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

**Caracterização e determinação de minerais em amostras de
açúcares brasileiros**

Anna Flavia de Souza Silva

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestra em Ciências. Área de concentração: Ciência
e Tecnologia de Alimentos

**Piracicaba
2017**

Anna Flavia de Souza Silva
Bacharela em Ciências dos Alimentos

**Caracterização e determinação de minerais em amostras de açúcares
brasileiros**

Orientadora:
Profa. Dra. **SANDRA HELENA DA CRUZ**

Dissertação apresentada para obtenção do título
de Mestra em Ciências. Área de concentração:
Ciência e Tecnologia de Alimentos

Piracicaba
2017

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

Silva, Anna Flavia de Souza

Caracterização e determinação de minerais em amostras de açúcares
brasileiros / Anna Flavia de Souza Silva. - - Piracicaba, 2017.

133p.

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

1. Análises químicas 2. Nutrientes minerais 3. Qualidade 4. Cana-de-
açúcar . I. Título

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos que me incentivaram nesta caminhada.
Em especial, a meus pais (Joana e Flavio) e à minha irmã Anna Paula.

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente, pela minha vida, saúde e pelas oportunidades concedidas, para que pudesse vivenciar de maneira plena todos estes anos de minha vida e concluir mais esta importante etapa, permitindo que eu trabalhasse em duas grandes unidades da USP: a Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ) e o Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), como bolsista da Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (Capes)!

A minha família que muito me ajudou a chegar até aqui. Agradeço ao apoio nos momentos mais árduos e nas dificuldades, indecisões e inquietações que enfrentei; assim como a presença e participação nos momentos de alegria e conquistas durante todos estes anos. Um obrigada muito especial à minha mãe Joana, ao meu pai, Flavio, à minha irmã, Anna Paula e aos meus avós, Epitácio e Neide, que não estão mais neste plano.

Ao Ítalo pela atenção, pelas conversas e discussões sobre as análises estatísticas e o andamento do experimento; mas, acima de tudo por seu carinho. Muito obrigada!

Ao Bee pelos ensinamentos de vida, por sua alegria e amizade. Muito obrigada!

Ao Dr. Pedro Antônio Novelli Franco pelo acompanhamento durante o meu desenvolvimento pessoal e profissional. Muito obrigada!

À amiga e Prof.^a Rosa Deléo, pelas lições e amizade. Muito obrigada!

Aos professores do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição (LAN) pela contribuição em minha formação. Em especial, agradeço aos docentes: Thais Vieira, Claudio Lima de Aguiar, Solange Brazaca, Gilma Sturion e André Ricardo Alcarde. Agradeço, ao Prof. Urgel de Almeida Lima por suas explicações e entusiasmo no Laboratório de Biotecnologia de Alimentos e Bebidas.

Ao Dr. Cauré Portugal pelas importantes colocações e sugestões antes, durante e após a qualificação sob este projeto.

À Prof. Dr.^a Maria Elisa pela indicação do caminho para a melhor abordagem relativa ao consumo de açúcar e ao Prof. Dr. José Lavres Jr que me auxiliou com as dúvidas referentes ao impacto da nutrição mineral de plantas na qualidade da matéria-prima.

Aos funcionários do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição (LAN), principalmente à Dona Amábele Stabelin pelos ensinamentos, conversas e ajuda necessária para o uso dos equipamentos disponíveis na planta piloto do LAN.

Aos técnicos do setor de Açúcar e Alcool, Sylvino Torrezan e Rosemary Leonessa pela amizade e agradável convivência. E, ao auxiliar de laboratório Pedro Dorival Lucentini (Pedrinho) agradeço pelas caronas até o CENA, paciência, ajuda nos momentos de dificuldades e as risadas e amizade. Muito obrigada, Pedrinho!

Às amigas e equipe do Laboratório de Biotecnologia de Alimentos e Bebidas: Bianca, Nádia, Rafaela, Cláudia, Marina, Gabriela, Juliana e Grazi pela amizade, convivência agradável e pela compreensão despedida. Obrigada meninas!

À Prof.^a Sandra, pela oportunidade de trabalhar em mais este projeto, pela compreensão, toda a ajuda e atenção e convivência agradável durante todo o período dos 5 anos em que trabalhei sob sua coordenação.

Agradeço à oportunidade que tive de trabalhar com uma equipe tão especial quanto à que trabalhei no CENA, equipe formada por pesquisadores e, acima de tudo, pessoas incríveis. Em especial meus agradecimentos ao Prof. Dr. Francisco José Krug e Prof. Dr. Hudson Wallace Pereira de Carvalho pela oportunidade; à Lidiane e ao Eduardo por cederem boa parte do seu tempo supervisionando o meu trabalho, pelo incentivo e auxílio para sempre fazer um trabalho melhor; à Fátima (Tia Cida) por ter me ajudado muito nos procedimentos de preparo de amostras e pelo carinho; à Sheila e Cláudia pelo carinho e carona. Muito obrigada!

Aos meus amigos (Laís, Julie, Diogo, Josélia, PH e Rafael) que me ajudaram em todo período de dificuldades e celebraram comigo minhas vitórias.

Aos amigos e colegas que me ajudaram com a fase de coleta de amostras: PH, Josélia, Ana Paula, Rodrigo, Luciana, Paula e Ellen. Muito obrigada pelo apoio!

As empresas (e a todos os colaboradores destas, que eram compostas por: usinas, produtores e redes virtuais de comércio de alimentos) que doaram boa parte das amostras para este estudo, mas que acima de tudo confiaram na proposta, no trabalho que seria desenvolvido e em uma pessoa que não conheciam.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram para a realização deste trabalho e que participaram de algum modo, nesta conquista pessoal. A todos vocês, muito obrigada!

EPÍGRAFE

“O que você escreve com tinta,
com pequenas letras negras,
pode perder-se inteiramente
pela ação de uma única
gota de água.
Mas o que está escrito
no seu coração
estará aí
por toda a eternidade”

Tsangyang Cyatso
(sexto Dalai-lama, 1683-1706)

“Eu nunca colocaria o meu nome em um produto
que não tivesse em si o melhor que há em mim”

John Deere

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	10
RESUMO.....	13
ABSTRACT	14
1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 A cana-de-açúcar	16
1.2 Processamento da cana-de-açúcar para obtenção dos diferentes tipos de açúcares	19
1.2.1 Etapas preliminares	20
1.2.2 Extração do caldo	21
1.2.3 Tratamento do caldo	21
1.2.4 Concentração do caldo	22
1.2.5 Centrifugação e Tratamentos finais	22
1.2.6 Obtenção de açúcar mascavo	23
1.3 Consumo de açúcar no Brasil	24
1.4 Aspectos econômicos do setor sucroenergético	25
1.4.1 Certificações e selos disponíveis em açúcar	29
1.5 Composição de minerais em açúcar	37
1.6 Métodos analíticos instrumentais	42
1.6.1 Moagem criogênica.....	43
1.6.2 Decomposição assistida por radiação micro-ondas	45
1.6.3 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).....	46
1.6.4 Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser.....	48
1.6.5 Fluorescência de raios X por dispersão de energia	49
1.7 Objetivos	51
Referências	51
2 DISTRIBUIÇÃO DO AÇÚCAR NO VAREJO BRASILEIRO.....	61
Resumo.....	61
Abstract	61
2.1 Introdução	61
2.2 Material e Métodos	63

2.2.1 Amostras de açúcar.....	63
2.2.2 Coleta das amostras.....	63
2.2.3 Organização dos dados das amostras coletadas	64
2.2.4 Análises estatísticas	64
2.3 Resultados e Discussão	64
2.4 Conclusão	70
Referências.....	71
Anexos.....	74
Anexo 1: Modelo do e-mail convite para a contribuição no projeto de estudo dos açúcares brasileiros.....	74
Anexo 2: Modelo do banco de dados carregado no sistema <i>GoogleDocs</i> para as amostras dos tipos cristal, refinado, demerara e mascavo	75
Anexo 3: Dados relativos à exportação e estoques de açúcar que ajudam a modular a logística do açúcar <i>commodity</i>	76
3 CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS COMERCIAIS DE AÇÚCAR TIPO CRISTAL, REFINADO, DEMERARA E MASCAVO.....	79
Resumo	79
Abstract.....	79
3.1 Introdução	79
3.2 Material e Métodos	80
3.2.1 Material.....	80
3.2.2 Métodos.....	80
3.2.3 Análises estatísticas	82
3.3 Resultados e Discussão	82
3.4 Conclusão	89
Referências.....	90
4 DETERMINAÇÃO DE NUTRIENTES MINERAIS EM AÇÚCARES DE MESA BRASILEIROS.....	93
Resumo	93
Abstract.....	93

4.1 Introdução	94
4.2 Material e Métodos	95
4.2.1 Material	95
4.2.2 Métodos	96
4.2.3. Instrumentação e condição analítica	99
4.2.4 Análises estatísticas.....	104
4.3 Resultados e Discussão	104
4.3.1 Análise por ICP OES.....	105
4.3.2 Preparo das amostras para análise direta de sólidos	113
4.3.3 Análises das pastilhas de açúcar por Fluorescência de raios-X por Dispersão em Energia (EDXRF) e por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS)	118
4.4 Conclusão	126
Referências	127
5 CONCLUSÃO	133

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - ESTRUTURA E MORFOLOGIA DA CANA-DE-AÇÚCAR.	17
FIGURA 1.2 - RESUMO DAS OPERAÇÕES UNITÁRIAS ENVOLVIDAS PARA A OBTENÇÃO DOS DIFERENTES TIPOS DE AÇÚCARES.	20
FIGURA 1.3 – CONSUMO DE AÇÚCAR (EM MILHÕES DE TONELADAS) NO MUNDO.	24
FIGURA 1.4 - PRODUÇÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR NO BRASIL.....	26
FIGURA 1.5 - EXPANSÃO DAS FRONTEIRAS AGRÍCOLAS QUANTO À PRODUÇÃO DE CANA-DE- AÇÚCAR.....	27
FIGURA 1.6 – SELO PARA PRODUTOS ORGÂNICOS BRASILEIROS.	29
FIGURA 1.7 – EXEMPLO DE SELO DA CERTIFICAÇÃO ISO 22001.....	30
FIGURA 1.8 – SELO CONFERIDO A EMPRESAS CERTIFICADAS PELA ISO 14001.	31
FIGURA 1.9 – EXEMPLO DE SELO PARA CERTIFICAÇÃO ISO 9001.....	31
FIGURA 1.10 – SELO DA CERTIFICAÇÃO ECOCERT.	32
FIGURA 1.11 – SELO DA CERTIFICAÇÃO CONFERIDA PELO INSTITUTO BIODINÂMICO.....	33
FIGURA 1.12 - SELO DA CERTIFICAÇÃO ECOSOCIAL CONFERIDA PELO IBD.....	33
FIGURA 1.13 – SELO PARA PLÁSTICO VERDE DA BRASKEM.	34
FIGURA 1.14 – SELO DA CERTIFICAÇÃO KOSHER.	35
FIGURA 1.15 – SELO DA CERTIFICAÇÃO HALAL.	35
FIGURA 1.16 – FATURAMENTO DO MERCADO GLOBAL HALAL.	36
FIGURA 1.17 – SELO APRO-RIO CONFERIDO PARA PRODUTOS DE AGROINDÚSTRIAS FAMILIARES.....	36
FIGURA 1.18 – SELO PARA OS PRODUTOS DA AGRICULTURA FAMILIAR CONCEDIDOS PELO MDA.	37
FIGURA 1.19 - ESQUEMA DE ETAPAS DA SEQUÊNCIA ANALÍTICA. AS ETAPAS MARCADAS COM TRACEJADO SÃO CONSIDERADAS CRÍTICAS PARA A CORRETA CONDUÇÃO DE TODO O PROCESSO.	42
FIGURA 1.20 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DO CONJUNTO DE MOAGEM CRIOGÊNICA.....	44
FIGURA 1.21 – MOINHO CRIOGÊNICO DO LABORATÓRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA “PROF. HENRIQUE BERGAMIN FILHO”.	44
FIGURA 1.22 – ESQUEMA DO PROCESSO ANALÍTICO POR ICPOES.....	46
FIGURA 1.23 - ESQUEMA DA INSTRUMENTAÇÃO DO LIBS.....	48
FIGURA 1.24 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DA TÉCNICA DE EDXRF.....	50
FIGURA 2.1 - IDENTIFICAÇÃO DE USINAS NO BRASIL	64
FIGURA 2.2 - DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DAS AMOSTRAS DE AÇÚCAR DEMERARA, REFINADO, CRISTAL E MASCAVO COLETADAS.	65
FIGURA 2.3 - DISTRIBUIÇÃO DA PROCEDÊNCIA DAS AMOSTRAS DE AÇÚCAR COLETADAS POR ESTADO BRASILEIRO.....	67

FIGURA 2.4 - DISTRIBUIÇÃO DAS AMOSTRAS DE AÇÚCAR POR UNIDADE PRODUTORA. U REPRESENTA UNIDADE PRODUTORA E N.C. NÃO CONSTA O NOME DA UNIDADE PRODUTORA, CONSTANDO APENAS O CENTRO DISTRIBUIDOR	68
FIGURA 2.5 - CERTIFICAÇÕES E SELOS PARA AÇÚCARES CRISTAL, REFINADO, DEMERARA E MASCAVO DISTRIBUÍDOS NO COMÉRCIO VAREJISTA NACIONAL	70
FIGURA 3.1 – PONTOS DE AMARELECIMENTO EM AMOSTRA DE AÇÚCAR CRISTAL. (A) DURANTE MANIPULAÇÃO DA AMOSTRA E (B) NA EMBALAGEM DO PRODUTO.	84
FIGURA 3.2– PADRÃO DE COR DE AMOSTRAS COMERCIAIS DE AÇÚCAR BRASILEIRO DO TIPO CRISTAL	85
FIGURA 3.3 – ASPECTO DE UMIDADE EM AMOSTRA DE AÇÚCAR CRISTAL.....	86
FIGURA 3.4 – COMPARAÇÃO ENTRE FILTRO ANTES (EM BRANCO E À ESQUERDA) E APÓS ANÁLISE DE RESÍDUOS INSOLÚVEIS EM AMOSTRAS DE AÇÚCAR DEMERARA (D), CRISTAL (C) E REFINADO (R)	86
FIGURA 3.5 – FRAGMENTO ESCURO OBSERVADO EM AMOSTRA DE AÇÚCAR CRISTAL.....	87
FIGURA 3.6 – FILTRO CONTENDO OS RESÍDUOS DAS AMOSTRAS DE (A) AÇÚCAR MASCAVO E (B) AÇÚCAR DEMERARA	88
FIGURA 4.1 – FORNO DE MICRO-ONDAS UTILIZADO PARA A DIGESTÃO DAS AMOSTRAS FONTE: ARQUIVO GENTILMENTE CEDIDO PELA DR. ^a LIDIANE C. NUNES.....	96
FIGURA 4.2 – ESQUEMA SIMPLIFICADO DA SEQUÊNCIA ANALÍTICA PARA O PREPARO E ANÁLISE DE PASTILHAS DE AÇÚCARES POR EDXRF E LIBS	99
FIGURA 4.3 – ESPECTRÔMETRO DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO UTILIZADO NO EXPERIMENTO.....	100
FIGURA 4.4 – POSICIONAMENTO DA ANÁLISE CONDUZIDA EM VISÃO AXIAL	100
FIGURA 4.5– MONTAGEM DO SISTEMA LIBS DO CENA/USP, UTILIZADO NO EXPERIMENTO	101
FIGURA 4.6– VISTA SUPERIOR DO ARRANJO ÓPTICO DO SISTEMA LIBS UTILIZADO NO EXPERIMENTO.....	102
FIGURA 4.7 – (A) ESPECTRÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA UTILIZADO NO EXPERIMENTO; (B) VISTA DO CARROSSEL NO INTERIOR DO ESPECTRÔMETRO	103
FIGURA 4.8 – GRÁFICOS DO TESTE DE KRUSKAL-WALLIS A 5% DE SIGNIFICÂNCIA.....	112
FIGURA 4.9 - PASTILHAS DE AÇÚCAR REFINADO (A), CRISTAL (B), DEMERARA (C) E MASCAVO (D) PREPARADAS A PARTIR DO XAROPE DE AÇÚCAR	114
FIGURA 4.10 – TESTE PARA PRODUÇÃO DE PASTILHAS, NAS CONDIÇÕES DE SECAGEM: 30°C/30H, A PARTIR DE XAROPE DE AÇÚCAR, REFINADO (A) E MASCAVO (B).	115
FIGURA 4.11 – APARÊNCIA DE PASTILHAS DE AÇÚCAR CRISTAL SEM ADIÇÃO DE AGLUTINANTE MOÍDA POR 10 MINUTOS.	115

FIGURA 4.12 – PASTILHA DE AÇÚCAR MASCAVO FEITA A PARTIR DE AÇÚCAR MOÍDO CRIOGENICAMENTE POR 10 MINUTOS.	115
FIGURA 4.13 - PASTILHAS DE AÇÚCAR MASCAVO MOÍDA POR 30 (A) E 20 MIN (B) MOSTRANDO A DIFICULDADE DE COMPACTAÇÃO E DE REMOÇÃO DA PRENSA.....	116
FIGURA 4.14 – ASPECTO VISUAL DA PASTILHA DE AÇÚCAR CRISTAL COM (A) 5% E (B) 10% DE CELULOSE	116
FIGURA 4.15 – APARÊNCIA DE PASTILHAS DE AÇÚCAR DEMERARA (A) E MASCAVO (B) CONFECCIONADAS COM 30 % DO AGLUTINANTE CELULOSE.....	117
FIGURA 4.16 – ASPECTO VISUAL DAS PASTILHAS DE AÇÚCAR REFINADO CONFECCIONADAS COM 30% DE CELULOSE (A) E 50% DE CELULOSE (B).	117
FIGURA 4.17- ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DE AMOSTRA DE AÇÚCAR CRISTAL, DEMERARA, MASCAVO E REFINADO, COM TEMPO TOTAL DE AQUISIÇÃO DE 500S.	119
FIGURA 4.18 - FRAGMENTOS DOS ESPECTROS DE EMISSÃO DE AÇÚCAR MASCAVO EM PASTILHAS COM 30% DE CELULOSE, OBTIDOS COM 30 PULSOS DE 50 J cm^{-2} , E MEDIDAS APÓS $2 \mu\text{s}$ DE ATRASO E $5 \mu\text{s}$ DE INTEGRAÇÃO.	121
FIGURA 4.19- FRAGMENTOS DOS ESPECTROS DE EMISSÃO DE AÇÚCAR DEMERARA EM PASTILHAS COM 30% DE CELULOSE, OBTIDOS COM 30 PULSOS DE 50 J cm^{-2} , APÓS $2 \mu\text{s}$ DE ATRASO E $5 \mu\text{s}$ DE INTEGRAÇÃO.	122
FIGURA 4.20- FRAGMENTOS DOS ESPECTROS DE EMISSÃO DE AÇÚCAR CRISTAL EM PASTILHAS COM 30% DE CELULOSE, OBTIDOS COM 30 PULSOS DE 50 J cm^{-2} , E MEDIDAS APÓS $2 \mu\text{s}$ DE ATRASO E $5 \mu\text{s}$ DE INTEGRAÇÃO.	123
FIGURA 4.21- FRAGMENTOS DOS ESPECTROS DE EMISSÃO DE AÇÚCAR REFINADO EM PASTILHAS COM 30% DE CELULOSE, OBTIDOS COM 30 PULSOS DE 50 J cm^{-2} , E MEDIDAS APÓS $2 \mu\text{s}$ DE ATRASO E $5 \mu\text{s}$ DE INTEGRAÇÃO.	124
FIGURA 4.22 – GRÁFICOS DE REGRESSÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE CÁLCIO, ENXOFRE, POTÁSSIO E FERRO OBTIDAS POR ICP OES E INTENSIDADE DE EMISSÃO POR EDXRF NAS AMOSTRAS DE AÇÚCAR DEMERARA, CRISTAL, MASCAVO E REFINADO.	125
FIGURA 4.23 – GRÁFICOS DE REGRESSÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE FERRO, MAGNÉSIO, MANGANÊS E SILÍCIO OBTIDAS POR ICP OES E OS SINAIS DE EMISSÃO DE LIBS	126

RESUMO

Caracterização e determinação de minerais em amostras de açúcares brasileiros

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar e de açúcar, um dos principais derivados. O termo açúcar refere-se à sacarose, carboidrato classificado como dissacarídeo, sendo o tipo de açúcar mais consumido no mundo. A produção brasileira de açúcar é derivada exclusivamente da cana-de-açúcar e cerca de um terço do que é produzido permanece no mercado interno. Ao contrário do que acontece com o açúcar do tipo exportação, existem poucas informações sobre as questões mercadológicas, assim como para o padrão de qualidade com o qual o açúcar está chegando à mesa dos consumidores brasileiros. Neste sentido, para avaliar o perfil mineral dos açúcares de mesa consumidos pela população brasileira utilizou-se a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) para a determinação de enxofre, potássio, fósforo, cálcio, cobre, manganês, magnésio, silício, ferro e zinco. As amostras de açúcar foram ainda caracterizadas quanto a atributos básicos de qualidade definidos pela Copersucar: pH, umidade e resíduos insolúveis. A maior parte do açúcar consumido no Brasil é proveniente do Estado de São Paulo, embora seja possível observar a tendência de expansão para novas fronteiras agrícolas. Para a ampliação na participação de mercado e maiores receitas, as indústrias (usinas de açúcar) estão investindo na certificação, principalmente as mais novas e as localizadas na região de Expansão. A caracterização quanto aos atributos de qualidade do açúcar revelou que o pH está dentro dos padrões, a umidade apresenta problemas pontuais em algumas amostras (em função de problemas no armazenamento) e o teor de resíduos insolúveis está muito superior ao recomendado. A alteração do padrão da matéria-prima pode explicar esta observação, assim como explica as concentrações muito superiores para cálcio, potássio, enxofre, silício e ferro observado ao se comparar com as tabelas de composição nutricional dos alimentos. Além da determinação quantitativa realizada por ICP OES foi possível observar a viabilidade de métodos de análise direta de sólidos, LIBS (espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por *laser*) e EDXRF (espectrometria de fluorescência de raios-X dispersiva em energia), em caráter qualitativo e, também, como promissoras ferramentas analíticas quantitativas para a rotina de análises de açúcar em usinas.

