	C-C (acíclico), Vibrações de Cadeias Alifáticas, C=S
1163	C-C (acíclico), Vibrações de Cadeias Alifáticas, C=S
1203	C-C (acíclico), Vibrações de Cadeias Alifáticas, C=S
1235	C-C (acíclico), Vibrações de Cadeias Alifáticas, C=S
1296	C-C (acíclico), Vibrações de Cadeias Alifáticas
1347	(C-(NO ₂))
1460	CH ₂ / CH ₃ (assimétricos)

A partir destes espectros, foi realizada a Análise de Componentes Principais (PCA) afim de observar a separação dos grupos de açúcares. Assim, analisando a Figura 63, é visível primeiramente que a separação dos grupos se deu pela diferença no teor de impurezas nas amostras de açúcar. Quanto maior e mais intensa for a presença destes compostos, maior será a variabilidade entre e dentro das amostras de açúcar.

Para o tratamento dos espectros, em um primeiro momento (Figura 63) foi realizada uma normalização máxima de picos e a correção da linha de base. Em primeira instância nota-se que a PC-1 explicou apenas 51% da variância e separou os açúcares brutos oriundos de processos orgânicos dos açúcares com maior nível de processamento, enquanto que a PC-2 separou o açúcar VHP dos açúcares brancos e o açúcar mascavo do açúcar orgânico cristal dourado.

Este grau de separação ocorreu devido a normalização de picos realizada no momento do tratamento dos dados, o que não mostrou eficiência na separação dos açúcares brancos e VHP, que são açúcares de maior interesse comercial. Nota-se que existiu uma pequena separação entre os açúcares brancos refinado e cristal branco ainda permanecendo muito próximos, seguidos pelo açúcar orgânico cristal branco e o açúcar VHP. O alto agrupamento dos açúcares brancos mostra a elevada similaridade entre eles, que está relacionada ao seu grau de pureza (teor de sacarose >99,8%), apenas é possível distinguí-los devido a pequenas diferenças que podem estar relacionadas com as impurezas contidas nas amostras.

Figura 63. Análise de componentes principais (PCA) com normalização máxima de picos e correção da linha de base.

De: B – Açúcar cristal branco tipo 1; M – Açúcar mascavo; OCB – Açúcar orgânico cristal branco; OCD – Açúcar orgânico cristal dourado; R – Açúcar refinado; V – Açúcar VHP.

Para os açúcares orgânicos dourado e mascavo, a normalização de picos auxiliou no processo de separação pela diferenciação da quantidade de impurezas presentes nos dois tipos, mostrando a heterogeneidade destes tipos em relação aos açúcares brancos.

Desta maneira, foi decidido realizar outra análise, desta vez apenas com a correção da linha de base originando a PCA da Figura 64. Nesta PCA a PC-1 explicou 97% da variância entre as amostras, mostrando ser um bom modelo para a separação destes açúcares. A melhor separação dos grupos dos açúcares brancos mostra que a maior diferença entre eles está na diferença das intensidades dos picos, que são quase que correspondentes devido ao alto teor de sacarose. O açúcar refinado foi separado do açúcar cristal orgânico pela PC-2 (explicando 1% da variância), e o açúcar cristal ficou entre os dois tipos, mostrando algumas amostras mais similares ao orgânico cristal branco e outras ao açúcar refinado.

O açúcar VHP foi separado pela PC-1 e pela PC-2 dos açúcares orgânicos brutos, a PC-1 separou açúcares brancos e escuros e a PC-2 separou o restante da variabilidade de impurezas. O açúcar refinado e o açúcar cristal branco são basicamente compostos por sacarose, passando por um alto nível de processamento, possuem menor teor de impurezas do que em açúcar oriundos de

processos e produção orgânico. O açúcar VHP passa por mais etapas de processamento para a remoção de impurezas do que os açúcares orgânicos cristal dourado e mascavo, o que causou a sua separação. Assim, nesta PCA é possível visualizar a distinção de 5 grupos de classes diferentes de açúcares, caracterizados pelo teor de impurezas de cada grupo.

Ainda foi realizada uma validação cruzada de forma a comprovar a veracidade dos dados. Foram escolhidas 100 amostras ao acaso do próprio grupo já utilizado e lançadas no modelo para verificar se as mesmas caíam nos mesmos grupos previstos pelo modelo. A validação cruzada está representada na Figura 65.

Figura 64. Análise de componentes principais (PCA) com a correção da linha de base.

De: B – Açúcar cristal branco tipo 1; M – Açúcar mascavo; OCB – Açúcar orgânico cristal branco; OCD – Açúcar orgânico cristal dourado; R – Açúcar refinado; V – Açúcar VHP.

Figura 65. Validação cruzada para o modelo da análise de componentes principais (PCA) com correção de linha de base apresentado pela Figura 64.

De: B – Açúcar cristal branco tipo 1; M – Açúcar mascavo; OCB – Açúcar orgânico cristal branco; OCD – Açúcar orgânico cristal dourado; R – Açúcar refinado; V – Açúcar VHP.

A validação cruzada mostrou-se eficiente para os grupos da PCA da Figura 64. Ainda, foi calculado um novo modelo para a separação dos açúcares orgânico cristal dourado e mascavo devido a sua alta diferença em relação aos açúcares processados. Para a obtenção deste modelo foi feita uma normalização máxima de picos, já que se mostrou eficiente para este grupo de açúcares, e a correção da linha de base. A PCA está representada na Figura 66 que, apesar do isolamento destas amostras, o modelo ainda não foi suficiente para explicar toda a variância envolvida entre as amostras onde somente 77% foi explicada (70% pela PC-1 e 7% pela PC-2).

Figura 66. Análise de componentes principais (PCA) com normalização máxima de picos e ajuste da linha de base para açúcares orgânico cristal dourado e mascavo.
De: M – Açúcar mascavo; OCD – Açúcar orgânico cristal dourado.

Ainda, na Figura 67, foi realizada outra validação cruzada para confirmar a veracidade do modelo apesar da baixa variância explicada. O modelo mostrou-se eficiente para as amostras que foram analisadas, sugere-se ainda que sejam feitas mais repetições e um maior número de testes utilizando outros tipos de tratamentos quimiométricos de forma a melhorar esta variabilidade entre as amostras.

Figura 67. Validação cruzada aplicada na análise de componentes principais (PCA) com normalização máxima de picos e ajuste da linha de base para açúcares orgânicos escuros. De: M – Açúcar mascavo; OCD – Açúcar orgânico cristal dourado.

As tecnologias comumente utilizadas para mensurar os padrões de qualidade das amostras em laboratório abrangem as técnicas de refratometria, polarimetria, cromatografia e espectroscopia, para as análises tradicionais do açúcar estipuladas pela COPERSUCAR, os métodos colorimétricos de espectroscopia UV-Vis, refratometria e polarimetria são os mais utilizadas para definir as características dos tipos de açúcares e assim classificá-los. Infelizmente muitos destes métodos possuem grandes limitações para a utilização devido ao tempo relativamente alto para concluí-las, a dependência de mão-de-obra, o erro analítico relativamente alto, resultados superestimados, além da quantidade de reagentes que são demandados (NAWI; JENSEN; CHEN, 2012).

A espectroscopia Raman é uma técnica complementar ao infravermelho médio de caráter não destrutivo, que possibilita a caracterização química dos materiais ou a obtenção de informações específicas sobre o objeto de estudo por meio da informação resultante do espalhamento inelástico da radiação monocromática que é irradiada na amostra. Essa informação é resultante de pequenas diferenças de energia entre a radiação incidente e a radiação espalhada, as quais são transformadas em números de onda por cm^{-1} , originando o espectro Raman, ou seja, um fingerprint da amostra permitindo a sua identificação química através das bandas (RODRIGUES; GALZERANI, 2012). A técnica de espectroscopia

Raman mostrou-se eficiente na classificação dos açúcares, sendo uma técnica rápida e não destrutiva pode ser uma boa alternativa para a automatização das análises de classificação dos açúcares produzidos no Brasil.