Palavras-chave: Análises químicas; Nutrientes minerais; Qualidade; Cana-de-açúcar

ABSTRACT

Characterization and determination of minerals in Brazilian sugar samples

Brazil is the major producer of sugarcane and sugar, which is one of its main products. The term sugar refers to sucrose, a carbohydrate classified as a disaccharide, which is the most consumed in the world. Brazilian sugar production derives exclusively from sugarcane and about a third of what is produced remains for domestic retail. As opposed to what happens to the exportation type sugar, there is scarce information about this sugar type concerning to marketing issues in general, as well as the quality standard, which the sugar is available to the consumers. For evaluating the mineral profile of table sugar consumed by the Brazilian population (identification of the mineral elements: sulphur, potassium, phosphorous, calcium, copper, manganese, magnesium, silicon, iron and zinc), it was applied multi-element analytical instrumental method: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES). The samples of sugar were still characterized as the basic quality attributes defined by Copersucar: pH, moisture and insoluble residues. Most of the sugar consumed in Brazil, in the domestic market, comes from the state of Sao Paulo, although it is possible to observe the trend of expansion to new agricultural frontiers. The industries (sugar mills), especially the new ones and located in the Expansion area, are investing in certification for the expansion in market share and higher revenues. The characterization of the sugar quality attributes showed that the pH is within the standards, the humidity presents specific problems in some samples (because of problems during storage) and the insoluble residues content is much higher than recommended. The new pattern in the raw material may explain this observation, as well as explains the much higher concentration of calcium, potassium, sulfur, silicon and iron observed when compared with nutritional food composition tables. In the quantitative determination carried out by ICP OES, it was possible to observe the viability of applying methods of direct analysis of solids, LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) and EDXRF (Energy Dispersive X-ray Fluorescence), in qualitative and as promising quantitative analytical tools for routine analysis in sugar mills.

Keywords: Chemical analysis; Mineral Nutrients; Quality; Sugarcane

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e se destaca na produção de seus derivados (açúcar, etanol e bioenergia). Isto ocorre devido à vasta área de produção, produtividade expressiva e custos operacionais competitivos comparados a outros países produtores. Outros países que fazem parte do cenário produtor de cana-de-açúcar e açúcar são: a Índia, China, Tailândia e o Paquistão.

Além de importante produtor de açúcar, o Brasil também se destaca quanto ao consumo. A região Sudeste reflete a realidade de produção-consumo do país, pois é responsável por mais de 50% da produção de açúcar e uma das que mais consome o produto, quer seja in natura ou adicionado aos produtos alimentícios.

O Brasil iniciou um processo lento e gradual de modernização da agroindústria da cana-de-açúcar, o que pode ser entendido como uma profunda alteração no padrão da matéria-prima que chega às indústrias, afetando a produção de açúcar e outros produtos derivados desta matéria-prima. O Estado de São Paulo foi pioneiro neste sentido, ao propor a Lei regulamentadora da queimada, que prevê eliminação gradativa da queima da palha da cana-de-açúcar (Lei Estadual nº 11.241, de 19 de setembro de 2002). Este pode ser considerado o primeiro grande passo rumo a esta mudança. A modernização da colheita (agora, tendendo à totalidade mecanizada, sobretudo no estado de São Paulo) trouxe grandes benefícios ambientais e sociais. Por outro lado, trouxe um grande ponto crítico à qualidade dos produtos, sobretudo do açúcar devido ao aumento das impurezas vegetais e minerais na matéria-prima.

A qualidade da matéria-prima é de extrema importância para o processo de obtenção do açúcar e está diretamente relacionada à qualidade do produto final. Os diferentes tipos de açúcar (cristal, refinado, demerara e mascavo) apresentam características próprias, o que ocorre em função de diferenças na execução das operações unitárias envolvidas no processo de produção. O teor de nutrientes minerais é um fator que diferencia os tipos de açúcar comercializados e consumidos no Brasil. Assim, um tema a ser explorado é a relação “nutrientes minerais vs contaminantes” de origem mineral. A determinação da concentração destas espécies se justifica em decorrência do elevado consumo do produto pela população brasileira.

Neste aspecto, as técnicas analíticas instrumentais são muito úteis para determinar essa relação, permitindo obter as características destes produtos quanto à presença de minerais (análise exploratória qualitativa), assim como determinar a concentração dos minerais no açúcar. Deste modo, elas podem contribuir na definição do perfil nutricional do produto além de constituírem-se em agentes moduladores da qualidade do processamento da cana-de-açúcar na usina, de serem úteis para o controle de impurezas de origem mineral

e de fornecer informações para a construção do Padrão de Identidade e Qualidade (PIQ) para açúcares.

Neste contexto, o presente trabalho apresenta uma revisão bibliográfica sobre os temas que serão abordados (Capítulo 1); discute o mercado e o consumo de açúcar (Capítulo 2), apresentando como as amostras em estudo foram coletadas e qual é o cenário do mercado interno para comercialização destes produtos. No Capítulo 3 são apresentadas as características das amostras coletadas, com base em procedimentos analíticos adotados pelo setor, com o objetivo de avaliar se os atributos analisados podem interferir na qualidade do açúcar e no Capítulo 4 são apresentados os teores e os minerais determinados nas amostras de açúcar por meio da técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). O capítulo 4 discute, ainda, a possibilidade de emprego de métodos de análise direta de sólidos para a determinação mineral, com a proposta de ser um meio para simplificar e promover a aplicação destas análises na rotina das usinas.

1.1 A cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é cultivada desde o período neolítico. Há evidências e registros deste vegetal na Nova Guiné, considerada o seu centro de origem, há cerca de 8000 anos a.C. e registros do cultivo e uso da cana-de-açúcar na Índia, há 1500 anos a.C. O vegetal pertence à família das *Poaceae* e ao gênero *Saccharum*, englobando uma variedade de espécies (CASTRO, 2016; JAMES, 2004). A cana-de-açúcar (Figura 1.1) cultivada atualmente é um híbrido multiespecífico, composto por partes subterrânea e aérea (CASTRO, 2016; REIN 2007).

Figura 1.1 - Estrutura e morfologia da cana-de-açúcar.

Fonte: Adaptado de: <http://www.sugarcane crops.com/p/growth_morphology/>¹.

A parte subterrânea é composta pelo sistema radicular, que compreende: raízes superficiais ramificadas, raízes suporte e as verticais. As raízes superficiais são responsáveis pela distribuição da água e nutrientes, principalmente na fase de brotação. As raízes suporte e verticais contribuem para a sustentação e resistência do vegetal, além de fornecer nutrientes das camadas mais profundas do solo. Por outro lado, a parte aérea é composta do caule (que se desenvolve sob a forma de colmo), folhas e inflorescência. A colheita do vegetal é realizada antes do desenvolvimento das flores, pois estas provocam a isoporização do colmo da cana-de-açúcar (CASTRO, 2016; JAMES, 2004; REIN, 2007).

¹ Acesso em 11/07/2016.

O colmo possui importância primária para o vegetal em função de constituir a reserva energética, atuar como veículo de condução da água e nutrientes do solo para as folhas e translocar o produto energético para as demais partes do vegetal (CASTRO, 2016; MARAFANTE, 1993; REIN, 2007).

Os nutrientes que compõem a cana-de-açúcar são: água, açúcares (sendo a sacarose o principal deles), fibras, cinzas (que compreende o conteúdo mineral) e outros nutrientes, como: gomas e mucilagens, substâncias pécicas, ceras, compostos pigmentados, ácidos orgânicos, substâncias nitrogenadas e vitaminas (Tabela 1.1) (CASTRO, 2016; REIN, 2007; VASCONCELOS, 2012).

Tabela 1.1– Concentração dos principais nutrientes da cana-de-açúcar.

Componentes	Concentração (%)
Água	65 – 75
Açúcares totais	12 – 18
<i>Sacarose</i>	11 – 18
Fibras	8 – 14
Minerais	0,40 - 0,80
Demais componentes	0,80 - 1,30

Fonte: Adaptado parcialmente de Rein (2007) e Vasconcelos (2012).

A água e a sacarose são os nutrientes em maior concentração na cana-de-açúcar. A água promove o crescimento do vegetal, atua na difusão de nutrientes (como os minerais) e mantém a turgescência celular; a sacarose é a molécula de reserva energética do vegetal. A concentração de sacarose determina o rendimento e produtividade industriais do açúcar e do etanol (CASTRO, 2016; PIMENTEL, 2004; REIN, 2007).

Os demais açúcares, sobretudo os monossacarídeos glicose e frutose (açúcares redutores), representam um papel importante para o crescimento da cana-de-açúcar. Os açúcares podem ser encontrados mais abundantemente no topo do colmo, próximo ao ponteiro; normalmente, eles são encontrados em concentrações reduzidas no vegetal maduro. Quando ocorrem em concentrações elevadas, diminuem a solubilidade da sacarose. Isto é considerado um problema tecnológico e de rendimento da agroindústria, pois dificulta a cristalização (no caso da produção de açúcar) da sacarose; além de ser um indicativo de falta de maturação do vegetal, de deterioração ou contaminação microbiológica (CASTRO, 2016; DELGADO; CÉSAR, 1977; REIN, 2007).

As fibras representam um importante papel na agroindústria da cana-de-açúcar, uma vez que modulam a relação “combustível-produto”. Isto ocorre pelo fato destas alimentarem o sistema energético da indústria e por afetarem os processos de extração da sacarose

(REIN, 2007). O desequilíbrio nesta relação pode resultar em eficiência energética reduzida ou na necessidade de processos industriais mais agressivos de embebição (processo de maceração do material fibroso realizado com água aquecida ou caldo diluído), para maior recuperação do açúcar (DELGADO; CÉSAR, 1977; PAYNE, 1989; REIN, 2007). Entre os fatores que podem influenciar na concentração das fibras no vegetal estão: a variedade da cana-de-açúcar, a idade e as condições de desenvolvimento do vegetal (DELGADO; CÉSAR, 1977; REIN, 2007).

Os minerais se concentram, geralmente, nas folhas e no ponteiro e sua concentração é afetada pela variedade da cana-de-açúcar. Além dos nutrientes essenciais (definidos como indispensáveis à manutenção do vegetal), existem os benéficos, que podem ser definidos como nutrientes que possuem efeito sinérgico ou que beneficiam o crescimento da cana-de-açúcar (CASTRO, 2016). Aspectos adicionais a serem considerados são a composição do solo e o processamento da cana-de-açúcar (para avaliar os índices de terra e areia na agroindústria, conhecidas por impurezas minerais) (MARAFANTE, 1993; REIN, 2007).

Altos índices de impurezas minerais são comuns, atualmente, no Brasil (BENEDINI; BROD; PERTICARRARI, 2009). Este fato ocorre em função da transição do perfil de colheita da matéria-prima, de manual para mecanizada. O principal constituinte inorgânico é a sílica (dióxido de silício), seguido por potássio, cálcio, magnésio e sódio e, no caso dos ânions, destacam-se cloro, sulfatos e fosfatos (DELGADO; CÉSAR, 1977; FINGUERUT, 2014). O excesso de impurezas minerais afeta negativamente a qualidade dos processos industriais, como: a cristalização, ao reduzir a vida útil de equipamentos (por promover incrustações corrosões), além de efeitos indesejáveis no produto final, como alteração na cor e odor do açúcar (BENEDINI; BROD; PERTICARRARI, 2009; OLIVEIRA et al., 2007; REIN, 2007).

1.2 Processamento da cana-de-açúcar para obtenção dos diferentes tipos de açúcares

As operações unitárias que compõem o complexo processamento industrial da cana-de-açúcar possuem por finalidade a máxima extração com a maior qualidade da sacarose presente na matéria-prima vegetal, o que possui relação direta com a qualidade do produto final (ANDREWS; GODSHALL; MOORE, 2002).

A produção de açúcar pode ser resumida em cinco macro etapas: as operações preliminares, a extração do caldo, o tratamento do caldo, a concentração, centrifugação e as operações finais (Figura 1.2). Embora descritas como macro etapas, cada uma destas engloba diversas operações unitárias.

Figura 1.2 - Resumo das operações unitárias envolvidas para a obtenção dos diferentes tipos de açúcares.

Fonte: Elaborado pela autora a partir de Payne (1989) e Rein (2007).

1.2.1 Etapas preliminares

As etapas preliminares englobam um conjunto de atividades cuja finalidade é adequar a cana-de-açúcar à industrialização com o mínimo possível de perdas. As operações envolvidas são: corte-colheita, carregamento, transporte e a limpeza da cana-de-açúcar.

O corte-carregamento-transporte (CCT) é a etapa responsável por conduzir a matéria-prima do campo até a usina, com os cuidados necessários para que se mantenha a qualidade e de maneira a suprir adequadamente a demanda necessária na área industrial. Coordenar estes sistemas é um dos grandes problemas das indústrias (IANNONI; MORABITO, 2002).

A limpeza visa à remoção do excesso de impurezas (de origem mineral e/ou vegetal) que podem depreciar a qualidade do caldo, reduzir a vida útil dos equipamentos (principalmente moendas e difusores) e a eficiência do processo de extração do caldo. Esta operação pode ser realizada via úmida (lavagem com água potável) ou por via seca (aspersão de ar sobre os toletes) (PAYNE, 1989). Atualmente, a segunda maneira é mais comum em decorrência da expansão da colheita mecanizada sobre a tradicional.

1.2.2 Extração do caldo

Antes da extração do caldo ocorre a etapa de preparo da cana-de-açúcar, com o propósito de adequá-la à industrialização por meio do desfibramento. Em consequência deste procedimento, o tamanho da matéria-prima é reduzido e a superfície de contato é ampliada, aspectos fundamentais para aumentar a eficiência de extração do caldo, que ocorre em decorrência da abertura das fibras do vegetal (CONSELHO DOS PRODUTORES DE CANA-DE-AÇÚCAR, AÇÚCAR E ÁLCOOL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2006; TFOUNI, 2005). Esta fase é considerada eficiente quando o índice de preparo (IP) da cana-de-açúcar atinge mínimo de 86% ($IP \geq 86\%$), embora a padronização do Estado de São Paulo preconize um preparo mínimo igual ou superior a 88% (CONSELHO DOS PRODUTORES DE CANA-DE-AÇÚCAR, AÇÚCAR E ÁLCOOL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2006; PAYNE, 1989).

O processo de extração tem por finalidade separar o caldo da cana-de-açúcar do material fibroso que compõe o vegetal. A separação líquido-sólido pode ser realizada por meio de moagem ou difusão (PAYNE, 1989; REIN, 2007).

A moagem é um processo de separação em que há ruptura das células do vegetal e liberação do líquido intracelular (caldo). O processo em questão pode ser modulado por meio da regulação dos ternos de moenda considerando-se os parâmetros operacionais: peso de fibra/hora, velocidade, carga hidráulica e embebição. A finalidade da embebição é maximizar a extração e separação do caldo do bagaço (PAYNE, 1989; REIN, 2007).

A difusão se fundamenta na extração em função do deslocamento do caldo em fluxo contracorrente, utilizando água ou caldo diluído. Neste método de extração ocorrem os processos de difusão e lixiviação do caldo do material fibroso. Em função destes processos, a sacarose é arrastada do meio intra para o extracelular. A difusão exige alto IP da biomassa (maior do que a moagem) (MARAFANTE, 1993; PAYNE, 1989; REIN, 2007). Independentemente do método de extração utilizado, deve-se atentar para a qualidade da etapa de extração, uma vez que está relacionada diretamente com o rendimento da produção de açúcar.

1.2.3 Tratamento do caldo

O caldo de cana-de-açúcar extraído contém impurezas grosseiras, como bagacilho, além de outras impurezas solúveis e insolúveis. A finalidade do tratamento do caldo é a remoção destas impurezas.

As impurezas grosseiras são retiradas, inicialmente, por peneiramento utilizando um conjunto de peneiras fixas, rotatórias e vibratórias. Em seguida, o caldo é enviado para as etapas de clarificação, na qual serão utilizados produtos alcalinos, oxidantes e agentes floculantes (ALBUQUERQUE, 2011). Este processo é realizado por meio do aquecimento do

caldo de cana-de-açúcar, adicionando-se, em seguida, agentes clarificantes (e.g.: polieletrólitos, óxido de magnésio, sulfito, enzimas e clarificação via fosfatação, somente para caldos pobres em fosfato natural) (DELGADO; CÉSAR, 1977; PAYNE, 1989; REIN, 2007).

Os agentes clarificantes são responsáveis pela floculação das impurezas, que podem ser removidas do caldo tratado por decantação ou filtração. Imediatamente após a remoção das impurezas, deve-se corrigir o pH do caldo filtrado para a faixa de 6,2 a 8, a depender tipo de açúcar que se deseja produzir. Caso o pH permaneça fora desta faixa pode ocorrer escurecimento do caldo além de inversão da sacarose (PAYNE, 1989; REIN, 2007).

A etapa de clarificação do caldo é uma das mais importantes, já que este procedimento impactará diretamente a qualidade e o rendimento do produto final (ALBUQUERQUE, 2011).

1.2.4 Concentração do caldo

O caldo tratado é submetido à etapa de concentração, que tem como objetivo principal a remoção da água; a concentração pode ser subdividida nas etapas de evaporação e cozimento. A evaporação da água contida no caldo ocorre em um sistema de múltiplo efeito, para a obtenção de um xarope com concentração em torno de 65°Brix. Em sequência, o xarope é enviado para um sistema de simples efeito onde ocorrerá o cozimento originando a massa cozida. A massa cozida é composta por sacarose cristalizada “envolvida” no mel remanescente do xarope. Neste processo, despontam-se os núcleos de cristais de açúcar que são fundamentais para uma “segunda” etapa de purificação, que é a cristalização da sacarose (MARAFANTE, 1993; REIN, 2007).

1.2.5 Centrifugação e Tratamentos finais

A massa cozida gerada no cozimento passa pelo processo de cristalização e centrifugação. Esta última etapa ocorre para separar os cristais de sacarose do mel. O açúcar (que está quente e úmido) é enviado aos secadores para remover a água remanescente.

Além disso, a remoção da água deve ser adequada para o açúcar que se pretende obter (o parâmetro de umidade varia de 0,04% a 3% entre os diferentes tipos). Ao final de todo o processo industrial, o açúcar gerado pode ser ensacado, armazenado e comercializado (como no caso dos açúcares tipo exportação e demerara) ou reprocessados. Nas condições de reprocesso, é possível obter os açúcares brancos como o cristal e o refinado, por exemplo.