5. CONCLUSÃO

Conclui-se com base nos resultados avaliados, que o binômio tempo x temperatura interfere na estabilidade das amostras de açúcares durante o tempo de armazenamento. Houve um aumento da cor ICUMSA, no teor de açúcares redutores e na umidade do açúcar em todas as amostras ao final dos 70 dias, no entanto o tempo de armazenamento não foi suficiente para provocar alterações na concentração de sacarose e no crescimento da população microbiana das amostras. Ainda, através dos dados de umidade, foi possível calcular as isotermas de adsorção/dessorção dos mostrando que a perda de umidade para o ambiente se dá principalmente em umidades relativas do ar de 30 a 50% e ganho gradual a partir de 70%.

Em relação as análises espectroscópicas conclui-se que a técnica de espectroscopia Raman foi eficiente na classificação dos tipos de açúcares escolhidos.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, C. L.; ROCHA, A. L. B.; JAMBASSI, J. R.; BAPTISTA, A. S.; LIMA, R. B. Factors affecting color formation during storage of whit crystal sugar. **Focusing on Modern Food Industry**, v. 4, 10 p., 2015.
- ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. G.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. **Química Orgânica**. 2.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. 961 p.
- ALVES, L. R. A.; BACCHI, M. R. P. Ofertas de Exportação de Açúcar do Brasil. **Revista de Estudos Regionais (RER)**, v. 42, n. 1, p. 9-33, abr. 2004.
- ANTONINI, R. S. Qualidade de açúcar: aspectos microbiológicos. **Jornal Cana**, n. 64, p. 28-29, 2000.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 12 de 2 de janeiro de 200. Regulamento técnico sobre padrões microbiológicos para alimentos. Disponível em: <
http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/RDC_12_2001.pdf/15ffddf6-3767-4527-bfac-740a0400829b>. Acesso em: 12 dez. 2016.
- ARAÚJO, F. A. D. Processos de clarificação do caldo de cana pelo método da bicarbonatação. **Revista Ciência & Tecnologia**, Recife, n. 1, p. 1-6, 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR11246**: açúcar: contagem de bactérias mesófilas aeróbias (método I). Rio de Janeiro, 1988a. 2p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR11248**: açúcar: determinação da contagem de bolores e leveduras. Rio de Janeiro, 1988b. 2p.
- BARBOSA, J. H. P.; SOUZA, I. T.; SANTANA, A. E. G.; GOULART, M. O. F. A determinação dos produtos avançados de glicação (AGES) e de lipoxidação (ALES) em alimentos e em sistemas biológicos: avanços, desafios e perspectivas. **Química Nova**, v. 39, n. 5, p. 608-620, jun. 2016.

BENTO, L. S. M. Colourants through cane sugar production and refining. SPRI, Conference, 2008.

BOSCOLO, M. Sucroquímica: síntese e potencialidade de aplicações de alguns derivados químicos da sacarose. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 906-912, dez. 2003.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria nº 152, de 6 de dezembro de 2013. REGULAMENTO TÉCNICO DO AÇÚCAR. D.O.U. de 11 de dezembro de 2013. Disponível em: <http://www.lex.com.br/legis_25168439_PORTARIA_N_152_DE_6_DE_DEZ_EMBRO_DE_2013.aspx>. Acesso em: 8 dez. 2016.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos nº 12, de 24 de julho de 1978. Aprova as NORMAS TÉCNICAS ESPECIAIS, do Estado de São Paulo, revistas pela CNNPA, relativas a alimentos (e bebidas), para efeito em todo território brasileiro. D.O.U Poder Executivo, de 24 de julho de 1978. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/anvisa/legis/resol/12_78_acucar.htm>. Acesso em: 8 dez. 2016.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 275, de 21 de outubro de 2002. Dispõe sobre o Regulamento Técnico de Procedimentos Operacionais Padronizados aplicados aos Estabelecimentos Produtores/Industrializadores de Alimentos e a Lista de Verificação das Boas Práticas de Fabricação em Estabelecimentos Produtores/Industrializadores de Alimentos. D.O.U, Poder Executivo, 23 outubro de 2002. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/boas-praticas-regulamentos-gerais-e-especificos>>. Acesso em: 12 dez. 2016.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 218, de 29 de julho de 2005. Dispõe sobre Regulamento Técnico de Procedimentos Higiênico-Sanitários para Manipulação

de Alimentos e Bebidas Preparados com Vegetais. D.O.U, Poder Executivo, 01 agosto de 2005. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/388704/RDC_218.pdf/6c20c864-b7b1-46e8-8380-e035f9f5d62c>. Acesso em: 12 dez. 2016.

BUENO, M. P.; SOUSA, A. A.; NOGUEIRA, A. G.; MEIRELES, E. Gestão da qualidade na produção de açúcar líquido e açúcar líquido invertido. **XXXI Encontro Nacional de Engenharia de Produção**, Belo Horizonte, out. 2011.

CALDAS, C. S. **Escurecimento do açúcar branco**: influência do processo e do tempo de armazenamento. 2012. 90 p. Tese (Doutorado em Nutrição) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

CANAONLINE. **O açúcar produzido pelas usinas brasileiras**. Ribeirão Preto: Paiva & Baldin. 24 mai. 2016. Disponível em: <<http://www.canaonline.com.br/conteudo/o-acucar-produzido-pelas-usinas-brasileiras.html#.WE34evkrLIV>>. Acesso em: 11 dez. 2016.

CANEVAZZI, N. A versatilidade da palha na cultura da cana-de-açúcar. **Coopercitrus**, Bebedouro, n. 360, out. 2016. Disponível em: <<http://www.coopercitrus.com.br/?pag=revista&p=materia&codigo=6624#>>. Acesso em: 6 dez. 2016.

CARPENTER, F. G.; ROBERTS, E. J.; CLARKE, M. A. Constituents in raw sugar that influence refining. **International Sugar Journal**, v. 77, n. 9, p. 12, 1975.

CHEN, J. C. P.; CHOU, C. C. **Cane Sugar Handbook**, Nova York: John Wiley & Sons, 12 ed., p. 343-374, 1993.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (Conab). **Acompanhamento da safra brasileira**: Cana-de-açúcar Safra 2016/17– Quarto levantamento. Brasília, v. 3, n. 4, p. 1-72, abr. 2017. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17_04_19_11_27_36_boletim_cana_portugues_-_4o_lev_-_16-17.pdf>. Acesso em: 09 abr. 2017.

COPERSUCAR – Cooperativa dos Produtores de Açúcar e Alcool do Estado de São Paulo. Boletim Técnico – Amarelecimento do Açúcar Durante a Armazenagem. São Paulo, 11 p., 1987.

CRESTANI, C. E.; BERNARDO, A.; COSTA, C. B. B.; GIULIETTI, M. Determinação da influência da presença de impurezas na supersaturação crítica de soluções de sacarose. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Florianópolis, fev. 2014. Disponível em: < [file:///C:/Users/J%C3%A9ssica/Downloads/DETERMINACAO_DA_INFLUENCIA_DA_PRESENCA_DE_IMPUREZA%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/J%C3%A9ssica/Downloads/DETERMINACAO_DA_INFLUENCIA_DA_PRESENCA_DE_IMPUREZA%20(1).pdf)>. Acesso em: 12 dez. 2016.