1.2.6 Obtenção de açúcar mascavo

O açúcar mascavo é caracterizado por ser desenvolvido em pequenas agroindústrias familiares (PARAZZI et al., 2009). Por este motivo pode ser considerado um produto artesanal. Em função do seu processamento (com operações unitárias menos agressivas, Figura 1.2), este tipo de açúcar apresenta teor de umidade mais alto do que os demais tipos (máximo tolerado de 5%) e aspecto global diferenciado (cor, pureza, odor etc.) (CRUZ, SARTI, 2011; PARAZZI et al., 2009). Além disto, este tipo preserva os nutrientes da cana-de-açúcar e, por isto, vem sendo cada vez mais buscado pelos consumidores como alternativa ao açúcar branco (FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2010; PARAZZI et al., 2009).

As etapas preliminares, principalmente a limpeza da cana-de-açúcar, são de extrema importância neste caso, pois como o caldo é submetido a tratamentos menos intensos, existe grande probabilidade de um alto teor de impurezas ficarem retidas no produto final (PINTRO, 2013?). O intervalo entre o corte e o processamento também deve ser controlado, uma vez que pode representar risco de comprometimento microbiológico da matéria-prima, o que impacta diretamente na qualidade e rendimento do açúcar (PARAZZI et al., 2009).

Após a execução das etapas preliminares (Figura 1.2), inicia-se a extração do caldo por moagem. As agroindústrias adequam este processo em função de sua capacidade produtiva, o que caracteriza um processo descontínuo, posto que após a extração, o caldo deve ser concentrado o mais rápido possível, de modo a evitar degradações, sobretudo, de ordem microbiológica (PINTRO, 2013?).

Anteriormente à “limpeza”, o caldo é tratado para que haja correção da acidez, pois se aquecido em meio ácido corre-se o risco de inversão da sacarose, o que prejudica a produção de açúcar. A limpeza consiste na remoção das espumas (compostas por ceras, gomas, amido, substâncias pécticas e corantes) formadas durante o aquecimento do caldo (NATALINO, 2006; PINTRO, 2013?). Tal remoção deve ser realizada constantemente durante a etapa de cozimento, que visa à remoção da água de modo a concentrar a sacarose. Assim, assegura-se um produto mais claro e com menor teor de impurezas.

A etapa de concentração continua até que se atinja 82ºBrix (a quente) ou 90ºBrix (a frio), com transferência da massa formada para a resfriadeira onde a massa será batida (com o uso de pás) até que seja resfriada. Na sequência, o açúcar é moído (a fim de homogeneizá-lo) e peneirado. Em sequência, é ensacado e embalado devendo ser adequadamente estocado até a sua comercialização (NATALINO, 2006; PINTRO, 2013?).

1.3 Consumo de açúcar no Brasil

O Brasil se destaca como o quarto maior consumidor de açúcar (Figura 1.3), atrás da Índia, União Europeia e China, o que significa consumo médio per capita anual de 56 kg (INSTITUTO DE DEFESA DO CONSUMIDOR, 2016; VIAN, 2008).

Figura 1.3 – Consumo de açúcar (em milhões de toneladas) no mundo.

Fonte: SUCDEN (2014). Retirado integralmente de: <<http://www.institutoagropolos.org.br/noticia/1916>>².

Este dado é evidenciado na pesquisa realizada pela Copersucar e publicada pela União da Indústria da Cana-de-Açúcar (UNICA) em 30/09/2014. Os resultados do estudo revelaram que cerca de 70% dos brasileiros ingerem açúcar mais de uma vez ao dia e, aproximadamente, 90% da população afirmam gostar e consumir o produto. Entretanto, somente 26% dos brasileiros evitam ingeri-lo e a maior parte deste grupo é formado por indivíduos insulino-resistentes (UNICA, 2014).

Estas características corroboram os dados publicados pela última Pesquisa de Orçamento Familiar (POF) 2008/2009, com relação ao consumo do açúcar de mesa. Em relação, exclusivamente, ao consumo de açúcar in natura (o qual pode ser encontrado no comércio varejista), o brasileiro consome, em média, 8 kg de açúcar cristal e 3 kg de açúcar refinado in natura (também conhecido como açúcar de mesa) per capita por ano, o que explica o porquê este tipo é o mais produzido no país. O Estado de São Paulo é responsável pelo consumo médio in natura (açúcar de mesa) per capita anual de 5,82 kg de açúcar cristal; 0,136 kg de açúcar demerara e 3,92 kg de açúcar refinado (BRASIL, 2010a; BRASIL, 2010b).

² Acesso em 31/08/2016.

Além da importância do consumo do açúcar in natura, vale destacar a importância deste como matéria-prima para a produção de alimentos e bebidas (conhecido como açúcar de adição) (LEVY et al., 2012). Neste aspecto, engloba-se o caso das indústrias de confeitos e balas, chocolates e refrigerantes, por exemplo. O consumo do açúcar in natura está diminuindo no país, enquanto o consumo dos alimentos industrializados aumenta, refletindo uma alteração no perfil de consumo do brasileiro (BRASIL, 2010a; BRASIL, 2010b). Este fato está relacionado aos aspectos de globalização dos hábitos alimentares e aumento da renda, ampliando o acesso a estes produtos antes restrito a classes economicamente mais favorecidas (BRASIL, 2010a; BRASIL, 2010b).

Paralelamente ao consumo desenfreado destes produtos pela população brasileira, existem campanhas governamentais e de organizações não governamentais (ONGs) que apresentam os riscos do consumo exagerado e constante de açúcar, aliados a maus hábitos (alimentares e físicos) conjuntamente com suas consequências: a promoção de doenças crônicas como a obesidade, resistência à insulina e diabetes tipo 2, que podem acarretar o desenvolvimento da Síndrome Metabólica (LEVY et al., 2012).

Entretanto, existe uma disseminação de informações errôneas, incompletas e de fontes não confiáveis acerca desta temática (UNICA, 2014), evidenciando a importância de políticas públicas de conscientização e ensino à população acerca do tema, além do fato de se destinar mais estudos aos diversos tipos de açúcares nos escopos mais variados, incluindo a qualidade do açúcar comercializado no varejo.

1.4 Aspectos econômicos do setor sucroenergético

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar (KIST et al., 2015). A safra 2015/2016 resultou na produção de 665,6 milhões de toneladas de cana-de-açúcar e estima-se que para a safra 2016/2017 a produção atinja o patamar de até 685 milhões de toneladas (BRASIL, 2016a; BRASIL, 2016b). Outros países importantes no cenário de produção da cana-de-açúcar são: Índia, China, Tailândia e Paquistão, respectivamente.

Além de maior produtor de cana-de-açúcar, o Brasil também é o maior produtor de açúcar derivado desta matéria-prima e detém 46% do mercado mundial de exportação do produto e pouco mais de 20% da produção de cana-de-açúcar e seus derivados (KIST et al., 2015). Este cenário representa impacto positivo direto no Produto Interno Bruto (PIB) do país, uma vez que o setor sucroenergético é responsável por cerca de 2% do PIB brasileiro e por 1,3% dos empregos gerados para os anos de 2013 e 2014 (KIST et al., 2014; NASTARI, 2012).

A macrorregião brasileira do Centro-Sul é a de maior produção de cana-de-açúcar e derivados com destaque para o Estado de São Paulo, responsável por 52% do total produzido no país (BRASIL, 2016a; KIST et al., 2015). Outros Estados que se destacam na

produção de cana-de-açúcar são Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Paraná, Alagoas e Mato Grosso. Esta distribuição reflete o panorama do cenário atual de produção (Figura 1.4), com destaque para o domínio da região Centro-Sul e o papel histórico do Nordeste na produção de açúcar. Além disso, é possível perceber a expansão da produção de cana-de-açúcar para novas regiões, ultrapassando a fronteira agrícola atual (Figura 1.5) (BRASIL, 2016a; KIST et al., 2015).

Figura 1.4 - Produção de cana-de-açúcar no Brasil.

Fonte: CONAB/DIGEM/SUINF/GEOTE (2014)³

³ Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_02_15_15_00_08_brcana2014.png>. Acesso em 31/10/2016.

Figura 1.5 - Expansão das fronteiras agrícolas quanto à produção de cana-de-açúcar.

Fonte: NIPE-Unicamp, IBGE, CTC⁴.

A produção de açúcar na safra 2015/2016 foi de 33,5 milhões de toneladas e a estimativa para 2016/2017 é de 37,5 milhões de toneladas (BRASIL, 2016a; BRASIL, 2016b). A produção de açúcar apresentou retração de 2,7% na safra 2015/2016 ao se comparar com a safra 2014/2015 (com produção de pouco mais de 35,5 milhões de toneladas de açúcar).

A projeção para a safra 2016/2017 é um aumento de cerca de 3% na produção de cana-de-açúcar, em relação à safra 2015/2016, e produção de, aproximadamente, 40 milhões de toneladas de açúcar (cerca de 20% a mais do que na anterior). O aumento de produção e a melhoria no cenário para a safra atual se devem ao aumento do preço do açúcar no mercado internacional, redução dos estoques mundiais (em decorrência do impacto de fenômenos climáticos), à desvalorização do Real frente ao Dólar, conquista de novos mercados do bloco europeu e estagnação da demanda por etanol (BRASIL, 2016b).

A maior parte do açúcar produzido no Brasil é destinada à exportação, como *commodity*. Por esse motivo, o país é altamente dependente e influenciado pelas condições mercadológicas do exterior. Um estudo do PECEGE⁵ (2013) mensurou o montante exportado (cerca de 70% do total produzido pelo país) e o que é disponibilizado no varejo brasileiro (cerca de 30% do total produzido, sendo a maior parte destinada à produção de açúcar cristal branco).

⁴ Disponível em: < <http://www.unica.com.br/mapa-da-producao/>>. Acesso em 16/09/2016.

⁵ Programa de Educação Continuada em Economia e Gestão de Empresas.

O açúcar exportado é conhecido como “açúcar bruto” (ou açúcar VHP, do inglês *Very High Polarization*). As características tecnológicas do açúcar bruto são: a separação e a cristalização da sacarose com tratamento menos intenso para diminuir a cor, remoção parcial das impurezas e atendimento parcial dos critérios de Boas Práticas de Fabricação. Isto ocorre porque o produto será reprocessado no país que adquire a *commodity*. Em função das suas características tecnológicas, este produto apresenta menor valor comercial do que os tipos branco, mascavo e demerara (KIST et al., 2015; PECEGE, 2013).

Uma tendência que pode ser observada no setor sucroenergético é a influência da demanda dos consumidores. Neste sentido, as questões ambientais e sociais ganham destaque para motivar a diversificação da produção dos derivados de cana-de-açúcar. A produção do vegetal, o açúcar e a cachaça orgânicos foram os primeiros passos para esta diversificação de mercado, assim como representaram uma via importante para a melhor colocação, no mercado brasileiro, de produtos derivados da agricultura familiar (ROSSETO, 2004).

Uma maneira que vem sendo utilizada pelas empresas para alcançar estes objetivos é a certificação e a atribuição de selos aos produtos (PECEGE, 2015). A certificação pode ser definida como uma garantia de que determinado produto atende às normas técnicas. Além disso, é necessário que a empresa também atenda a requisitos como: instalações, pessoal, equipamentos e procedimentos documentados (ABNT, 2014).

Para que ocorra a certificação, uma parte independente (normalmente uma empresa certificadora) necessariamente acreditada pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) avalia o produto, o processo ou serviço quanto às normas, utilizando como instrumentos avaliadores: auditorias e ensaios laboratoriais do produto (ABNT, 2014; BRASIL, 2012). Convém destacar que a empresa certificadora deve possuir acreditação para que sua competência em avaliar seja reconhecida (BRASIL, 2012). Ao atender todos os requisitos, a empresa recebe a certificação sobre o produto ou serviço em questão. O processo de certificação é contínuo e deve ser renovado, sendo que o período de tempo é diferente para cada certificação (ABNT, 2014).

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2014) destacou os principais benefícios do processo de certificação: comprometimento com a qualidade e segurança de que o produto ou processo atende às normas; introdução de novos produtos e marcas no mercado; conquista de novos mercados (exportação); redução de perdas e melhoria da gestão do processo produtivo.

Os três principais grupos de certificação e selos em açúcares de mesa são respectivamente (em ordem de importância): os de caráter socioambiental (e.g. IBD e

Orgânico), os de qualidade do processo (e.g. certificações do sistema ISO⁶) e os de respeito às leis dietéticas religiosas (e.g. *Kosher* e *Hala*) (PECEGE, 2015).

1.4.1 Certificações e selos disponíveis em açúcar

Os itens em sequência explicam um pouco sobre os principais certificações e selos presentes em açúcares brasileiros.

- **Orgânico**

A certificação dos produtos orgânicos passou a ser normatizada em todo o território brasileiro após a Lei dos Orgânicos (Lei nº 10831, de 23 de dezembro de 2003) (BRASIL, 2003), que teve por objetivo regulamentar e padronizar todos os aspectos relativos à produção. Em 2011, houve a padronização do selo nacional para todos os produtos comprovadamente orgânicos (Figura 1.6), a fim de informar o consumidor sobre as características do produto (PORTAL DOS ORGÂNICOS, 200-).

Figura 1.6 – Selo para produtos orgânicos brasileiros.

Fonte: Retirado integralmente de <jc.ne10.uol.com.br>⁷.

Todos os produtos orgânicos comercializados no Brasil devem apresentar o selo, à exceção dos de venda direta (e.g. feiras). Neste caso, é necessário que o produtor esteja cadastrado e regularizado sob esta questão junto ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2016 c; PORTAL DOS ORGÂNICOS, 200-). Neste sentido, o consumidor é parte fundamental no processo já que em função das suas práticas de consumo responsáveis, este tem por objetivo denunciar quando há infração desta lei (produto vendido como orgânico e que não apresenta o selo) (PORTAL DOS ORGÂNICOS, 200-).

A principal vantagem da produção de orgânicos consiste na diferenciação que estes produtos apresentam no mercado, uma vez que a empresa que os produz deve assumir um papel socioambiental responsável e que traz consequências positivas ao ambiente, sociedade e a seus colaboradores (TEIXEIRA; CIRIBELI, 2016).

⁶ Sigla para *International Organization for Standardization*, cujo objetivo é o desenvolvimento e promoção de normas técnicas aplicáveis em todos os países do mundo.

⁷ Acesso em 02/08/2016.

Apesar de todo este conjunto de ações que o modelo de orgânicos pressupõe, observa-se que a maior parte dos consumidores brasileiros ainda não possui a visão do todo da cadeia e veem apenas o ponto referente à produção (isenção do uso de adubos químicos e defensivos agrícolas). Esta situação demonstra a necessidade da divulgação e explicação da amplitude do conceito de orgânicos para a população em geral (LIMA-FILHO; QUEVEDO-SILVA, 2012; TEIXEIRA; CIRIBELI, 2016).

- **ISO 22001**

A certificação ISO 22001 (Figura 1.7) foi criada em 2005 e consiste em uma norma técnica que tem por objetivo a garantia de que a empresa adota um sistema de gestão de segurança de alimentos, criado em conjunto pela Organização Mundial da Saúde (OMS) com Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO) e reconhecido pelo *Codex alimentarius* (MCC GESTÃO EMPRESARIAL, 2016). A ISO 22001 tem por objetivo gerenciar todos os processos das indústrias e empresas envolvidas, direta ou indiretamente, com a produção e comercialização de alimentos para o consumo humano de modo a evitar contaminações e as doenças transmitidas por alimentos (DTA) (ISQ TURÍSTICA, 2012).

Figura 1.7 – Exemplo de selo da certificação ISO 22001.

Fonte: Retirado integralmente de <www.iqaadvisors.com>⁸.

A implementação desta certificação pressupõe requisitos, ou seja, é necessário que os interessados reúnam cinco pontos-chave: programas de pré-requisitos (e.g. Boa Práticas ou ISO 9001), princípios da Análise de Perigos e Pontos Críticos de Controle (APPCC), controles de processo, comunicação interativa e elementos de gestão de sistemas (ISQ TURÍSTICA, 2012; MCC GESTÃO EMPRESARIAL, 2016). São vantagens da adoção desta certificação: sistematização e controle de todos os processos da cadeia agroalimentar, otimização de processos, redução de custos e desperdícios de alimentos e pressuposição de melhoria contínua, etc. (ISQ TURÍSTICA, 2012).

⁸ Acesso em 03/08/2016.

- **ISO 14001**

A certificação ISO 14001 (Figura 1.8) tem por objetivo a especificação e normatização dos requisitos para práticas ambientalmente sustentáveis em uma indústria ou empresa que tem por objetivo estar de acordo com tais práticas, em função da demanda de seus clientes. Esta norma técnica elenca os aspectos ambientais que a organização influencia e que pode controlar (CERTIFICAÇÃO ISO, 200- a).

Figura 1.8 – Selo conferido a empresas certificadas pela ISO 14001.

Fonte: Retirado integralmente de <<http://www.gruporenova.com.br/beneficiamento.html>>⁹.

Os principais objetivos desta certificação se relacionam com a diversificação no mercado e valorização da imagem da empresa por meio do respeito ambiental, controle de riscos, custos e dejetos de um ambiente. Ainda neste aspecto, são prioridades neste sistema: gerenciamento de rejeitos perigosos, poluição em geral, energia, uso racional da matéria-prima e respeito à fauna e flora do ambiente em que a empresa está localizada (CERTIFICAÇÃO ISO, 200- a).

- **ISO 9001**

A certificação da ISO 9001 (Figura 1.9) é um sistema de gerenciamento da qualidade que foi desenvolvido com o objetivo de melhorar o desempenho dos processos industriais de uma indústria ou empresa de serviços. A implementação deste sistema de gestão da qualidade permite a correção de processos de baixa eficiência e melhoria contínua da qualidade dos processos, produtos e serviços (CERTIFICAÇÃO ISO, 200- b).

Figura 1.9 – Exemplo de selo para certificação ISO 9001.

Fonte: Retirado integralmente de <http://foodsafetybrazil.org/wp-content/uploads/2016/01/selo_iso_9001.png>¹⁰.

⁹ Acesso em 03/08/2016.

¹⁰ Acesso em 03/08/2016.

Os principais objetivos desta certificação consistem em: atendimento às demandas do cliente; assegurar melhoria contínua da qualidade e desempenho do processo; mensurar e avaliar a eficiência e eficácia do processo; monitorar a satisfação dos clientes; obter visão ampla do desempenho da organização. Neste sentido, os principais diferenciais competitivos da organização que adota esta certificação são: redução de custos e aumento da produtividade; melhoria de desempenho e maior satisfação do cliente; melhoria da imagem da empresa; redução dos riscos e desenvolvimento de fornecedores (CERTIFICAÇÃO ISO, 200- b).

- **Ecocert**

A certificação Ecocert (Figura 1.10) é atribuída pela empresa homônima (fundada na França, em 1991) a produtos orgânicos, com o objetivo de certificar modelos de produção que se baseiam no respeito ao meio ambiente e no reconhecimento do produtor (BRAZIL ECOCERT, 200-). Os diferenciais desta certificação consistem na valorização e foco ao cliente, no engajamento com a sociedade civil e produtor e no desenvolvimento de projetos ambientalmente sustentáveis. O selo Ecocert é uma marca reconhecida em mais de 80 países, sendo que em muitos locais é sinônimo de produtos orgânicos (BRAZIL ECOCERT, 200-).

Figura 1.10 – Selo da certificação Ecocert.

Fonte: Retirado integralmente de <www.tregge.com.br>¹¹.

- **IBD**

A certificação do Instituto Biodinâmico (IBD) tem por objetivo endossar a certificação de produtos orgânicos e biodinâmicos (PLANETA ORGÂNICO, 2016) (Figura 1.11). A IBD é uma certificadora brasileira e a maior da América Latina (IBD, 2016). Por ser credenciada por órgãos de fiscalização internacionais, o seu certificado é aceito globalmente (IBD, 2016). O Instituto Biodinâmico é responsável pelo processo de certificação para obtenção de certificados e selos para as finalidades: produtos orgânicos, produtos biodinâmicos e de caráter socioambiental (IBD, 2016).

¹¹ Acesso em 01/09/2016.