CUNHA, H. V. F. A diferença entre atividade de água (A_w) e o teor de umidade nos alimentos. Food Safety Brazil – Segurança dos Alimentos, 2016. Disponível em: < <http://foodsafetybrazil.org/diferenca-entre-atividade-de-agua-aw-e-o-teor-de-umidade-nos-alimentos/>>. Acesso em: 8 mai. 2007.

DAVIS, S. B. The chemistry of colour removal: a processing perspective. **Processing South African Sugar Technology Association**, v. 75, p. 328-336, 2001.

DIAS, M. C.; FERNANDES, L. G. V.; BRAGA, C. M. P.; FLORIDO, F. G.; BORGES, M. T. M. R.; VERRUMA-BERNARDI, M. R. Influência da cor na preferência do açúcar. **Congresso de Iniciação Científica – Anais de eventos da UFScar**, v. 3, p. 29, 2007.

DITCHFIELD, C. **Estudo dos métodos para a medida da atividade de água**. 2000. 146 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

FAO. **CODEX ALIMENTARIUS: CODEX STANDARD FOR SUGARS**. 1999. Disponível em: < http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/en/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252FStandards%252FCODEX%2B212-1999%252FCXS_212e.pdf>. Acesso em: 8 dez. 2016.

- FAO. **CODEX ALIMENTARIUS**: Sistema de perigos e pontos críticos de controle (HACCP) e guia prático para sua aplicação. CAC/RCP 1-1969, Rev. 4, 2003.
- FARIA, N. C. M. **Quantificação da morfologia de cristais de açúcar e sua aplicação ao estudo das cinéticas de cristalização**. 2001. 225 p. Tese (Doutor em Engenharia Química) – Universidade do Porto, 2001.
- FARIAS, J. F.; FERREIRA, M. F.; CONCEIÇÃO, W. A. S.; BONA, E. Obtenção das isotermas de sorção de água para a farinha de mandioca. **Revista Brasileira de Pesquisa em Alimentos**, v. 1, n. 2, p. 83-87, 2010.
- FERMENTEC, Roteiro para treinamento de controle microbiológico do açúcar, Piracicaba, 40 p., 2006.
- FERREIRA, M. C. P.; CARVALHO, M. R.; ANNUNZIO, F. R.; MARQUES, K. M.; MATTIUZ, B.; MADALENO, L. L. Transformação dos valores de cromaticidade em cor ICUMSA nas amostras de açúcar VHP armazenadas com diferentes temperaturas. **Ciência & Tecnologia: Fatec-JB**, v. 5, p. 4, 2013.
- FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 623-638, 2 2009.
- FRANCO, B. D. G. M.; LANDGRAF, M. **Microbiologia dos Alimentos**. São Paulo: Atheneu, 2006. 182 p.
- GENEROSO, W. C.; BORGES, M. T. M. R.; CECCATO-ANTONINI, S. R.; MARINO, A. F.; SILVA, M. V. M. e; NASSU, R. T.; VERRUDA-BERNARDI, M. R. Avaliação microbiológica e físico-química de açúcares mascavo comerciais. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 68, n. 2, p. 259-68, 2009.
- GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in

diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the American Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GODSHALL, M. A.; VERCELLOTTI, J. R.; TRICHE, R. Comparison of cane and beet macromolecules in processing, **International Sugar Journal**, v. 104, p. 228-233, 2002.

HONIG, P. **Principles of Sugar Technology**. Amsterdam: Elsevier Publishing Company, v. 3, 582 p. 1974.

IC APPLICATION NOTE P-48. **Glucose, fructose and sucrose applying pulsed amperometric detection using the 930 Compact IC Flex**. 2013. Disponível: < http://www.selectscience.net/downloads/articles/933_2013_09_26_Metrohm_Glucose.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2016.

ICUMSA, methods book. GS1/3-7. **Determination of the solution colour of raw sugar, brown sugar and coloured syrups at pH 7.0** – Official. ICUMSA methods book. Berlin: Aims, 2011.

ICUMSA, methods book. GS2/1/3/9-15. **The Determination of Sugar Moisture by Loss on Drying** – Official. ICUMSA methods book. Berlin: Aims, 2007.

ICUMSA, methods book. GS2/3-10. **The determination of White Sugar Solution Colour** – Official. ICUMSA methods book. Berlin: Aims, 2011.

Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – INMETRO. Açúcar. 1999. Disponível em: < <http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/acucar.asp>>. Acesso em: 9 mai. 2017.

JAY, J. M. **Microbiologia de alimentos**. 6 ed. Porto Alegre: Artmed, 2005. 711 p.

JESUS, D. A. **Qualidade microbiológica de amostras de açúcar mascavo**. 2010. 95 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2010.

- KORT, M. J. **Colour in the Sugar Industry**, in Sugar. Science and Technology, Ed. G.G. Birch, K, J. Parker, Applied Science Pub. Ltd., London, 1978.
- LAROQUE, D.; INISAN, C.; BERGER, C.; VOULAND, E.; DUFOSSÉ, L. Kinetic study on the maillard reaction: consideration of sugar reactivity. **Food Chemistry**, n. 111, p. 1032-1042, 2007.
- LINDENMEIER, M., FAIST, V.; HOFMANN, T. Structural and functional characterization of pronyl-lysine, a novel protein modification in bread crust melanoidins showing *in vitro* antioxidative an phase I/II enzyme modulating activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 6997-7006, 2002.
- LOPES, C. H. Problemas de qualidade do açúcar na armazenagem. **Revista Alcoolbrás**, ed. 105, 2008.
- MACHADO, F. B. P. Brasil, a doce terra – História do Setor. **Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**, Brasília, 19 nov. 2003
- MANFRIM, I. M. S. **Um estudo dos silos para açúcar: propriedades físicas do material armazenado, recomendações construtivas, normativas e análise estrutural**. 1994. 76 f. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos - USP, São Carlos, 1994.
- MANTELATTO, P. E. **Estudo do processo de cristalização de soluções impuras de sacarose de cana-de-açúcar por resfriamento**. 2005. 235 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.
- MARTINS, S. I. F. S.; JONGEN, W. M. F.; VAN BOEKEL, M. A. J. S. A review of maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. **Food Science & Technology**, v. 11, n. 10, p. 364-373, 2001.

- MATHLOUTHI, M.; REISER, P. **Sucrose**: Properties and Applications. London, Glasgow, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras: Champman & Hall, 1995. 200 p.
- MATHLOUTHI, M.; ROGÉ, B. Caking of white sugar and how to prevent it. **Processing South African Sugar Technology Association**, França, 2004.
- MEADLE, G. P.; CHEN, J. C. P. **Cane Sugar Handbook**. Canada: John Wiley & Sons, 13 ed., 947 p., 1977.
- MEDEIROS, A. C. S. Preparo e uso de soluções salinas saturas para a caracterização fisiológica de sementes florestas. **Circular técnica**, n. 125, dez. 2006.
- MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, v. 31, p. 426-430, 1959.
- MÓNICA, C.; GARCÍA, M. T.; GONZÁLEZ G.; MAR P.; JORGE A. GARCÍA, J. A. Study of coloured components formed in sugar beet processing. **Food Chemistry**, v. 86, p. 421– 433, 2004.
- NATALINO, R. **Caracterização de açúcar mascavo aplicando análise das componentes principais a dados espectrométricos**. 2006. 37 p. Tese (*Magister Scientiae*) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.
- NAWI, N. M.; JENSEN, T.; CHEN, G. The application of spectroscopic methods to predict sugarcane quality based on stalk cross-sectional scanning. **Journal of the American Society of sugar Cane Technologists**, v. 32, 2012.
- OETERRER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. 1 ed. Barueri, SP: Manole, v. 1, p. 612, 2006.