Figura 1.11 – Selo da certificação conferida pelo Instituto Biodinâmico.

Fonte: Retirado integralmente de <<http://ibd.com.br/pt/ServicosCertificacoes.aspx>>¹².

A certificação IBD tem em suas premissas o compromisso social e ambiental para com produtos de qualidade e confiáveis. Neste sentido, a certificação exige: desintoxicação do solo em áreas de transição da agricultura convencional para a orgânica, proibição do uso de fertilizantes químicos e defensivos, respeito às questões ecológicas, reservas indígenas e de espécies nativas, tratamento humanizado para animais e o protocolo do *Fair Trade* Ecosocial. Os impactos positivos desta certificação se relacionam com a viabilização da agricultura orgânica e os valores ecosociais em que a certificação se fundamenta (IBD, 2016).

- **Selo Ecosocial**

O selo ecosocial (Figura 1.12) é emitido pelo IBD e tem por finalidade certificar o comércio justo e ético (em inglês, *fair trade*) no setor agropecuário. As empresas que optam por este tipo de certificação pretendem atuar no equilíbrio dos desenvolvimentos: econômico, humano, social e ambiental com bases no princípio do *fair trade* (IBD, 2016).

Figura 1.12 - Selo da certificação ecosocial conferida pelo IBD.

Fonte: Retirado integralmente de <<http://ibd.com.br/pt/EcoSocialIbd.aspx>>¹³.

Para a obtenção desta certificação, é necessário que haja cumprimento dos critérios relacionados aos acordos e convenções internacionais a respeito do tema, cumprimento de todos os critérios da Legislação do país referentes a este quesito e aspectos que demonstrem a evolução do desenvolvimento social do local onde a empresa ou indústria

¹² Acesso em 30/08/2016.

¹³ Acesso em 03/08/2016.

estão instaladas. A principal vantagem desta certificação é a diferenciação e penetração em mercados e nichos cujas demandas preconizam o desenvolvimento sustentável e que apresentam consumidores cada vez mais exigentes, conscientes e atentos às políticas adotadas pelas empresas (IBD, 2016).

- ***I'm Green***

O selo *I'm Green* (Figura 1.13) é uma iniciativa que estampa uma marca da Braskem, cuja finalidade é identificar embalagens poliméricas (plásticas) sustentáveis produzidas a partir do etanol derivado da cana-de-açúcar. Assim, o plástico verde, como também é conhecido, tem a capacidade de contribuir para redução dos gases que provocam o efeito estufa, pois capturam e fixam o gás carbônico atmosférico enquanto são produzidos (BRASKEM, 2016).

Figura 1.13 – Selo para plástico verde da Braskem.

Fonte: Retirado integralmente de <<http://www.braskem.com/site.aspx/PE-Verde-Produtos-e-Inovacao>>¹⁴.

As vantagens do uso do plástico verde são: o comprometimento ambiental, pois esta embalagem mantém as mesmas propriedades, versatilidade e aplicações daquelas produzidos a partir do petróleo e custos competitivos no mercado, o que facilita a produção e aceitação deste no lugar dos polímeros convencionais (BELLOLI, 2010; BRASKEM, 2016).

- ***Kosher***

A certificação *Kosher* ou *Kasher* (do hebraico: “apropriado”, “adequado”) tem por objetivo o atendimento às leis dietéticas judaicas, conhecidas como *Kashrut* (Figura 1.14) (BDK, 2016). Estas leis possuem suas origens na Torá (bíblia judaica) e no Talmude (livros do código de comportamento judaico) (BDK, 2016).

De acordo com os códigos de comportamento descritos nos livros, há uma lista de alimentos que não podem ser consumidos pelo povo judeu (BDK, 2016; CERTIFICADO KOSHER, 2016). A atualização desta lista, assim como dos novos produtos e tecnologias que podem ser aplicadas a estes produtos são constantemente atualizadas pelos rabinos que legislam sobre esta questão (BDK, 2016; CERTIFICADO KOSHER, 2016).

¹⁴ Acesso em 03/08/2016.

Figura 1.14 – Selo da certificação *Kosher*.

Fonte: Retirado integralmente de: <www.pensefit.com.br>¹⁵.

Observa-se aumento do consumo de produtos *kosher* ao redor do mundo em função de muitos consumidores possuírem a percepção de que esta alimentação possui maior qualidade. Além de obrigatória para o povo judeu, esta certificação é fundamental para empresas que desejam exportar seus produtos para Israel e considerada um diferencial para os demais países com população judaica expressiva, como os Estados Unidos, por exemplo (BDK, 2016).

- ***Halal***

A certificação *Halal* (do árabe: “lícito”) tem por objetivo refletir os princípios e valores da religião islâmica em todos os aspectos da conduta social dos indivíduos islâmicos (alimentação, finanças, justiça e vestimentas) (Figura 1.15). Estes princípios se relacionam com práticas lícitas, éticas e morais contidas nos pilares da religião muçulmana e que podem beneficiar não somente seus praticantes (FEDERAÇÃO DAS ASSOCIAÇÕES MUÇULMANAS DO BRASIL, 2016).

Figura 1.15 – Selo da certificação *Halal*.

Fonte: Retirado integralmente de <<http://www.cibalhalal.com.br/>>¹⁶.

Alguns dos requisitos básicos para uma empresa ser certificada *Halal* são: uso de matérias-primas e insumos em geral 100% *Halal*; transferência das informações com transparência aos agentes envolvidos na cadeia; prática comercial correta e justa; destinar parte dos lucros para obras sociais e ambientais; respeito às legislações sanitárias e ambientais (FEDERAÇÃO DAS ASSOCIAÇÕES MUÇULMANAS DO BRASIL, 2016).

¹⁵ Acesso em 30/08/2016.

¹⁶ Acesso em 31/08/2016.

O mercado *Halal* está em crescimento (Figura 1.16) em função da expansão da população islâmica em todo o planeta, da percepção do consumidor não praticante quanto à qualidade destes produtos e da maior renda que os praticantes do islamismo apresentam, em média (FEDERAÇÃO DAS ASSOCIAÇÕES MUÇULMANAS DO BRASIL, 2016).

Figura 1.16 – Faturamento do mercado global *Halal*.

Fonte: Thomson Reuters (State of the Global Islamic Economy 2013). Material gentilmente cedido pela Federação das Associações Muçulmanas do Brasil (FAMBRAS HALAL) e disponível em: <<http://www.cibalhalal.com.br/>>¹⁷.

- **Apro-Rio**

O selo Apro-rio (Figura 1.17) tem por finalidade reconhecer os produtos orgânicos originários de agroindústrias familiares do Estado do Rio de Janeiro, o que contribui para o desenvolvimento local e para a colocação dos produtos de pequenos agricultores no mercado. A aquisição destes produtos pode ser feita pela internet ou em feiras de produtores orgânicos (AGRICULTURA FAMILIAR DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO, 2016).

Figura 1.17 – Selo Apro-Rio conferido para produtos de agroindústrias familiares do Estado do Rio de Janeiro.

Fonte: Retirado integralmente de <<http://agriculturfamiliarnoestadodorio.blogspot.com.br/2010/03/dezesseis.html>>¹⁸.

- **Agricultura Familiar**

O selo da agricultura familiar (criado e atribuído aos produtos pelo Ministério de Desenvolvimento Agrário, Figura 1.18) é uma importante via de identificação dos gêneros

¹⁷ Acesso em 02/08/2016.

¹⁸ Acesso em 01/09/2016.

alimentícios produzidos pela agricultura familiar e/ou processados por pequenas agroindústrias familiares (BRASIL, 200-).

Figura 1.18 – Selo para os produtos da agricultura familiar concedidos pelo MDA.

Fonte: Retirado integralmente de <www.mda.gov.br>¹⁹.

A maior parte dos alimentos consumidos pela população brasileira é originada deste setor. O reconhecimento deste segmento possibilita a organização da produção, o aumento da qualidade dos produtos e o aumento do valor agregado do produto, o que significa aumento das divisas para estes produtores (BRASIL, 200-).

O selo da agricultura familiar pode ser utilizado por agricultores familiares (pessoas físicas) e cooperativas e/ou associações de agricultores familiares que tenham ou não Declaração de Aptidão ao Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar (DAP, Pronaf). No caso de agroindústrias ou cooperativas sem DAP é possível obter o selo quando houver comprovação de que houve 50% dos gastos ou mais com aquisição de matéria-prima de origem familiar (BRASIL, 200-).

Quando produzido em quilombos, os produtos da agricultura familiar podem receber o selo “Quilombos do Brasil”, o qual funciona como uma certificação de origem e reconhecimento étnico-cultural dos seus produtos (BRASIL, 200-).

1.5 Composição de minerais em açúcar

Os minerais são uma classe de nutrientes que ainda não possui uma definição mundialmente aceita, em termos de nutrição humana. No âmbito da análise de alimentos, os minerais costumam ser denominados de cinzas, as quais compõem o conjunto das análises de composição centesimal dos alimentos. As cinzas correspondem a uma estimativa do conteúdo total de minerais nos alimentos e podem ser determinadas por combustão completa dos compostos orgânicos dos alimentos ou através da condutividade elétrica em solução (cinzas condutimétricas) (MILLER, 2010).

Entretanto, pode-se dizer que o termo engloba todos os elementos presentes nos alimentos que não o carbono, oxigênio, hidrogênio e nitrogênio, que são elementos que compõem quase a totalidade das moléculas orgânicas disponíveis na crosta terrestre

¹⁹ Acesso em 30/08/2016.

(MILLER, 2010; WHITMIRE, 2002). Os minerais se encontram em baixas concentrações nos alimentos, o que não os faz menos importantes já que desempenham funções essenciais para o funcionamento adequado do organismo humano (CONSEIL SUPÉRIEUR DE LA SANTÉ, 2009; MILLER, 2010).

Os minerais podem ser divididos em classes de acordo com a necessidade diária de ingestão em: macroelementos (acima de 100 mg/dia, por exemplo, cálcio e potássio), microelementos ou elementos traço (ingestão máxima de 15 mg/dia, *e.g.*, zinco e ferro) e os elementos ultra-traço (*e.g.*, necessidade mínima, normalmente abaixo de 1 mg/dia, como no caso do molibdênio), que são requeridos em baixas concentrações, na ordem de μg - mg (CONSEIL SUPÉRIEUR DE LA SANTÉ, 2009; MILLER, 2010; WHITMIRE, 2002).

No entanto, a deficiência e a carência destes nutrientes podem provocar disfunções ou doenças e, o excesso, intoxicações no organismo (Tabela 1.2). Por este motivo, os nutrientes devem estar presentes na alimentação diária em concentrações equilibradas, devendo-se evitar a suplementação sistemática por meio do uso de fármacos. Esses produtos farmacêuticos apresentam a combinação de muitos minerais e o consumo periódico sem supervisão, pode atrapalhar e interferir na absorção de cada um dos componentes da fórmula (COZZOLINO, 2005; MILLER, 2010; ROUSSEL; HININGER-FAVIER, 2009).

Tabela 1.2 – Classificação dos macro e microelementos na nutrição humana.

Classe	Mineral	Ação	Deficiência	Excesso	IDR ¹	Principais Fontes
Macroelementos	Ca	Mineralização de ossos e dentes, contração e desenvolvimento muscular, secreção hormonal e neurotransmissor.	Enfraquecimento dos ossos, suscetibilidade a fraturas e aumento do risco para osteoporose, pode aumentar o risco a alguns tipos de câncer, hipertensão.	Rara, mas pode provocar cálculos renais, prejuízo na absorção de outros minerais (ferro, zinco e manganês), sonolência.	1 g	Produtos lácteos em geral, brócolis, tofu, sucos fortificados.
	K	Contrações musculares, equilíbrio osmótico, estímulo a impulsos nervosos, manutenção da pele saudável, regula batidas cardíacas e pressão arterial.	Pode causar desequilíbrio osmótico, hipertensão arterial, problemas renais e respiratórios, fadiga e fraqueza muscular.	Insuficiência renal crônica, distúrbios no aparelho urinário, hemólise.	1,9 a 5,9 g	Verduras, grãos, carnes, frutas cítricas, chá, café.
	P	Mineralização óssea, síntese de DNA e RNA, síntese de fosfolipídios, metabolismo energético, sinalização celular.	Rara porque é amplamente encontrado nos alimentos, podendo causar problemas na mineralização dos ossos.	Formação de ossos enfraquecidos, cálculos renais, decresce a absorção de ferro, cálcio e zinco.	700 mg	Presente em quase a totalidade dos alimentos, sobretudo os com alto conteúdo proteico.
	S	Atua como componente e ativador de enzimas antioxidantes, constitui a molécula de heparina.	Pode causar depressão, neurite, odor desagradável na saliva e diminuição do brilho da pele.	Não registrado.	Ainda não estabelecido	Carnes em geral, peixes, ovos, feijões e brócolis.
	Mg	Cofator de muitas enzimas.	Rara, normalmente ocorre em pacientes em recuperação clínica.	Rara, porém possível quando há consumo exagerado de suplementos alimentares causando: diarreia, câimbras e náusea.	260 mg	Vegetais folhosos verdes escuros, grãos integrais e leite.

Continua

Continuação

Classe	Mineral	Ação	Deficiência	Excesso	IDR ¹	Principais Fontes
Microelementos	Fe	Transporte do oxigênio, respiração e metabolismo energético, síntese de DNA e destruição do peróxido de hidrogênio.	Anemia, fadiga, enfraquecimento da função cognitiva e da resposta imune.	Aumenta o risco para neoplasias e doenças cardíacas.	14 mg	Carnes, vegetais folhosos verdes escuros, feijões, alimentos fortificados.
	Mn	Participa da produção de hormônios sexuais, confere normalidade à estrutura óssea, participa da constituição e elasticidade muscular.	Alteração no metabolismo de lipídeos e carboidratos, prejuízo na atividade reprodutora, enfraquecimento ósseo e muscular.	Rara via oral, mas em grupos específicos pode causar distúrbios neurotóxicos e tremores nos membros motores.	2,6 mg	Nozes, beterraba, café, verduras.
	Cu	Compõem enzimas de função óxido-redutoras, sistema imunológico, metabolismo do esqueleto, previne doenças cardiovasculares.	Rara, mas ocorre, sobretudo, em indivíduos com distúrbios metabólicos congênitos raros.	Pode provocar intoxicações, gosto metálico na boca, salivação excessiva, vômitos e náuseas, diarreia e sangramento gastrointestinal e necrose hepática.	900 µg	Fígado, ostras e mariscos, castanhas e nozes, melado.
	Zn	Cofator enzimático, regulação da expressão gênica.	Prejuízos na cicatrização de ferimentos, enfraquecimento da resposta imune, retardo da maturidade sexual.	Enfraquecimento da resposta imune, inibição da absorção de cobre e ferro.	7 mg	Carne vermelha, mariscos, germe de cereais e produtos fortificados.

¹ Sigla para Ingestão Diária Recomendável.

Fonte: Elaborado pela autora a partir de Vieira Neto e Moysés Neto (2003)²⁰, Cozzolino (2005), Roussel & Hininger-Favier (2009), *Conseil Supérieur de la Santé* (2009), Miller (2010).

²⁰ VIEIRA NETO, O. M.; MOYSÉS NETO, M. Distúrbios do equilíbrio hidroeletrólítico. **Medicina**, Ribeirão Preto, n. 36, p. 325-337, 2003.

Assim como para a alimentação humana, os minerais exercem importantes funções para a manutenção de organismos vegetais. No caso da cana-de-açúcar não é diferente. Os vegetais obtêm os minerais a partir do solo, de fertilizantes, matéria orgânica em decomposição e intemperismo de rochas. Na nutrição mineral de plantas, os elementos essenciais podem ser classificados em macro e micronutrientes (semelhante ao que ocorre na nutrição humana). Entretanto, estes nutrientes também podem ser classificados em grupos (Tabela 1.3), de acordo com o papel bioquímico que desempenham no vegetal (TAIZ et al., 2013).

Tabela 1.3 – Classificação dos nutrientes minerais de vegetais de acordo com a sua função bioquímica.

Grupo	Funções bioquímicas	Elementos
1	Promovem produção de compostos orgânicos	N, S
2	Manutenção da integridade estrutural e armazenamento de energia	P, Si, B
3	Cofatores enzimáticos e regulação osmótica	K, Ca, Mg, Cl, Mn, Na
4	Nutrientes envolvidos com o transporte de elétrons (reação redox)	Fe, Zn, Cu, Ni, Mo

Fonte: Elaborado de acordo com Taiz et al. (2013).

O caldo de cana-de-açúcar é constituído basicamente por água (80%) e sólidos totais dissolvidos (20%); destes sólidos totais se destacam os açúcares, principalmente a sacarose; os não açúcares orgânicos, constituídos por substâncias nitrogenadas, gorduras, ceras, pectinas, ácidos orgânicos e matérias corantes; e os não açúcares inorgânicos, representados pelas cinzas (STUPIELLO, 1987).

Os principais elementos minerais encontrados na cana-de-açúcar são: silício, potássio, fósforo, cálcio, enxofre, magnésio e ferro (REIN, 2007). Embora separados nos processos de tratamento do caldo, de cristalização e de refinamento (para açúcar refinado) alguns elementos continuam presentes no referido alimento, como é o caso do potássio e do cálcio, ainda que em baixas concentrações (STUPIELLO, 1987).

Entretanto, açúcares como o mascavo e o demerara apresentam concentrações mais elevadas destes nutrientes minerais em função do menor grau de industrialização durante o processo de produção destes açúcares e, assim como para outros nutrientes de origem vegetal, a biodisponibilidade pode ser aumentada quando o consumo é combinado a outros nutrientes (COZZOLINO, 2005; MILLER, 2010; REIN, 2007). O açúcar mascavo é o tipo que apresenta composição mais próxima ao caldo de cana-de-açúcar, conservando, além da sacarose, os demais constituintes do caldo, como: minerais, pigmentos e vitaminas (LOPES; BORGES, 1998 apud JESUS, 2010).

1.6 Métodos analíticos instrumentais

Os métodos analíticos instrumentais ganham cada vez mais destaque em função dos avanços tecnológicos dos últimos anos, que permitiram o constante desenvolvimento e conferiram robustez a estes métodos. Em consequência, ocorreu a simplificação das análises, a otimização do tempo e redução dos custos do processo analítico. Os métodos instrumentais são importantes agentes de avaliação e da garantia e controle de qualidade de diversos produtos, como: cosméticos, fármacos, alimentos e bebidas. Além disso, atuam como aporte científico ao estudo e detecção de elementos de importância ambiental e nos estudos de Segurança Alimentar e Nutricional (NASCIMENTO et al., 2012; VAZ JUNIOR, 2010).

A metodologia laboratorial (conhecida como sequência analítica) para análises químicas consiste em 8 etapas principais (Figura 1.19).

Figura 1.19 - Esquema de etapas da sequência analítica. As etapas marcadas com tracejado são consideradas críticas para a correta condução de todo o processo.

Fonte: Elaborado pela autora a partir de Krug (2008).

A sequência analítica começa com a definição e contextualização do problema e do(s) objetivo(s) do trabalho. Nesta etapa inicial devem ser relacionadas quais análises poderão ser realizadas no estudo. Em seguida, deve ser selecionado o método mais apropriado com base no objetivo e na matriz que será estudada, além da definição de como será realizada a medida do(s) analito(s) de interesse. A terceira etapa corresponde à amostragem, a qual deve representar a amostra original. Em função desta premissa, a amostragem deve ser representativa e criteriosamente executada (consultando planos de amostragem) e, por esta razão, pode ser considerada um ponto crítico de controle na sequência analítica (KRUG, 2008; PIMENTEL; BARROS NETO, 1995).

O preparo de amostras é a etapa na qual se concentram os erros e com maior uso de tempo e recursos financeiros. Esta fase envolve a transformação da amostra a uma

forma apropriada para a análise, como, por exemplo, a transformação de uma amostra sólida para o estado líquido ou a adequação de uma amostra sólida para análise direta. Neste sentido, um importante passo para a realização do preparo de amostras é a moagem, que consiste na homogeneização das amostras e uniformização do tamanho de suas partículas. Este procedimento pode ser realizado em diferentes tipos de moinhos, como por exemplo, o de bolas, de facas ou criogênico (SANTOS JÚNIOR et al., 2003).

Após homogeneizado, o material pode ser prensado e analisado (para análise direta de sólidos) ou pode sofrer um tratamento adicional para a decomposição do material orgânico. A quebra das ligações carbônicas dos compostos orgânicos (como a sacarose, por exemplo) disponibiliza no meio apenas os analitos inorgânicos. Este processo é conhecido como digestão da amostra. A digestão pode ser realizada por meio da via seca (queima direta da amostra) ou via úmida (com adição de ácidos e/ou agentes oxidantes combinados com aquecimento), em sistemas abertos (frascos em bloco digestor) ou fechados (frascos em fornos de micro-ondas) (KRUG, 2008).

O procedimento de análise corresponde à aplicação da técnica analítica escolhida e consequente geração do sinal resposta que, ao ser registrado, pode ser chamado de “resultado bruto”. Com o objetivo de tratar os resultados e obter parâmetros que permitam correlacionar medidas experimentais com a concentração efetiva do analito de interesse nas amostras, realiza-se a etapa de calibração. A calibração é fundamental para a obtenção de respostas com acurácia, que indica a proximidade entre o resultado alcançado (condições experimentais), e o real valor obtido por uma grandeza física (KRUG, 2008; PIMENTEL; BARROS NETO, 1995).

As operações finais são: a avaliação e a ação. O foco da avaliação está centrado em verificar se o resultado final está condizente com os objetivos iniciais do trabalho. Já a ação representa o papel de decisão, realizada pela comparação dos resultados experimentais com os registrados na literatura. A ação pode ser subdividida em duas classes decisórias: a utilização dos dados gerados (atendimento ao problema inicial) ou na retomada de todo o processo analítico (desde a fase de inicial de definição do problema), quando o resultado não for adequado ao objetivo do pesquisador (KRUG, 2008; MIRANDA et al., 2007).

1.6.1 Moagem criogênica

A moagem criogênica possui como fundamento a aplicação de baixas temperaturas nas amostras com a finalidade de que seja aumentada a sua dureza, o que faz com que os materiais se tornem mais quebradiços. As baixas temperaturas são alcançadas por meio do resfriamento com nitrogênio líquido, cujas principais vantagens são facilidade no controle e

manuseio, disponibilidade e atmosfera inerte (WILCZEK; BERTLING; HINTEMANN, 2004; KRUG, 2008).

Este tipo de moagem pode ser realizado através do acondicionamento da amostra em um tubo de polycarbonato, onde se insere uma barra magnética que se movimenta durante todo o ciclo de moagem. A barra é movimentada horizontalmente, o que promove a cominuição do material congelado (SANTOS JUNIOR et al., 2003; KRUG, 2008).

O conjunto vedado (Figura 1.20) com duas tampas deve ser inserido no interior do moinho (Figura 1.21), o qual possui um campo magnético interno que é responsável pela movimentação da barra magnética. O conjunto vedado deve permanecer imerso em nitrogênio líquido durante todo o ciclo de moagem. Este tipo de moagem possui vantagens sobre os demais tipos, uma vez que permite menor perda de componentes voláteis e maior rapidez na moagem de amostras de maior dureza e de difícil homogeneização (SANTOS JUNIOR et al., 2003; KRUG, 2008).

Figura 1.20 - Esquema simplificado do conjunto de moagem criogênica.

Fonte: Retirado na íntegra de Santos Júnior. et al. (2003).

Figura 1.21 – Moinho criogênico do Laboratório de Química Analítica “Prof. Henrique Bergamin Filho”.

Fonte: Cortesia do Prof. Dr. Francisco José Krug e equipe. Créditos: Dr.ª Lidiane C. Nunes.

A moagem criogênica tem sido aplicada para o preparo de amostras de alimentos visando à diminuição de problemas associados à heterogeneidade e distribuição do tamanho das partículas. Alguns exemplos incluem o preparo de amostras de peixe por May & Kaiser (1984), cereais matinais por Gouveia et al. (2002) e preparo de alimentos com alto teor de fibra e gordura por Santos Júnior. et al. (2002).

Além disso, a moagem criogênica também vem sendo estudada como um potencial processo industrial aplicável à área de Ciências dos Alimentos. Balasubramanian et al. (2012) e Singh & Goswami (1999) demonstraram as potencialidades da moagem criogênica para a melhoria dos aspectos de qualidade sensorial de temperos e especiarias, em função da melhor retenção dos óleos voláteis responsáveis pelo aroma e sabor destes ingredientes, e melhor cor do produto.

1.6.2 Decomposição assistida por radiação micro-ondas

A digestão assistida por radiação micro-ondas é uma técnica de digestão via úmida, em sistema fechado e com aquecimento que possibilita a eficiente e rápida decomposição das amostras, garantindo digestão simultânea de amostras, retenção de elementos voláteis e menores riscos de contaminações e acidentes (KRUG, 2008).

O aquecimento que ocorre neste processo é devido à radiação micro-ondas (também conhecido por aquecimento dielétrico) que correspondem a ondas do espectro eletromagnético de 300 a 300.000 MHz. Ao absorver este tipo de radiação, a amostra apresenta aumento significativo de temperatura. Este fenômeno ocorre em função da interação entre a radiação, o solvente e os íons dissolvidos no meio (NOGUEIRA, 2003).

Assim, a conversão da energia eletromagnética em calor ocorre em função de dois processos: a rotação dipolo e a condução iônica (NOGUEIRA, 2003; SANSEVERINO, 2002). No primeiro caso, ocorre alinhamento das moléculas no campo elétrico aplicado que ao sofrer muitas oscilações, provoca o aquecimento das moléculas. Na condução iônica, o aquecimento é devido à fricção, por meio da migração dos íons presentes no meio (SANSEVERINO, 2002).

Em geral, os fornos de micro-ondas são formados por gerador de micro-ondas (magnetron), um guia para as micro-ondas, distribuidor das micro-ondas, cavidade ressonante, frascos de reação, sensor e rotor (que objetiva a fixação dos frascos para a reação) (NOGUEIRA, 2003).

Os fornos de micro-ondas podem ser classificados em sistemas de digestão por cavidade e sistema de micro-ondas focalizadas. No sistema de cavidade, o processo ocorre em frascos fechados, submetidos à alta pressão e temperatura. Este sistema apresenta como principais vantagens: menores riscos de contaminação, de perda de elementos voláteis e maior eficiência para a dissolução da amostra (NOGUEIRA, 2003).

Com relação ao sistema de micro-ondas focalizadas, o processo de digestão ocorre em frascos abertos, sob pressão atmosférica, com a utilização de condensadores resfriados a ar ou água (BRESSANI et al., 2006; NOGUEIRA, 2003). A principal vantagem deste sistema se refere à possibilidade de poder trabalhar com uma massa de até 10 g. Além disso, os sistemas de decomposição assistidos por micro-ondas com radiação focalizada não apresentarem problemas associados ao aumento de pressão e possibilitam adicionar reagentes em qualquer estágio do processo de decomposição e possibilitam levar uma mistura reagente até a secura, de forma rápida e eficiente (MORAES et al., 2016).

A escolha de qual sistema utilizar deve considerar os seguintes aspectos: tipos de frascos, sensores de temperatura e pressão, programa para controle e aquisição dos dados e dispositivos de segurança (NOGUEIRA, 2003). A decomposição assistida por radiação micro-ondas que utiliza ácido diluído combinado a um agente oxidante é muito aplicada para facilitar a decomposição de amostras complexas, por ser um procedimento mais seguro quanto ao consumo de reagentes. Em alimentos, esta metodologia já foi adotada para preparar amostras de café em pó, fígado e músculo bovino e leite em pó integral, desnatado e proteína de leite, por exemplo (BIZZI et al., 2010; BIZZI et al., 2011; CASTRO et al., 2009; KRUG, 2008).

1.6.3 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

A Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, ICP OES) é um método analítico que utiliza as propriedades do espectro de luz para quantificar elementos inorgânicos de interesse por meio da emissão da luz dos elementos presentes na amostra (Figura 1.22) (GINÉ, 1998).

Figura 1.22 – Esquema do processo analítico por ICPOES.

Fonte: Retirado integralmente de <<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12874>>.²¹

²¹ Acesso em 13/12/2016.

Amostras são decompostas, por exemplo, por digestões assistidas por radiação micro-ondas e as soluções obtidas (digeridos) são facilmente analisadas. A amostra é introduzida na forma de solução que é dispersa em argônio formando um aerossol. As gotículas da amostra nebulizada são transportadas para o plasma de argônio, formado no interior de uma tocha de quartzo. O plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP) é a fonte de calor utilizada em ICP OES. O plasma é um gás parcialmente ionizado, no qual exploram-se regiões com temperaturas que variam de 5500 a 7000 K (GINÉ, 1998; KRUG, 2008; SKOOG et al., 2001).

As gotículas são secas e os micro cristais formados darão origem aos átomos dos elementos que compõem a amostra. A função do plasma neste sistema consiste na transferência de energia entre os elétrons e as demais partículas. Os elétrons ganham energia do campo magnético, ionizam e excitam os átomos com os quais colidem e decaem para o estado fundamental (GINÉ, 1998; KRUG, 2008; SKOOG et al., 2001).

Como resultado do processo de excitação, são obtidos espectros de emissão das linhas atômicas e iônicas dos elementos de interesse, onde é possível identificar os elementos pelos comprimentos de onda (nm) característicos e calcular a concentração a partir das intensidades das linhas de emissão correspondentes. O processo de transferência de energia ocorre nos elétrons nas camadas mais externas dos átomos. A intensidade de energia emitida pelos elétrons possui relação diretamente proporcional à concentração dos elementos na amostra. (GINÉ, 1998; KRUG, 2008; SKOOG et al., 2001).

ICP OES permite determinações multielementares e quantitativas, sendo uma das técnicas mais utilizadas para a determinação de minerais em diferentes matrizes. Para se ter uma ideia do desempenho desta técnica analítica, é possível determinar P, Ca, Mg, Fe, Cu, Mn, Zn, B e Al em apenas 1 minuto com boa repetibilidade (coeficientes de variação < 2%) e exatidão, consumindo apenas 1 mL de digerido (NOMURA et al., 2016; KRUG; NUNES, 2016²²).

Além de ser considerada uma das técnicas analíticas mais sofisticadas aplicadas na área de Ciências dos Alimentos, ICP OES é muito utilizada para determinar elementos potencialmente tóxicos em mais diferentes matrizes alimentares (e.g. arroz e mel). Esta técnica também é muito empregada para classificar alimentos em função de elementos de interesse (influência na qualidade do produto) ou da região em que foi produzido (utilização de determinados elementos metálicos como marcadores) (LIMA et al., 2015; SOUSA et al., 2006; YÜCEL; SULTANOĞLU, 2013).

²² KRUG, F.J.; NUNES, L.C. Informações do material de aula prática sobre ICP OES da disciplina CEN 0260 (Métodos Instrumentais de Análise de Alimentos), oferecido ao curso de Ciências dos Alimentos, turma 2016. Gentilmente cedido por Dr.^a Lidianne C. Nunes.

1.6.4 Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por *laser*

A Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por *Laser* (do inglês *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, LIBS) é uma técnica espectroanalítica que permite a análise direta de sólidos que se baseia na análise da emissão de espécies atômicas, iônicas e moleculares presentes em um plasma induzido por um pulso de *laser* focalizado na superfície da amostra. As amostras sólidas podem ser analisadas diretamente por LIBS, tanto in natura, como na forma de pastilhas preparadas a partir da prensagem do material seco e cominuído (NOMURA et al., 2016; HUSSEIN; GONDAL, 2013).

Em geral, LIBS emprega pulsos de *laser* de alta irradiância, focalizado na superfície da amostra, que provoca a remoção de uma pequena massa do material (e.g. 1 – 10 µg/pulso) e a formação de um plasma de alta temperatura (e.g. 8000 a 20000 K). Parte da massa amostrada no processo de ablação interage com o plasma onde ocorrem, subsequentemente, processos de vaporização, atomização, ionização e excitação dos elementos presentes no plasma formado após a ablação (Figura 1.23) (NOMURA et al., 2016).

Figura 1.23 - Esquema da instrumentação do LIBS.

Fonte: Cortesia do Laboratório de Química Analítica “Professor Henrique Bergamin Filho”, CENA/USP.

A radiação emitida pelos átomos e íons excitados é coletada por um sistema óptico e direcionada para a fenda de entrada de um espectrômetro de emissão óptica. O espectro de emissão é usado para identificar os elementos presentes na amostra e a intensidade das linhas de emissão no comprimento de onda característico do analito é utilizada como resposta analítica para a quantificação (NOMURA et al., 2016). Nesta técnica analítica, os átomos são excitados do nível de mais baixa energia para o de mais alta energia e por este

motivo emitem radiação característica para cada elemento (KIM; LIN, 2012; PASQUINI et al., 2007; SANTOS JUNIOR et al., 2006).

Anteriormente à formação do plasma, ocorre a ruptura dielétrica das ligações moleculares da matriz analisada, que são dissociadas em seus constituintes atômicos. As propriedades da amostra (e.g., elasticidade e compressibilidade) podem afetar os processos de deposição e dissipação de energia, de formação do plasma, de excitação e emissão atômica. Todos estes fatores exercem influência direta no resultado da análise (SANTOS JUNIOR et al., 2006).

A aplicação da técnica LIBS pode ser feita para finalidades qualitativas e/ou quantitativas, sendo necessário superar algumas limitações, como: a necessidade de uma estratégia bem estabelecida para a calibração, e também o cuidado no preparo da amostra, uma vez que a qualidade dos resultados está diretamente relacionada com o método de preparo das amostras. Além disso, deve-se atentar para o fato de que a técnica tem a necessidade de ajuste em função das diferentes matrizes que podem ser analisadas (KIM; LIN, 2012; SANTOS JÚNIOR et al., 2006).

As principais vantagens que esta técnica apresenta são: rapidez nas análises; baixo consumo das amostras; simplificação (em alguns casos até dispensa) do preparo de amostras; aplicável para amostras líquidas, sólidas e gasosas; possibilidade de controle remoto ou *in situ*; análise de materiais de difícil dissolução (SANTOS JÚNIOR et al., 2006). Kim & Lin (2012) destacam possibilidades de aplicação desta técnica para finalidades microbiológicas, com o intuito de construir modelos de desenvolvimento de bactérias e identificação de espécies e linhagens, por exemplo.

Apesar da aplicação ainda ser restrita a poucas áreas, o interesse da aplicação desta técnica na área de Ciências dos Alimentos vem crescendo no decorrer dos últimos anos, em função da facilidade e rapidez das análises, principalmente. Os principais pontos de interesse nos trabalhos que utilizam as técnicas são: análise de resíduos de pesticidas, colaborar para identificar a origem de alimentos (ferramenta para identificação e construção de *terroir*), avaliar e controlar o enriquecimento de produtos alimentícios (como farinhas, p.ex.) e o teor de sódio em produtos de panificação (BILGE et al., 2016; BILGE et al., 2015; HONDROGIANNIS; EHRLINGER; MIZIOLEK, 2013; MA; DONG, 2014).

1.6.5 Fluorescência de raios X por dispersão de energia

A fluorescência de raios X por dispersão de energia (do inglês *Energy Dispersive X-ray Fluorescence*, EDXRF) é uma técnica analítica instrumental quali-quantitativa, multielementar que permite a análise direta de sólidos, requerendo mínimo tratamento das amostras. EDXRF tem a capacidade de determinar simultaneamente e de maneira simples a maior parte dos elementos químicos (desde o Al, $z=13$, até U, $z=92$) que apresentam

interesse em aplicações biológicas, em alimentos e como contaminantes (NASCIMENTO FILHO, 1999; SHACKLEY, 2011).

O método está baseado no uso de radiação para promover a excitação, emissão e detecção dos raios X característicos dos elementos presentes em uma amostra (Figura 1.24). No processo de excitação, os elétrons dos níveis internos dos átomos são ejetados e as vacâncias são preenchidas por elétrons dos níveis atômicos mais afastados. Este fenômeno é conhecido como transição eletrônica e nele são emitidos fótons monoenergéticos. A energia destes fótons é característica para cada elemento e, quanto maior a intensidade maior será a concentração do determinado elemento na amostra (ALMEIDA, 2001; BERTÍN, 1975; NASCIMENTO FILHO, 1999).

Figura 1.24 - Esquema simplificado da técnica de EDXRF.

Fonte: Adaptado de <<http://www.911metallurgist.com/blog/portable-xrf-analyzer-price>> e gentilmente cedido por Krug (2015).

A excitação dos elementos da amostra é realizada através de um feixe de raios X (também conhecidos por feixe primário). Os raios X de excitação podem ser produzidos através de um tubo gerador dos raios X ou uma fonte de radioisótopos. É possível a aplicação de filtros no sistema com o objetivo de aumentar a sensibilidade do elemento de interesse e/ou reduzir o background (radiação de fundo); ou a utilização de um feixe de raios X secundário, produzido a partir da exposição de um alvo a um feixe primário (SKOOG et al., 2001).

Os raios X característicos são emitidos após o processo de ionização fotoelétrica da amostra, podendo ser medidos com auxílio de um detector semi-condutor. O detector tem a capacidade de converter os raios X característicos emitidos pelos elementos em sinais elétricos. Portanto, as intensidades dos raios X emitidos são proporcionais à concentração do analito na amostra (MORAES, 2004; SILVA et al., 2004; SKOOG et al., 2001).

A EDXRF apresenta uma série de vantagens: não é destrutiva, capacidade multielementar e simultânea e possibilita análise direta de sólidos. Por outro lado, as

principais desvantagens associadas a ela são: a necessidade da correção do efeito matriz para análise quantitativa, menor sensibilidade analítica para elementos de baixo número atômico e limitações na análise de amostras líquidas (MORAES, 2004; SILVA et al., 2004).

Embora seja uma técnica ainda pouco conhecida e aplicada na área de Ciências dos Alimentos, é possível observar as potencialidades da utilização de EDXRF para a análise de alimentos e bebidas. Os principais pontos de interesse nos trabalhos que utilizam esta técnica são: análise de elementos minerais que desempenham funções metabólicas em diferentes tipos de dietas; determinação de nutrientes em alimentos; avaliar composição mineral em fórmulas que apresentam redução de sódio; analisar minerais de importância toxicológica em bebidas alcoólicas (ANDERSON, 2010; GUSMÃO et al., 2015; MIR-MARQUÉS et al., 2014; PERUCHI et al., 2014).

1.7 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o perfil mineral dos açúcares de mesa consumidos pela população brasileira, a partir de amostras provenientes de diferentes regiões, utilizando espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

O trabalho apresenta objetivos específicos que foram apresentados em capítulos que compõem a dissertação. Neste sentido o capítulo 1 identifica as características do mercado interno de açúcar, avaliando a distribuição da produção dos açúcares tipo: refinado, cristal, mascavo e demerara; o capítulo 2 tem por objetivo caracterizar as amostras quanto aos atributos básicos de qualidade, definidos pela Copersucar: pH, umidade e resíduos insolúveis; o terceiro capítulo tem por objetivo a avaliação quali-quantitativa dos nutrientes minerais presentes nas amostras de açúcar utilizando a técnica de ICP OES e o capítulo 4 avalia a possibilidade da aplicação de métodos de análise direta de sólidos nesta matriz, como meio de simplificar as análises de minerais e possibilitar a implantação na rotina das análises de qualidade química das usinas.

Referências

AGRICULTURA FAMILIAR DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO. **Fumel: agroindústria parceira dos pequenos produtores**. Publicação eletrônica (2016). Disponível em: <<http://agriculturafamiliarnoestadodorio.blogspot.com.br/2010/03/dezesseis.html>>. Acesso em 03/08/2016.

ALBUQUERQUE, F.M. **Processo de fabricação do açúcar**. 3.ed. Recife: Ed. Universitária da UFPE, 2011. 447p.

ALMEIDA, E. **Utilização das técnicas de fluorescência de raios X por dispersão de energia e reflexão total na pesquisa agropecuária**. Dissertação (Mestrado em Ciências). 62p. 2001. Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

ANDERSON, D.L. Analysis of beverages for Hg, As, Pb and Cd with a field portable x-ray fluorescence analyser. **Journal of AOAC International**, v. 93, n.2, p.683-693, 2010.

ANDREWS, L.S.; GODSHALL, M.A.; MOORE, S. Sucrose degradation under model processing conditions. **Journal of Food Science**, Chicago, v 67, n 5, p.1621-1624, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT. **O que é certificação e como obtê-la?** Publicação eletrônica, 2014. Disponível em: <<http://www.abnt.org.br/certificacao/o-que-e>>. Acesso em 24/05/2016.