- OLIVEIRA, D. T. Parâmetros de Qualidade do açúcar e amarelecimento no armazenamento. Simpósio CEAGESP, 2014.
- OLIVEIRA, D. T.; ESQUIAVETO, M. M. M.; SILVA JÚNIOR, J. F. Impactos dos itens da especificação do açúcar na indústria alimentícia: Sugar specification parameters and this impact on the food industry. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 99-102, ago. 2007.
- OLIVEIRA, M. C. Controle microbiológico do açúcar cristal. 2010. 41 p. Trabalho de Conclusão de Curso - Curso de ciências biológicas, Faculdades Integradas Fafibe, Bebedouro, 2010.
- PARAZZI, C.; JESUS, D. A.; LOPES, J. C.; VALSECHI, O. A. Análises microbiológicas do açúcar mascavo. **Bioscience Journal**, v. 25, n. 3, p. 32-40, 2009.
- PENNINGTON, N. L.; BAKER, C. W. **Sugar: A User's Guide to Sucrose**. New York: AVI, 1990. 331 p.
- PÉREZ, S. The structure of sucrose in the crystal and in solution. In: MANTHLOUTHI, M.; REISER, P. **Sucrose: properties and applications**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995. chap. 2, p. 11-32.
- POEL, P. W. van der; SCHIWECK, H. M.; SCHWARTZ, T. K. **Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture**. Berlin: Bartens, 1998. 1118 p.
- POWERS, H. E. C. Growth of Sucrose Crystals. **International Sugar Journal**, v. 58, p. 246-249, 1956.
- REIN, P. **Cane Sugar Engineering**. Berlin: Bartens, 2007. 768 p.
- REIS, A. Produção e demanda global de açúcar subirão na próxima década, diz FAO. **JornalCana**, Ribeirão Preto, 15 jul. 2016. Disponível em:

<<https://www.jornalcana.com.br/producao-e-demanda-global-de-acucar-subirao-na-proxima-decada-diz-fao/>>. Acesso em: 29 nov. 2016.

RIBEIRO, E. P. SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. 2 ed. São Paulo: Edgard Brillucher, 2007.

ROCKLAND, L. B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5° and 40°C. **Analytical Chemistry**, v. 32, n. 10, p. 1375-1376, 1960.

RODRIGUES, A. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades, **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, p. 9, 2012.

ROSETTO, R.; SANTIAGO, A. D. Plantio da cana-de-açúcar. **Ageitec – Agência Embrapa de Informação Tecnológica**, Brasília, 2016. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_33_711200516717.html#>. Acesso em: 6 dez. 2016.

SARTORI, J. A. S. **Cinética química do decaimento de cor ICUMSA de caldo de cana-de-açúcar por reação de oxidação com peróxido de hidrogênio em reatores de fase homogênea**. 2013. 111 p. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2013.

SEGATO, S. V.; PINTO, de S.; JENDIROBA, E.; NÓBREGA, J. C. M. V. **Atualização em Cana-de-Açúcar**. Piracicaba: Autores, 2006.

SHALLENBERGER, R. S.; BIRCH, G. G. **Sugar Chemistry**, Wesport: AVI Publ., 1975. 221 p.

SILVA, F. A. S.; AZEVEDO, C. A. V. Versão do programa computacional Assisat para o sistema operacional Windows. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.4, n.1, p. 71-78, 2002.