BALASUBRAMANIAN, S.; GUPTA, M.K.; SINGH, K.K. Cryogenics and its application with reference to spice grinding: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 52, n. 9, p. 781-794, 2012.

BDK do Brasil. **Quem somos: Kosher**. Publicação eletrônica. Disponível em: <<http://www.bdk.com.br/certificacao-kosher.htm>>. Acesso em: 24/05/2016.

BELLOLI, R. **Polietileno verde do etanol da cana-de-açúcar brasileira: biopolímero de classe mundial**. 2010. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/35204/000792993.pdf?...>>. Acesso em 31/10/2016.

BENEDINI, M.S.; BROD, F.P.R.; PERTICARRARI, J.G. **Perdas de cana e impurezas vegetais e minerais na colheita mecanizada**. Publicação eletrônica do Boletim Coplana. Disponível: <http://www.coplana.com/gxpsites/..%5Cgxfiles%5Cws001%5Cdesign%5CDownload%5CCirculares%5CPerdas_na_colheita_mecanizada.pdf>. Acesso em 21/07/2016.

BERTÍN, E. P. **Principles and practice of X-ray spectrometric analysis**. London: Plenum Press, 1975. 1079p.

BILGE, G.; BOYACI, I.H; ESELLER, K.E.; TAMER, U.; ÇAKI, S. Analysis of bakery products by laser-induced breakdown spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 18, n. 15, pp. 186-190, 2015.

BILGE, G.; SEZER, B.; ESELLER, K.E.; BERBEROĞLU, H.; KÖKSEL, H.; BOYACI, I.H. Determination of Ca to wheat flour by using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). **European Food Research and Technology**, v. 242, n. 10, p. 1685-1692, 2016.

BIZZI, C.A.; BARIN, J.S.; GARCIA, E.E.; NOBREGA, J.A.; DRESSLER, V.L.; FLORES, E.M.M. Improvement of microwave-assisted digestion of milk powder with diluted nitric acid using oxygen as auxiliary reagent. **Spectrochimica Acta Part B-ATOMIC Spectroscopy**, v. 66, p. 394-398, 2011.

BIZZI, C.A.; FLORES, E.M.M.; PICOLATO, R.S.; BARIN, J.S.; NOBREGA, J.A. Microwave-assisted digestion in closed vessels: effect of pressurization with oxygen on digestion process with diluted nitric acid. **Analytical Methods**, v 2, p. 734-738, 2010.

BRASIL. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO (MDA). **Selo da Agricultura Familiar**. Publicação eletrônica (200-). Disponível em: <http://www.mda.gov.br/sitemda/sites/sitemda/files/user_arquivos_64/pageflip-2583697-4429081-lt_Selo_da_Agricultura_F-1372369.pdf>. Acesso em 02/08/2016.

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). **LEI Nº 10.831, DE 23 DE DEZEMBRO DE 2003** (Dispõe sobre a agricultura orgânica e dá outras providências). Publicação em versão eletrônica. Disponível em: <<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=consultarLegislacaoFederal>>. Acesso em 30/08/2016.

BRASIL a – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa de Orçamentos Familiares 2008/2009 (POF): Aquisição alimentar domiciliar per capita Brasil e Grandes Regiões**. Rio de Janeiro, 2010. Documento em versão eletrônica. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pof/2008_2009_aquisicao/pof20082009_aquisicao.pdf>. Acesso em 27/03/2016.

BRASIL b – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Brasileiro come menos arroz com feijão e mais comida industrializada em casa. Notícia Eletrônica de 16 de dezembro de 2010**. Disponível em: <http://www.ibge.com.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=1788&id_pagina=1>. Acesso em 27/04/2016.

BRASIL. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA (INMETRO). **Como faço para certificar meu produto?**. Publicação eletrônica, 2012. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/qualidade/iaac/certifique-seu-produto.asp>>. Acesso em 20/05/2016.

BRASIL a – COMPANHIA BRASILEIRA DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar: 4º levantamento da safra 2015/2016**. Publicação eletrônica (Abril/2016). Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_04_14_09_06_31_boletim_cana_portugues_-_4o_lev_-_15-16.pdf>. Acesso em 05/05/2016.

BRASIL b – COMPANHIA BRASILEIRA DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar: 2º levantamento da safra 2016/2017**. Publicação eletrônica (Agosto/2016). Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_08_18_12_03_30_boletim_cana_portugues_-_2o_lev_-_16-17.pdf>. Acesso em 31/08/2016.

BRASIL c. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). **Regularização da Produção Orgânica**. Publicação eletrônica (2016). Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/desenvolvimento-sustentavel/organicos/regularizacao-producao-organica>>. Acesso em 01/09/2016.

BRASKEM. **POLIETILENO VERDE I'M GREEN™ (PE VERDE I'M GREEN™)**. Publicação eletrônica (2016). Disponível em: <<http://www.braskem.com/site.aspx/PE-Verde-Produtos-e-Inovacao>>. Acesso em 03/08/2016.

BRAZIL ECOCERT. **Políticas e diretrizes**. Publicação em versão eletrônica (200-). Disponível em: <<http://brazil.ecocert.com/politicas-e-diretrizes-ecocert>>. Acesso em 03/08/2016.

BRESSANI, F.A.; SILVA, H.O.; NÓBREGA, J.A.; COSTA, L.M., NOGUEIRA, A.R.A. Digestão de óleo lubrificante encapsulado em forno de microondas com radiação focalizada por adição de amostra ao reagente pré-aquecido. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1210-1214, 2006.

CASTRO, J.T.; SANTOS, E.C.; SANTOS, W.P.C.; COSTA, L.M.; KORN, M.; NOBREGA, J.A.; KORN, M.G.A.; A critical evaluation of digestion procedures for coffee samples using diluted nitric acid in closed vessels for inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v 78, p. 1378-1382, 2009.

CASTRO, P.R.C. **Fisiologia aplicada à cana-de-açúcar**. 1ª edição. Piracicaba: STAB, 2016. 208p.

CERTIFICAÇÃO ISO a. **ISO 14001**. Publicação em versão eletrônica (200-). Disponível em: <<http://certificacaoiso.com.br/iso-14001/>>. Acesso em 03/08/2016.

CERTIFICAÇÃO ISO b. **ISO 9001**. Publicação em versão eletrônica (200-). Disponível em: <<http://certificacaoiso.com.br/iso-9001/>>. Acesso em 03/08/2016.

CERTIFICADO KOSHER. **O significado de Kosher**. Publicação eletrônica. Disponível em: <certificadokosher.com.br/kosher.html>. Acesso em : 25/05/2016.

CONSEIL SUPÉRIEUR DE LA SANTÉ. **Recommandations nutritionnelles pour la Belgique**. CSS n° 8309. Bruxelles: Conseil Supérieur de la Santé, 2009. 114p.

CONSELHO DOS PRODUTORES DE CANA-DE-AÇÚCAR, AÇÚCAR E ÁLCOOL DO ESTADO DE SÃO PAULO. CONSECANA-SP. **Manual de Instruções**. 5ª edição. Piracicaba, 2006. 112p.

COZZOLINO, S.M.F (org). **Biodisponibilidade de Nutrientes**. 1ª Edição. Barueri: Manole, 2005. 878p.

CRUZ, S.H.; SARTI, D.A. **A química do açúcar** (2011). Disponível em: http://crq4.org.br/default.php?p=texto.php&c=quimicaviva_acucar. Acesso em 13/03/2016.

DELGADO, A.A.; CÉSAR, M.A.A. **Elementos de tecnologia e engenharia do açúcar de cana**, vol. 1. Piracicaba: Publicação do Instituto Zimotécnico e Zanini S.A., 1977. 364p.

FEDERAÇÃO DAS ASSOCIAÇÕES MUÇULMANAS DO BRASIL (FAMBRAS HALAL). **Conceito Halal**. Publicação eletrônica (2016). Disponível em: <<http://www.cibalhalal.com.br/>>. Acesso em 02/08/2016.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. FIESP. **Brasil Food Trends 2020**. Documento em versão eletrônica (2010). Disponível em: <http://www.brasilfoodtrends.com.br/Brasil_Food_Trends/index.html>. Acesso em 24/02/2016.

FINGUERUT, J. **Impurezas e Qualidade da Cana-de-Açúcar: Levantamento dos níveis de impurezas nas últimas safras**. In: Workshop sobre limpeza da cana crua e qualidade da matéria-prima, 1, 2014, Piracicaba. Piracicaba: STAB, 2014. Palestra.

GINÉ, M.F. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)**. 1998. Documento em versão eletrônica. Disponível em: <http://apostilas.cena.usp.br/Fernanda/Livro%20ICP%20OES.pdf>. Acesso em 24/04/2016.

GOUVEIA, S.T.; LOPES, G.S.; FATIBELLO-FILHO, O.; NOGUERIA, A.R.A.; NÓBREGA, J.A. Homogenization of breakfast cereals using cryogenic grinding. **Journal of Food Engineering**, v. 51, p. 59-63, 2002.

GUSMÃO, T.A.S.; GUSMÃO, R.P.; SOUSA, S.; MATA, M.E.R.M.C.; DUARTE, M.E.M.; FIGUEIREDO, R.M.F.; MOREIRA, R.T. Mineral content in french type bread with sodium replacement using fluorescence spectrometry X-rays by energy dispersive. **African Journal of Biotechnology**, v.14, n.51, p. 3333-9, 2015.

HONDROGIANNIS, E.; EHRLINGER, E.; MIZIOLEK, A.W. Spectroscopy methods for identifying the country of origin. Proc. SPIE 8726, **Next-Generation Spectroscopic Technologies VI**, 87260Q (2013). Disponível em: <<http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?articleid=1692501>>. Acesso em 05/09/2016.

HUSSEIN, T.; GONDAL, M.A. Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as a rapid tool for material analysis. In: 6th **Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASSCAA-6)**. IOP Publishing Journal of Physics: Conference Series, 439, 012050, 2013.

IANNONI, A.P.; MORABITO, R. Análise do sistema logístico de recepção de cana-de-açúcar: um estudo de caso utilizando simulação discreta. **Gestão & Produção**, v. 9, n. 2, p. 107-128, 2002.

IBD CERTIFICAÇÕES. **Serviços >> Certificações**. Publicação eletrônica (2016). Disponível em: <<http://ibd.com.br/pt/ServicosCertificacoes.aspx>>. Acesso em 30/08/2016.

INSTITUTO DE DEFESA DO CONSUMIDOR – IDEC. **Brasileiro consome açúcar demais, alerta especial do Idec**. Publicação eletrônica (15/06/2016). Disponível em: <<http://www.idec.org.br/o-idec/sala-de-imprensa/release/brasileiro-consome-acucar-demais-alerta-especial-do-idec>>. Acesso em 28/08/2016.

ISQ TURÍSTICA. **ISO 22001:2005 (SISTEMA DE GESTIÓN ALIMENTARIA)**. Publicação em versão eletrônica (2012). Disponível em: <<http://www.isq-turistica.com/app/download/5782686773/FICHA+ISO+22000-2005+SEGURIDAD+ALIMENTARIA+1.0.pdf>>. Acesso em 30/08/2016.

JAMES, G. **Sugarcane**. 2ªed. Oxford: Blackweel, 2004. 216p.

JESUS, D.A. **Qualidade microbiológica de amostras de açúcar mascavo**. 2010. 95 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

KIM, T.; LIN, C.T. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. In: FARRUKH, M.A. (org.). **Advanced aspects of spectroscopy**. Publicação eletrônica (2012). Disponível em: <<http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/38540.pdf>>. Acesso em 05/09/2016.

KIST, B.B.; SANTOS, C.E; CARVALHO, C.; REETZ, E.R.; DRUM, M. **Anuário Brasileiro da Cana-de-Açúcar 2014**. Santa Cruz do Sul: Gazeta, 2014. 76p.

KIST, B.B.; SANTOS, C.E; CARVALHO, C.; MENDES, L. **Anuário Brasileiro da Cana-de-Açúcar 2015**. Santa Cruz do Sul: Gazeta, 2015. 68p.

KRUG, F.J. (Org). **Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1ª edição. Piracicaba, 2008. 340p.

LEVY, R.B.; CLARO, R.M.; BANDONI, D.H.; MONDINI, L.; MONTEIRO, C.A. Disponibilidade de "açúcares de adição" no Brasil: distribuição, fontes alimentares e tendência temporal. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, v 15, n 1, p. 3-12, 2012.

LIMA-FILHO, D.O.; QUEVEDO-SILVA, F. Percepção do consumidor sobre produtos orgânicos. **REMark - Revista Brasileira de Marketing**, v. 11, n. 1, p. 29-46, 2012.

LIMA, C.V.S.; HOEHNE, L. MEURER, E.J. Cádmio, cromo e chumbo em arroz comercializado no Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, v.45, n. 12, p. 2164-2167, 2015.

MA, F.; DONG, D. A measurement method on pesticide residues of apple surface based on laser-induced breakdown spectroscopy. **Food Analytical Methods**, v. 7, n. 9, pp. 1858-1865, 2014.

MARAFANTE, L.J. **Tecnologia da Fabricação do Alcool e do Açúcar**. 1ª ed. São Paulo: Cone Ed., 1993. p. 29-115. 148p.

MAY, T.; KAISER, M.L. Evaluation of cryogenic impact grinding technique for powdering whole fish for metal determinations. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists International**, v. 67, p. 589-593, may-jun 1984.

MCC GESTÃO EMPRESARIAL. **ISO NBR 22001 HACCP Sistema de Segurança de Alimentos**. Publicação em versão eletrônica (2016). Disponível em: <<http://www.mcconsultoria.net/novidade/iso-nbr-22001-haccp-sistema-de-seguranca-de-alimentos-12>>. Acesso em 03/08/2016.

MILLER, D.D. Minerais. In: **Química de Alimentos de Fennema**. Porto Alegre: Artmed, 2010. Cap. 8, pp. 409-444. 900p.

MIRANDA, H.A.S.; ZENEBON, O.; PENTEADO, M.V.C. Amostragem e Preparação de Amostras para Análise de Alimentos. In: ALMEIDA-MURADIAN; L.B.; PENTEADO, M.V.C. **Vigilância Sanitária: Tópicos sobre Legislação e Análise de Alimentos**. Rio de Janeiro: Gen/Guanabara Koogan, 2007, cap. 3, p. 20-46. 203p.

MIR-MARQUÉS, A.; GARRIGUES, S.; CERVERA, M.L.; GUARDIA, M. Direct determination of minerals in human diet by infrared spectroscopy and X-ray fluorescence. **Microchemical Journal**, v.117, p. 156-163, 2014.

MORAES, D.P.; BIZZI, C.A.; NÓBREGA, J.A.; FLORES, E.M.M.; NOGUEIRA, A.R.A.; BARIN, J.S.; MESKO, M.F. Preparo de amostras assistido por radiação micro-ondas. In: KRUG, F.J.; ROCHA, F.R.P. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. São Paulo: EditSBQ – Sociedade Brasileira de Química, 2016, cap. 10, p. 313-383.572p.

MORAES, L.M.B. **Utilização de duas variantes da fluorescência de raios x (EDXRF e TXRF) na determinação de chumbo em águas e sedimentos**. Dissertação de Mestrado (Ciências). 97p. 2004. Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

NASCIMENTO FILHO, V.F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF)**. Publicação do Departamento de Física e Meteorologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), Piracicaba, 1999. Disponível em: <apostilas.cena.usp.br/Virgilio/cen-5723/EDXRF_TXRF.doc>. Acesso em 15/04/2016.

NASCIMENTO, B.L.M.; SILVA, L.D.; OLIVEIRA, J.D. Quantificação de Ferro e Cobre em Olerícolas oriundas de sistema orgânico e convencional. **ACSA – Agropecuária Científica no Semi-Árido**, v.8, n.4, p 49-54, 2012.

NASTARI, P.M. Produção sustentável: A importância do setor sucroenergético no Brasil. **Revista Agroanalysis**, v. 32, n. 3, p. 16-17, mar 2012. Disponível em: <<http://bibliotecadigital.fgv.br/ojs/index.php/agroanalysis/article/view/24754/23524>>. Acesso em 05/09/2016.

NATALINO, R. **Caracterização de açúcar mascavo aplicando análise das componentes principais a dados espectrofotométricos**. 2006. 52p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 2006.

NOGUEIRA, A.R.A. **Preparo de Amostras**. In: VIII Encontro nacional sobre métodos de laboratórios da EMBRAPA, 2003, Jaguariúna. Publicação eletrônica (2003). Disponível em: <www.cnpqa.embrapa.br/met/images/arquivos/08MET/Palestras/preparoamostras.pdf>. Acesso em 25/08/2016. Mini-curso.

NOMURA, C.S.; SANTOS JUNIOR, D.; NUNES, L.C.; GUERRA, M.B.B.; CARVALHO, G.G.A.; OLIVEIRA, P.V.; KRUG, F.J. Análise direta de sólidos e suspensões. In: KRUG, F.J.; ROCHA, F.R.P. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. São Paulo: EditSBQ – Sociedade Brasileira de Química, 2016, cap. 5, p. 137-196.572p.

OLIVEIRA, D.T.; ESQUIAVETO, M.M.M.; SILVA JÚNIOR. Impacto dos itens da especificação do açúcar na indústria alimentícia. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27(supl.), p. 99-102, ago. 2007.

PARAZZI, C.; JESUS, D.A.; LOPES, J.J.C.; VALESCHI, O.A. Análises microbiológicas do açúcar mascavo. **Bioscience Journal**, Uberlândia, v. 25, n 3, p. 32-40, 2009.

PASQUINI, C.; CORTEZ, J.; SILVA, L.M.C.; GONZAGA, F.B. Laser Induced Breakdown Spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n.3, p. 463-512, 2007.

PAYNE, J.H. **Operações unitárias na produção de açúcar de cana**. Edição traduzida por Florenal Zarpelon. 1ªed. São Paulo: Livraria Nobel S.A./STAB, 1989, Reimpressão em 2007, 245p.

PECEGE. **Custos de produção de cana-de-açúcar, açúcar e etanol no Brasil: Fechamento da safra 2012/2013**. Piracicaba: Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, PROGRAMA DE EDUCAÇÃO CONTINUADA EM ECONOMIA E GESTÃO DE EMPRESAS/ DEPARTAMENTO DE ECONOMIA, ADMINISTRAÇÃO E SOCIOLOGIA. 2013. 67p. Relatório apresentado à Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA).

PECEGE. **Custos de produção de cana-de-açúcar, açúcar e etanol no Brasil: Fechamento da safra 2014/2015 e acompanhamento 2015/2016**. Piracicaba: Universidade de São Paulo (Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, PROGRAMA DE EDUCAÇÃO CONTINUADA EM ECONOMIA E GESTÃO DE EMPRESAS/ DEPARTAMENTO DE ECONOMIA, ADMINISTRAÇÃO E SOCIOLOGIA. 2015. 80p. Relatório apresentado à Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA).

PERUCHI, L.C.; NUNES, L.C.; CARVALHO, G.G.A.; GUERRA, M.B.B.; ALMEIDA, E.; RUFINI, I.O.; SANTOS JR, D.; KRUG, F.J. Determination of inorganic nutrients in wheat flour by laser-induced breakdown spectroscopy and energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 100, p. 129-136, 2014.

PIMENTEL, M.F.; BARROS NETO, B. Calibração: uma revisão para químicos analíticos. **Química Nova**, v. 19, n 3, p. 268-277, 1996.

PIMENTEL, C. A planta e a água. In: **A relação da planta com a água**. Seropédica: Edur, 2004, cap 2, pp. 48-63. 191p.

PINTRO, P.T.M. Descrição do processo de produção açúcar mascavo, melado e rapadura. Publicação eletrônica do Departamento de Agronomia da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Disponível em: <http://www.dag.uem.br/professores/p_t_m_pintro/material/3b/acucar.pdf>. Acesso em 25/05/2016.

PLANETA ORGÂNICO. **Certificadora IBD**. Publicação Eletrônica (2016). Disponível em: <<http://planetaorganico.com.br/site/index.php/certificadora-ibd/>>. Acesso em 30/08/2016.

PORTAL DOS ORGÂNICOS. **Selo orgânico**. Publicação eletrônica. Disponível em: <http://www.portalorganico.com.br/sub/40/selo_organico>. Acesso em 03/08/2016.

REIN, P. **Cane Sugar Engineering**. 1ªed. Berlin: Bartens, 2007. 768p.

ROSSETO, R. O sistema de cultivo orgânico. **Visão Agrícola**, n 1, p. 86-7, 2004.

ROUSSEL, A.M.; HININGER-FAVIER, I. Éléments-trace essentiels en nutrition humaine: chrome, sélénium, zinc et fer. **EMC (Elsevier Masson SAS, Paris) Endocrinologie-Nutrition**, 10-359-B-10, 1-16, 2009.

SANSEVERINO, A.M. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 660-667, 2002.

SANTOS JÚNIOR, D.; BARBOSA, F.; TOMAZELLI, A.C.; KRUG, F.J.; NÓBREGA, J.A.; ARRUDA, M.A.Z. Determination of Cd and Pb in food slurries by GFAAS using cryogenic grinding for sample preparation. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v 373, p. 183-189, 2002.

SANTOS JÚNIOR, D.; KRUG, F.J.; NÓBREGA, J.A.; TOMAZELLI, A.C. Moagem criogênica para o preparo de amostras em técnicas analíticas. **Analytica** (São Paulo), v. 3, p. 40-44, 2003.

SANTOS JÚNIOR, D.; TARELHO, L.V.G.; KRUG, F.J.; MILOR, D.M.B.P.; MARTIN NETO, L.; VIEIRA JUNIOR, N.D.V. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (LIBS) – Fundamentos, Aplicações, Perspectivas. **Revista Analytica**, n. 24, p. 72-81, 2006.

SHACKLEY, M.S. **An introduction to X-Ray fluorescence (XRF) analysis in archaeology**. In: SHACKLEY, M. S. (ED), X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology, Springer+Business Media, LLC, p. 07-46. 2011.

SILVA, R.M.C.; NASCIMENTO FILHO, V.F.; APPOLONI, C.R. Fluorescência de Raios X por dispersão em energia. **Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Estadual de Londrina**, v. 8, n.1, março/2004, 19p.

SINGH, K.K.; GOSWAMI, T.K. Design of a cryogenic grinding system for spices. **Journal of Food Engineering**, v. 39, n. 4, p. 359-368, 1999.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, A.T. **Principles of Instrumental Analysis**. Tradução de GÓMEZ, M.C.M.; RUIZ, B.L.; GÜÉMEZ, G.G.; BARBA, A.I.O. para o espanhol. 5ª Edição. Madrid: Mcgraw-Hill/Interamericana de España, 2001, 1024p.

SOUSA, R.A.; BORGES NETO, W.; POPPI, R.J.; BACCAN, N.; CADORE, S. Classificação de água de coco processada e natural por meio de HCA, PCA, e teores de íons metálicos determinados por ICP OES. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 654-656, 2006.

STUPIELLO, J.P.A **Cana-de-açúcar como matéria-prima**. In: PARANHOS, S.B. Cana-de-açúcar: cultivo e utilização. Campinas: Fundação Cargill, v. 2, 1987. p. 761-804.

TAIZ, L.; ZEIGER, E.; BRISKIN, D.; BLOOM, A. Nutrição Mineral. In: TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal**. 5ª edição. Porto Alegre: Artmed, 2013, Cap. 5, pp. 107-130. 918p.

TEIXEIRA, D.G.; CIRIBELI, J.P. A OFERTA DE PRODUTOS ORGÂNICOS: uma análise de sua aceitação no mercado. **Caderno Científico Fagoc de Graduação e Pós-Graduação**, v 1, n 1, p. 57-66, 2016.

TFOUNI, S.A.V. **Estudo do efeito do processamento na contaminação de cana-de-açúcar e derivados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. 2005. 102p. Tese (Doutorado em Ciências dos Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

UNICA – UNIÃO DA INDÚSTRIA DA CANA DE AÇÚCAR. Açúcar, uma preferência nacional. Publicação Eletrônica de 30/09/2014. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/noticia/95853649203119433/acucar-por-cento2C-umapreferencia-nacional/>>. Acesso em 30/06/2016.

VASCONCELOS, J.N. Ethanol Fermentation. In: SANTOS, F.; BORÉM, A.; CALDAS, C. **Sugarcane: Bioenergy, Sugar and Ethanol – Technology and Prospects**. Brasília: MAPA/ACS: UFV/DEA, 2012. Cap. 15, pp 387-422. 568p.

VAZ JUNIOR, S. **Análise Química Instrumental e sua Aplicação em Controle de Qualidade de Biocombustíveis**. Circular Técnica da Embrapa, 2010. Documento em versão eletrônica disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/872917/1/CIT03.pdf>>. Acesso em 01/02/2016.

VIAN, C.E.F. **Mercado Interno**. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_112_22122006154842.html>. Acesso em: 08/08/2016.

WHITMIRE, S.J. Água, eletrólitos e equilíbrio ácido-base. In: Mahan, L.K.; ESCOTT-STUMP, S.; RAYMOND, J.L. **Krause – alimentos nutrição e dietoterapia**. 10ª edição. São Paulo: Editora Roca, 2002, cap. 6, pp. 146 a 156. 1157p.

WILCZEK; M.; BERTLING, J.; HINTEMANN, D. Optimised technologies for cryogenic grinding. **International Journal of Mineral Processing**, v. 74, supp. 10, p. 425-434, 2004.

YÜCEL, Y.; SULTANOĞLU, P. Characterization of Hatay honeys according to their multielement analysis using ICP-OES combined with chemometrics. **Food Chemistry**, v. 140, n. 1-2, p. 231-237, 2013.

2 DISTRIBUIÇÃO DO AÇÚCAR NO VAREJO BRASILEIRO

Resumo

A sacarose é o tipo de açúcar com maior consumo no mundo. A produção brasileira de açúcar é proveniente exclusivamente da cana-de-açúcar e 30% do açúcar produzido no país permanece no mercado interno. As informações disponíveis sobre a qualidade e os aspectos de mercado interno de açúcar são escassas. Com o objetivo de identificar as características do mercado interno de açúcar foi avaliada a distribuição de sua produção no país, destacando as características do mercado para os tipos de açúcar refinado, cristal, mascavo e demerara. Para isto foi realizada uma pesquisa estruturada em 2 fases: pesquisa virtual e coleta de amostras. A primeira fase serviu como base para que fosse possível coletar amostras de açúcar de diferentes regiões do país. A maior parte do açúcar brasileiro consumido no mercado interno concentra-se no Estado de São Paulo, enquanto que a região de Expansão, nos Estados da região Centro-Oeste, principalmente Mato Grosso, é a que mais apresenta estratégias de diversificação do produto, como a certificação.

Palavras-chave: Mercado interno; Certificação; Consumo de açúcar

Abstract

Sucrose is the type of sugar more consumed in the world. Brazilian sugar production is restricted to sugarcane and 30% of the sugar produced in the country remains in the domestic market. The information available concerning to the quality of the domestic market of sugar is scarce. In order to identify the characteristics of the domestic sugar market, it was assessed the distribution of sugar production in the country highlighting the characteristics of the market for the types of sugar: refined, crystal, brown and demerara. To this, a structured search was carried out in two stages: virtual research and sampling. The first phase was the basis for sampling of sugar from different regions of the country. The most part of Brazilian sugar consumed in the domestic market is concentrated in Sao Paulo State, while the Expansion Region (composed by the States of Center-West region, mainly Mato Grosso) is the one that more presents diversification strategies in the product, like the certification.

Keywords: Domestic market; Certification; Consumption

2.1 Introdução

Os açúcares são carboidratos que podem ser classificados em função de sua estrutura química em: monossacarídeos (compostos por apenas uma molécula de açúcar), oligossacarídeos (compostos por ligações glicosídicas de até 20 unidades de monossacarídeos) e polissacarídeos (compostos por mais que 20 unidades de monossacarídeos) (BEMILLER; HUBER, 2010). No singular, o termo açúcar refere-se somente à sacarose, em função deste ser o tipo de açúcar com maior consumo em todo o mundo (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, 2006; UNIÃO EUROPEIA, 2012). A sacarose é um dissacarídeo composto por ligação glicosídica entre uma molécula de glicose e outra de frutose (BEMILLER; HUBER, 2010).

Estima-se que apenas 30% do açúcar produzido no Brasil é destinado ao mercado interno (PECEGE, 2015). Destes, cerca de 70% corresponde ao tipo cristal branco, o que justifica os dados de consumo de açúcar in natura per capita/ano no país, sendo pouco mais

de 8 kg para açúcar do tipo cristal, cerca de 3 kg para açúcar refinado e cerca de 0,14 kg para o tipo demerara (BRASIL, 2011; BRASIL, 2016; PECEGE, 2015).

As diferenças em relação ao produto comercializado no varejo e como *commodity* (açúcar do tipo VHP, *Very High Polarization*) se baseiam na padronização do produto, o que traz consequências sobre o preço do produto. O açúcar do tipo exportação é comercializado por contratos que visam garantir o preço, assim como as características do produto (SILVA; CRUZ, 2016). O preço dos contratos de açúcar no mercado futuro da bolsa de Nova Iorque foi (em média) de US\$ 450/tonelada (Tabela 2.1) (INO, 2016; THE ICE FUTURES, 2016; 4-TRADERS, 2016).

Tabela 2.1 – Preço dos contratos de açúcar comercializado nas Bolsas de Nova Iorque.

Bolsa de Nova Iorque	<u>maio/2016</u>	US\$ 453,30/tonelada
	<u>julho/2016</u>	US\$ 448,40/tonelada
	<u>outubro/2016</u>	US\$ 447,50/tonelada
	<u>dezembro/2016</u>	US\$ 447,20/tonelada

Fonte. Elaborado pela autora a partir de INO, 2016; THE ICE FUTURES, 2016; 4-TRADERS, 2016

O preço do açúcar branco (tipos cristal e refinado) é superior ao do tipo VHP, em função do valor agregado aos processos industriais para sua purificação. Neste sentido, o preço de 1 kg de açúcar cristal no varejo brasileiro atinge R\$ 1,83, enquanto o quilo do refinado amorfo atinge R\$ 2,20 (CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA, 2016²³). Os preços para os açúcares do tipo mascavo e demerara não se encontram registrados em bancos de dados. Sabe-se que o custo operacional para a produção dos açúcares demerara e mascavo é similar aos do tipo branco, porém o preço no varejo destes açúcares chega a ser até cinco vezes superior ao refinado amorfo. Isto acontece, principalmente, devido à inserção deste produto no pilar de “saudabilidade” e sustentabilidade socioambiental, características do neoconsumidor brasileiro (COSTA et al., 2006; FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2010; NASCIMENTO et al., 2012; TOMASETTO et al., 2009).

A certificação é um reflexo às características deste novo consumidor e desponta como um importante fator de diferenciação de mercado. A certificação tem por finalidade garantir que processos, produtos e serviços sejam executados atendendo normas e especificações técnicas predefinidas (AZEVEDO; 2000; FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2010; SPERS, 2000). A certificação envolve normas e

²³ Série de preços para o período Janeiro-Abril de 2016. Fonte. <<http://cepea.esalq.usp.br/acucar/?>>. Acesso em 24/04/2016.

definições das esferas do poder público, do setor privado, além de órgãos nacionais ou internacionais certificadores para monitorar o processo. A avaliação para obtenção da certificação ou dos selos de qualidade é realizada por uma empresa independente combinando a análise e ensaios de amostras (quando aplicável), além da análise dos documentos e controle do processo produtivo (ABNT, 2014; BRASIL, 2012; NASCIMENTO et al., 2012).

O crescente interesse nas certificações é baseado no avanço das questões sociais e ambientais, sobretudo no debate e cobrança por parte de mercados consumidores exigentes a respeito destas questões, como é o caso, principalmente, dos Estados Unidos, União Europeia e Japão (PECEGE, 2015). Além disso, é possível destacar que a certificação pode atuar como um primeiro e importante passo para a otimização de processos industriais, podendo melhorar a relação entre produtores e consumidores, complementando atributos já assegurados na Legislação ou reforçando-os; e como garantia de mercado para os produtores com melhor aproveitamento da relação custo-preço do produto (AZEVEDO, 2000; PECEGE, 2015; SPERS, 2000).

O objetivo deste capítulo foi avaliar a distribuição da produção de açúcar no país para identificar as características mercadológicas de cada região.

2.2 Material e Métodos

Esta etapa do trabalho foi realizada no Laboratório de Biotecnologia de Alimentos e Bebidas (Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição, ESALQ/USP).

2.2.1 Amostras de açúcar

As amostras comerciais de açúcar dos tipos cristal, refinado, demerara e mascavo foram obtidas em estabelecimentos comerciais (supermercados, grandes redes de varejo, lojas de produtos naturais e lojas de produtos artesanais) em diferentes Estados brasileiros, e por meio de doações por usinas e empresas do varejo. A coleta em diferentes pontos do país ocorreu para garantir a representatividade do mercado de açúcar brasileiro no varejo, para cada tipo de açúcar foram coletadas entre 20 a 30 amostras.

2.2.2 Coleta das amostras

A estratégia para a coleta das amostras se baseou em uma pesquisa virtual realizada em três fases. A primeira fase (fevereiro/2015) constou em consultas ao banco de dados da UNICA (UNIÃO DA INDÚSTRIA DA CANA-DE-AÇÚCAR), UDOP (UNIÃO DOS PRODUTORES DE BIOENERGIA) e NOVACANA, com o objetivo de verificar as regiões produtoras de cada tipo de açúcar, obter informações sobre as usinas e solicitar contribuição das empresas produtoras, por meio de amostras comerciais.

A segunda fase ocorreu teve por objetivo a triagem dos dados de interesse (Figura 2.1) a fim de encaminhar as solicitações de contribuição na pesquisa (Anexo 1).

Nome da Usina	Estado	Número de Unidades	Cidades ¹	Tipo de açúcar produzido

Legenda. ¹ Representa as cidades em que estão localizadas as unidades das empresas

Figura 2.1 - Identificação de usinas no Brasil

Fonte: Elaborado pela autora.

A terceira fase da pesquisa (março/2015) consistiu na busca por informações de marcas comerciais de açúcares, de supermercados, lojas virtuais e de produtos alimentícios. Essa pesquisa foi realizada nos sites das empresas, por meio do buscador online Google. Às empresas, que possuíam marca própria, foram encaminhadas solicitações de contribuição para a pesquisa (Anexo 1).

2.2.3 Organização dos dados das amostras coletadas

Os dados das amostras coletadas foram organizados em um banco de dados (Anexo 2) com o objetivo de identificar e obter informações adicionais importantes (e. g. validade e local de fabricação). As amostras foram catalogadas e codificadas aleatoriamente, de acordo com o tipo: C para cristal, R para refinado, D para demerara, M para mascavo. Cada letra foi seguida de um número sorteado, cujo valor máximo correspondia ao total de amostras para cada tipo. A codificação foi feita para respeitar o acordo de não divulgar o nome das empresas que contribuíram para esta pesquisa.

2.2.4 Análises estatísticas

A análise estatística descritiva das amostras foi realizada no *software* livre R, versão R-3.3.1 para Windows, com o pacote *ggplot2* (R CORE TEAM, 2016; WHICKHAM, 2009).

2.3 Resultados e Discussão

As amostras de açúcar cristal, refinado, demerara e mascavo adquiridas para este estudo (Figura 2.2) foram provenientes de açúcares produzidos nas regiões Nordeste, Sudeste, Centro-Oeste e Sul do Brasil. No total 87 amostras de açúcar (de 1 kg para cada tipo) de diferentes marcas e usinas foram obtidas, originárias de 12 estados brasileiros. Pode-se perceber uma distribuição homogênea das amostras de açúcar em estudo, conforme planejamento na fase de coleta (Figura 2.2).

Figura 2.2 - Distribuição percentual das amostras de açúcar demerara, refinado, cristal e mascavo coletadas.

Fonte: Elaborado no *software* livre R.

Das amostras coletadas, apenas 13,8% corresponde ao açúcar do tipo demerara, devido ao fato de haver poucas marcas comerciais para o produto e de não haver interesse em repetir muitas vezes as mesmas marcas. Esta estratégia foi adotada para evitar resultados tendenciosos.

Além disso, alguns açúcares do tipo demerara localizados por meio da pesquisa virtual não possuíam qualquer informação sobre sua procedência (marca, origem, informações gerais sobre o produto, empresa produtora, centro distribuidor etc.). Estes produtos são comercializados a granel mediante negociação entre o representante comercial e o comprador. Em função destas características contrariarem as normas de coleta de amostras (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION, 2004; LABORATÓRIO CENTRAL DO ESTADO DO PARANÁ 2014), tais amostras não foram solicitadas para utilização neste trabalho.

Ao todo foram relacionadas 230 empresas envolvidas com o setor, das quais: 215 eram usinas e 15 grupos de empresas varejistas e de lojas virtuais de produtos naturais que comercializam açúcar mascavo e demerara. Como a maior parte das usinas listadas produz açúcar do tipo VHP (*Very High Polarization*), destinado à exportação, elas foram excluídas, resultando um total de 50 usinas e empresas que produziam ou comercializavam açúcar branco (cristal e refinado) no mercado do varejo. A pesquisa permitiu constatar que os sistemas de bancos de dados online não contemplavam dados a respeito do tipo demerara e mascavo.

A produção do açúcar tipo demerara está distribuída entre grandes grupos de usinas e entre pequenas e médias empresas no Brasil, o que dificulta a catalogação pelas associações consultadas, devido à necessidade das empresas catalogadas deverem,

obrigatoriamente, se associar a tais associações²⁴. Apesar de grandes grupos continuarem na operação deste produto (tais empresas foram localizadas na pesquisa online), muitas unidades produtoras migraram para o comércio de exportação. Isto ocorreu em função da similaridade do açúcar demerara com o VHP e a possibilidade de maiores ganhos financeiros devido à produção em maior escala.

Com relação ao tipo mascavo, a principal explicação para a falta de informações é o fato de ser característico da agroindústria familiar e de não haver um órgão nacional que atue na mensuração e cadastramento dos dados de produção econômica destes produtores (Informação Pessoal²⁵).

Neste sentido, uma etapa adicional da pesquisa virtual foi incluída para identificar associações de produtores da agroindústria familiar para ambos os tipos de açúcares supracitados. Consultas em sites de associações estaduais e de cooperativas de produtores agroindustriais permitiram identificar 10 produtores. A dificuldade em localizar os produtores se deve ao fato da maior parte dos produtos destas associações e cooperativas divulgarem a marca coletiva (da associação/cooperativa), em detrimento do indivíduo (produtor).

Ao todo, foram encaminhadas 60 solicitações de auxílio à pesquisa para usinas, empresas distribuidoras e empresas varejistas. Do total de amostras, 30 foram provenientes de 10 grupos empresariais (usinas, produtores agroindustriais e lojas varejistas) das regiões Centro Oeste, Nordeste, Sudeste e Sul do país. Não houve resposta ao contato realizado com empresas distribuidoras.

A origem da produção da maior parte das amostras coletadas é o Estado de São Paulo (Figura 2.3), o que está diretamente relacionado ao fato deste Estado ser o maior produtor de açúcar do país, tanto para a finalidade exportação quanto para a do mercado interno (KIST et al., 2015; BRASIL, 2016). Este fato também se confirma por meio da observação da Figura 1.4 (consultar Capítulo 1).

²⁴ Informação pessoal obtida junto à Associação de Produtores de Alcool e Açúcar do Estado do Paraná (ALCOPAR) feito por e-mail em 22/04/2015 e 23/04/2015.

²⁵ Informação pessoal obtida junto à Associação de Produtores de Alcool e Açúcar do Estado do Paraná (ALCOPAR) feito por e-mail em 24/04/2015 e 26/04/2015.

Figura 2.3 - Distribuição da procedência das amostras de açúcar coletadas por estado brasileiro

Fonte: Elaborado no *software* livre R.

A pesquisa permitiu observar a tendência de descentralização da produção de cana-de-açúcar e de açúcar das regiões tradicionais: São Paulo e Nordeste açucareiro (Pernambuco e Alagoas). Um novo cenário de produção de açúcar está sendo configurado, com destaque para os Estados da região Centro-Oeste (região de Expansão), em especial o Estado de Mato Grosso (consultar Figura 1.5 no capítulo 1).