- SILVA, J. P. N.; SILVA, M. R. N. **Noções da Cultura da Cana-de-Açúcar**. Inhumas: IFG – Instituto Federal de Educação e Tecnologia de Goiás; Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2012. 105 p. Bibliografia.
- SILVA, N.; JUNQUEIRA, V. C. A.; SILVEIRA, N. F. A.; TANIWAKI, M. H.; SANTOS, R. F. S.; GOMES, R. A. R. **Manual de métodos para análise microbiológicas em alimentos**. 3 ed. São Paulo: Livraria Varela, 2007. 552 p.
- SMITH, P.; PATON, N. H.; DELANEY, R. H.; AMES, R. Colour studies in milling. **Processing Australian Society Sugarcane Technology**, v. 11, p. 71-80, 1981.
- SPENCER, G. L.; MEADE, G. P. **Cane Sugar Handbook**, Nova York: John Wiley, 9 ed., p. 285-304, (1963).
- SUCCESSFUL FARMING BRASIL. **Mesmo com aumento de produção de açúcar, cotação se aproxima de recorde**. 19 ago. 2016. Disponível em: < <http://sfagro.uol.com.br/preco-acucar-4/>>. Acesso em: 6 dez. 2016.
- TAYLOR, M. The solubility at high temperatures of pure sucrose in water. **Journal of the Chemical Society**, p. 1678-1683, 1947.
- TOLEDO, J.C. Gestão da Qualidade na Agroindústria. p.465-517. In: **Gestão Agroindustrial**. 2 ed. São Paulo: Atlas, v.1, 2001, p. 690.
- TRABULSI, R. L.; ALTERTHUM, F. **Microbiologia**. 4 Ed. São Paulo: Editora Atheneu, 2004. P. 175-182.
- UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR (UNICA). **Versatilidade da cana é destaque em encontro anual com diplomatas**. 20 ago. 2013. Disponível em: < <http://www.unica.com.br/noticia/1783042892036500164/versatilidade-da-cana-e-destaque-em-encontro-anual-com-diplomatas/>>. Acesso em: 6 dez. 2012.
- União dos Produtores de Bioenergia (UDOP). **MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA): Produção de Açúcar por Tipo – Safra**

2016/17. 2016. Disponível em: <
http://www.udop.com.br/download/estatistica/acucar_producao/18abr17_producao_acucar_por_tipo_2016a17.pdf>. Acesso em: 6 abr. 2017.

Usina Alto Alegre. **Açúcar cristal branco e VHP: Parâmetros Técnicos do Açúcar Cristal Branco e VHP.** 2017. Disponível em: <
http://www.altoalegre.com.br/produtos/acucar_cristal.aspx>. Acesso em: 30 jan. 2017.

VACCARI, G.; MANTOVANI, G. Sucrose crystallisation. In: MANTHLOUTHI, M.; REISER, P. **Sucrose: properties and applications.** Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995. cap. 3, p. 33-74.

VERRUMA-BERNARDI, M. R.; BORGES, M. T. M. R.; LOPES, C. H.; DELLA-MODESTA, R. C.; CECCATO ANTONINI, S. R. Avaliação microbiológica, físico-química e sensorial de açúcares mascavos comercializados na cidade de São Paulo. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 10, n. 3, p. 205-211, 2007.

VLITOS, A. J. Economical aspects of sugar: Nutritional and energetic aspects. In: MANTHLOUTHI, M.; REISER, P. **Sucrose: properties and applications.** Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995. chap. 1, p. 1-2.

WANG, HE-YA; QIAN, HE; YAO, WEI-RONG. Melanoidins produced by the maillard reaction: structure and biological activity. **Food Chemistry**, n. 128, p. 573-584, 2011.

WINSTON, P. W.; BATES, D. H. Saturated solutions for the Control of Humidity in biological research. **Ecology**, vol. 41, n. 1, p. 232-237, 1960.

ANEXOS

ANEXO A. Espectro Raman de amostras de açúcar mascavo.

ANEXO B. Espectro Raman de amostras de açúcar orgânico cristal dourado.

ANEXO C. Espectro Raman de amostras de açúcar orgânico cristal branco.

ANEXO D. Espectro Raman de amostras de açúcar refinado amorfo.

ANEXO E. Espectro Raman de amostras de açúcar VHP.

ANEXO F. Espectro Raman de amostras de açúcar cristal branco tipo 1.