Apesar desta mudança no cenário produtor, percebe-se que o modelo de centralização de polos produtores em cada Estado ainda prevalece e o produto é distribuído para as outras regiões do mesmo Estado ou mesmo para Estados vizinhos, como é o caso, por exemplo, do Estado de Sergipe. Não foram identificados usinas ou produtores catalogados neste Estado, entretanto, o açúcar coletado neste Estado era proveniente de Alagoas²⁶.

A distribuição do açúcar no varejo nacional é executada utilizando logística muito simples ao comparar com o complexo cenário da cadeia agroindustrial do açúcar para exportação, que envolve o escoamento do produto mantido em grandes armazéns por diferentes modais de transporte (OLIVEIRA; CAIXETA FILHO, 2007; PECEGE, 2015). O açúcar *commodity* (açúcar bruto) possui maior registro de informações acerca dos dados de produção e estoque, por exemplo, o que é fundamental para a logística (consulte o Anexo 3) (KIST et al., 2015; PECEGE, 2015).

No varejo, a distribuição do produto ocorre por meio do transporte rodoviário entre o centro produtor ou armazenador até os canais de varejo (supermercados, lojas especializadas, empórios, lojas virtuais etc.) que disponibilizam o produto ao consumidor final (PECEGE, 2015). Além disso, para o caso do açúcar mascavo há uma nova forma de

²⁶ Informação pessoal obtida junto às usinas que contribuíram com este trabalho feito. O contato foi feito por e-mail no período de 10/03/2015 e 20/04/2015.

distribuição ao consumidor, que utiliza o comércio de feiras de produtores. As feiras são importantes iniciativas para que pequenas agroindústrias e cooperativas de produtores familiares disponibilizem o seu produto no mercado a um preço justo (ASSOCIAÇÃO DE AGRICULTURA ORGÂNICA, 2013; FEIRA DA AGRICULTURA FAMILIAR, 2015; NASCIMENTO et al., 2012).

Um ponto importante observado é a concentração de poucas unidades produtoras de açúcar cristal e refinado no cenário brasileiro de produção. No caso do açúcar demerara, metade das amostras se concentrava em seis grandes grupos de usinas (Figura 2.4). Embora haja a iniciativa de expansão das fronteiras açucareiras, este processo é executado por grupos já consolidados nas regiões açucareiras tradicionais.

Figura 2.4 - Distribuição das amostras de açúcar por unidade produtora. U representa unidade produtora e N.C. Não consta o nome da unidade produtora, constando apenas o centro distribuidor

Fonte: Elaborado no *software* livre R.

O açúcar mascavo aparece como uma exceção neste cenário, pois sua produção está mais disseminada pelo país, o que explica a observação experimental de que as amostras são comercializadas mais próximas à sua região produtora. À exceção de 3 marcas de açúcar mascavo de grandes empresas do setor alimentício, este produto não alcança ampla distribuição nacional. Este produto é proveniente de pequenas agroindústrias (em sua maioria de origem familiar) e não de grandes grupos comerciais (Figura 2.4), como no caso dos açúcares branco e algumas amostras do tipo demerara.

A análise dos rótulos dos açúcares coletados permitiu a obtenção de informações secundárias, como *e.g.*, receitas e modo de armazenamento do produto. Uma informação relevante foi a observação que aproximadamente 50% das amostras dos açúcares branco (cristal e refinado) e demerara apresentam selos e/ou certificações, sobretudo de caráter social e ambiental.

Os selos e certificações mais recorrentes no conjunto amostrado foram: Selo Abrinq, ISO 14001, Ecocert, IBD, Selo Ecosocial, Orgânico e *I'm Green*. Em segundo lugar, é possível observar as certificações para processos (ISO 9001 e ISO 22000) e leis dietéticas (*Kosher* e *Hala*). Além de apresentar as certificações e os selos no rótulo de seus produtos, outras estratégias adotadas pelas empresas, produtores e usinas são:

1. Disponibilização de receitas adequadas ao tipo de açúcar no rótulo e no site institucional. Uma das empresas direcionava aos consumidores canais de distribuição de catálogo de receitas grátis, que poderia ser entregue na residência do consumidor por meio de postagem ou baixado via Internet pelo próprio consumidor;
2. Incentivo e orientações sobre reciclagem ao consumidor;
3. Informação para o consumidor quanto a aspectos como: o tipo de plástico utilizado na embalagem, o ano safra que o açúcar foi produzido, informações sobre alimentação saudável. Em muitos produtos foi possível observar a disponibilização de ferramenta de rastreabilidade, como o *QRCode* (demanda crescente dos consumidores brasileiros);
4. Estreitamento da relação com o consumidor, ao disponibilizar SAC (Serviço de Atendimento ao Consumidor), canais de contato com o consumidor mediante site institucional, redes sociais e de informações sobre a produção do açúcar em questão e o que o distingue dos demais tipos;
5. Informações de como conservar o produto, inclusive, apresentando e ensinando técnicas de congelamento do produto;
6. Cerca de 10 marcas das amostras em estudo disponibilizaram toda a informação constante no rótulo em inglês e/ou espanhol, considerando a aproximação com o consumidor estrangeiro.

Os resultados observados neste estudo são compatíveis com os registrados pelo PECEGE (2015), apresentando mesmo padrão de distribuição e perfil para as certificações. Assim como reportado pelo PECEGE (2015), a região de Expansão é a que mais concentra as certificações para processos, enquanto as regiões tradicionais (São Paulo e Nordeste) concentram as de caráter ambiental e social (Figura 2.5). Destaca-se que a maior parte das amostras certificadas possuíam apenas um tipo de certificação ou selo, assim como no caso do PECEGE (2015). As empresas com mais de uma certificação concentravam-se na região de Expansão e no Estado de São Paulo.

Figura 2.5 - Certificações e selos para açúcares cristal, refinado, demerara e mascavo distribuídos no comércio varejista nacional

Fonte: Elaborado no *software* livre R.

Destaca-se que o processo de certificação é meticuloso e despende tempo e recursos financeiros (PECEGE, 2015) o que pode justificar o fato da maior parte das amostras de açúcar mascavo não apresentar certificação ou selos, uma vez que estas são originárias da agricultura familiar. As amostras de açúcar mascavo certificadas pertenciam a marcas de grandes empresas do segmento alimentício, que compram o produto de diferentes produtores credenciados e qualificados por estas.

Apenas uma amostra proveniente de cooperativa de agricultura familiar do Estado do Rio de Janeiro apresenta certificações, o que foi custeado pela Cooperativa, de acordo com informações do produtor. Apesar disto, o açúcar mascavo não perde diferencial de mercado, já que se encontra inserido no escopo da tendência “saudeabilidade e bem-estar” em função da sua composição com preservação dos nutrientes da cana-de-açúcar, principalmente as vitaminas e seus minerais (FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2010).

2.4 Conclusão

A maior parte do açúcar branco produzido no Brasil é originária das regiões tradicionais de cultivo da cultura (São Paulo, majoritariamente, e Nordeste açucareiro). Apesar da descentralização crescente das áreas produtoras no país, observa-se que este processo é conduzido pelas empresas tradicionais do setor, o que faz com que poucas usinas produzam uma grande variedade de marcas de açúcar, com padrões e especificações diferentes. O cenário para o açúcar mascavo é bem peculiar, uma vez que a produção encontra-se disseminada em todo o país em pequenas agroindústrias familiares.

Pelo lado varejista, esta característica limita a ampla comercialização do produto no território nacional, porém, apresenta como vantagens o atendimento às demandas de nichos específicos, como consumidores de produtos orgânicos, biodinâmicos, veganos etc. Os produtores de açúcar, sobretudo da região de Expansão, estão adotando a estratégia de certificação para diversificação do produto, para atender à demanda de mercado consumidor mais exigente. Além disso, a obtenção de uma certificação representa para as usinas um importante meio para regulação de parâmetros operacionais dos seus processos industriais. A certificação pode ser um importante diferencial de mercado para o açúcar de mesa brasileiro, principalmente, pensando no mercado exportador. Neste sentido, observa-se o movimento das grandes marcas pela adoção de certificações de processos, ambientais e para o atendimento às leis dietéticas.

Referências

4-TRADERS. **London Sugar**. Publicação eletrônica (2016). Disponível em: <<http://www.4-traders.com/LONDON-SUGAR-16175/>>. Acesso em 20/04/2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT. **O que é certificação e como obtê-la?** Publicação eletrônica, 2014. Disponível em: <<http://www.abnt.org.br/certificacao/o-que-e>>. Acesso em 24/02/2016.

ASSOCIAÇÃO DE AGRICULTURA ORGÂNICA. **REGULAMENTO INTERNO DA FEIRA DO PRODUTOR ORGÂNICO**. Versão 4, ano 2013. Disponível em: <<http://aao.org.br/aao/pdfs/regulamento-interno-da-feira-do-produtor-organico.pdf>>. Acesso em 20/02/2015.

AZEVEDO, P.F. Concorrência no Agribusiness. In: ZYLBERSZTAJN, D.; NEVES, M.F. (org). **Economia & Gestão dos negócios agroalimentares**. 1ª ed. São Paulo: Pioneira, 2000. Cap. 4, p. 61-80.

BEMILLER, J.N.; HUBER, K.C. Carboidratos. In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K.L.; FENNEMA, O.R. (org). **Química de Alimentos de Fennema**. 4ªed. Porto Alegre: Artmed, 2010. Cap.3, p. 76-129.

BRASIL. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Pesquisa de Orçamentos Familiares (POF) 2008/2009**. Publicação eletrônica (2011). Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pof/2008_2009_analise_consumo/pofanalise_2008_2009.pdf>. Acesso em 20/04/2016.

BRASIL. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA (INMETRO). **Certificação**. Publicação eletrônica (2012). Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/qualidade/certificacao.asp>>. Acesso em 20/04/2016.

BRASIL. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**, v. 2 - Safra 2015/16, n. 4 - Quarto levantamento, Brasília, p. 1-76, abril 2016.

CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA (CEPEA). **Açúcar**. Publicação eletrônica (2016). Disponível em: <<http://cepea.esalq.usp.br/acucar/>>. Acesso em 21/04/2016.

COSTA, J.A.B.; CRESPO, H.J.S.; PONCIANO, N.J.; SOUZA, P.M. Produção de açúcar mascavo em micro agroindústria: uma alternativa viável para os pequenos produtores de cana da região norte fluminense. In: **XLIV CONGRESSO DA SOBER**, 2006, Fortaleza. Publicação eletrônica. Disponível em: <<http://www.sober.org.br/palestra/5/1054>>. Acesso em 28/03/2016.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. FIESP. **Brasil Food Trends 2020**. Documento em versão eletrônica. Disponível em: <http://www.brazilfoodtrends.com.br/Brasil_Food_Trends/index.html>. Acesso em 24/02/2016.

FEIRA DA AGRICULTURA FAMILIAR. AGRIFAM. Publicação eletrônica, 2015. Disponível em: <http://agrifam.com.br/site/?page_id=11>. Acesso em 24/02/2016.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION (FAO). **Methods of sampling and analysis**. Section 5. Documento em versão eletrônica. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/012/i1379e/i1379e05.pdf>>. Acesso em 14/06/2016.

INO SUGAR #11 WORLD (nybot:sb). Publicação eletrônica (2016). Disponível em: <http://quotes.ino.com/exchanges/contracts.html?r=nybot_sb>. Acesso em 23/04/2016.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). **Compendium of Chemical Terminology/Gold Book (2006)**. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf>>. Acesso em 20/04/2016.

KIST, B.B.; SANTOS, C.E.; CARVALHO, C.; MENDES, L. **Brazilian Sugarcane Yearbook 2015**. Santa Cruz do Sul: Gazeta, 2015. 68p.

LABORATÓRIO CENTRAL DO ESTADO DO PARANÁ (LACEN). **Manual de coleta e envio de amostras de Vigilância Sanitária Manual 1.40.001 - Revisão 00**. Curitiba, 2014. 27p. Documento em versão eletrônica. Disponível em: <http://www.lacen.saude.pr.gov.br/arquivos/File/Manuais/Manual_Envio_Coleta_Amostras_Vigilancia_Sanitaria_2014.pdf>. Acesso em: 14/06/2016.

NASCIMENTO, K.O.; MARQUES, E.C.; COSTA, S.R.R.; TAKEITI, C.Y.; BARBOSA, M.I.M.J. A importância do estímulo à certificação de produtos orgânicos. **Acta Tecnológica**, v. 7, n. 2, pp. 55 – 64, 2012.

NOVACANA. **As usinas de Açúcar e Etanol do Brasil**. Publicação eletrônica (2015). Disponível em: <<https://www.novacana.com/usinas-brasil/>>. Acesso em 03/03/2015.

OLIVEIRA, A.N.K.; CAIXETA FILHO, J.V. Potencial da logística ferroviária para exportação de açúcar em São Paulo: recomendações de localização de armazéns intermodais. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 45, n. 4, p. 823-853, 2007.

PROGRAMA DE EDUCAÇÃO CONTINUADA EM ECONOMIA E GESTÃO DE EMPRESAS (DEPARTAMENTO DE ECONOMIA, ADMINISTRAÇÃO E SOCIOLOGIA/ESALQ) – PECEGE. **Custos de produção de cana-de-açúcar, açúcar, etanol e bioeletricidade no Brasil: Fechamento da safra 2014/2015 e Acompanhamento 2015/2016**. Piracicaba: Universidade de São Paulo (Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz). 2015. 73p.

R CORE TEAM. **R: A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. 2016. Disponível em: <<https://www.R-project.org/>>. Acesso em 10/08/2016.

SILVA, A.F.S.; CRUZ, S.H. Brazilian sugar in domestic retail: The quality of sugar consumed in the state of São Paulo. **Natural Science**, Special Issue: Carbohydrates, v. 8, p. 160-169, 2016.

SPERS, E.E. Qualidade e Segurança em Alimentos. In: ZYLBERSZTAJN, D.; NEVES, M.F. (org). **Economia & Gestão dos Negócios Agroalimentares**. 1ª ed. São Paulo: Pioneira, 2000. Cap. 13, p. 283-322.

THE ICE FUTURES. **Sugar Futures**. <<https://www.theice.com/products/23/Sugar-No-11-Futures>>. Acesso em 19/04/2016.

TOMASETTO, M.Z.C.; LIMA, J.F.; SHIKIDA, P.F.A. Desenvolvimento local e agricultura familiar: o caso da produção de açúcar mascavo em Capanema – Paraná. **INTERAÇÕES**, v. 10, n. 1, pp. 21-30, 2009.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR – UNICA. **Grupos empresariais: Associadas da UNICA**. Publicação Eletrônica (2015). Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4>>. Acesso em 24/02/2015.

UNIÃO DOS PRODUTORES DE BIOENERGIA (UDOP). **Associadas**. Publicação eletrônica (2015). Disponível em: <http://www.udop.com.br/index.php?item=associadas_relacao>. Acesso em 28/02/2015.

UNIÃO EUROPEIA. **Guidance Document for Competent Authorities for the Control of Compliance with EU Legislation (2012)**. Disponível em: <http://ec.europa.eu/food/safety/docs/labelling_nutrition-vitamins_minerals-guidance_tolerances_1212_en.pdf>. Acesso em 20/04/2016.

WICKHAM, H. **ggplot2: Elegant graphics for data analysis**. 1ª edição. New York: Springer-Verlag. 213p.

Anexos

Anexo 1: Modelo do e-mail convite para a contribuição no projeto de estudo dos açúcares brasileiros

Assunto: Auxílio em Pesquisa Científica/Universidade de São Paulo

Corpo do e-mail:

Prezado (a) sr (a), boa tarde!

Sou Anna Flavia S Silva estudante de Mestrado da Universidade de São Paulo (campus ESALQ, em Piracicaba). Trabalho com alimentos, mais especificamente com açúcar e derivados, e estou realizando uma pesquisa sobre diferentes atributos nutricionais desse produto. Estamos trabalhando com os nutrientes minerais em produtos de cana, inicialmente, e, posteriormente, a pesquisa será estendida a outros atributos nutricionais. Para tanto, precisamos de amostras de diferentes partes do país, para poder traçar as diferenças e em quais regiões o produto apresenta maior qualidade nutricional. Além disso, pretendemos trabalhar com o aspecto antropológico do consumo destes produtos.

Gostaria de saber se **a empresa XX** poderia contribuir com minha pesquisa, me enviando uma amostra (um pacotinho de 1kg) de **açúcar XXX²⁷**. Gostaria de esclarecer que, em momento algum, as marcas serão citadas. Além disso, podemos dar um feedback do seu produto, caso tenha interesse.

Estou à disposição para quaisquer esclarecimentos (via e-mail (anna.flavia.silva@usp.br ou annafssilva@gmail.com) ou celular: (19) 98171-2765), assim como minha orientadora, Dra Sandra H Cruz (shcruz@usp.br). Envio link (<http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4363003H5>) com meu currículo científico, para esclarecer dúvidas que possam surgir quanto à minha identidade.

Att

Anna Flavia de Souza Silva

Mestranda em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Sub-área: Ciência e Tecnologia da Cana-de-Açúcar

Bacharela em Ciências dos Alimentos (ESALQ/USP)

Laboratório de Biotecnologia de Alimentos e Bebidas

Membro da Comissão FICA (Fórum Interno de Ciências dos Alimentos)

Contato: 19 9 8171 2765

²⁷ O tipo de amostra solicitada foi realizado conforme a produção da empresa que foi contatada.

Anexo 2: Modelo do banco de dados carregado no sistema *GoogleDocs* para as amostras dos tipos cristal, refinado, demerara e mascavo

Amostra	Código	Nome comercial	Peso	Validade	Fabricação	Lote	Usina	Embalado/ Produzido/ Distribuído	Cidade/ Estado de origem	Cidade/ Estado de Aquisição
1										
2										
3										
4										
N										

AÇÚCAR (SEGUIDO PELO TIPO)

***Observações das amostras de AÇÚCAR (SEGUIDO PELO TIPO)

AMOSTRA 1: Código: xxxx Observações: Descrição das observações.

AMOSTRA 2: Código: xxxx Observações: Descrição das observações

AMOSTRA 3: Código: xxxx Observações: Descrição das observações

AMOSTRA 4: Código: xxxx Observações: Descrição das observações

AMOSTRA n: Código: xxxx Observações: Descrição das observações

Nota: Todos os dados das amostras e observações se encontram em backup no catálogo fotográfico das amostras.

Anexo 3: Dados relativos à exportação e estoques de açúcar que ajudam a modular a logística do açúcar *commodity*

1 – Exportação anual de açúcar brasileiro (safra 2015/2016) em toneladas²⁸. Dados atualizados até julho/2016.

Estados	2015/2016
SÃO PAULO	15.878.646
PARANÁ	2.526.316
MINAS GERAIS	2.655.681
ALAGOAS	1.135.830
MATO GROSSO DO SUL	969.895
GOIÁS	834.577
PERNAMBUCO	450.829
PARAÍBA	22.545
ESPÍRITO SANTO	2.861
SERGIPE	8.532
MATO GROSSO	13.099
RIO GRANDE DO NORTE	9.295
RIO GRANDE DO SUL	10.484
MARANHÃO	0
RIO DE JANEIRO	15
RONDÔNIA	247
ACRE	74
PARÁ	202
SANTA CATARINA	0
CENTRO-SUL	23.053.909
NORTE-NORDESTE	1.627.554
TOTAL	24.681.463

²⁸ Retirado integralmente de <<http://www.unicadata.com.br/listagem.php?idMn=43&ano=>>. Acesso em 02/08/2016.

2 – Estoques acumulados de açúcar no Brasil até junho/2016.²⁹

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO
Secretaria de Produção e Agroenergia

Estoques de Açúcar por Tipo - Safra 2016/17
Brazilian Sugar Stocks by Sort - Crop 2016/17

Resumo por UF Acumulado até: 30/06/2016										
Estoques Acumulados de Açúcar										
UF	Demerara	Cri. (0 a 180)	Cri. (181 a 300)	Ref. Amorfo	Líquido	Ref. Granul.	HTM	Orgânico	VHP	TOTAL
ES		10.619	5.164						73	15.856
GO		138.364	8.066			3.512		46.590	71.961	268.493
MG		102.171	4.136						195.253	301.560
MS		27.517	4.057						63.404	94.978
MT		42.443	1.060							43.503
PR		46.645		2.336					138.021	187.002
RJ			2.793							2.793
RS										
SP	815	833.867	39.115	4.919	14	38.495		15.100	2.416.915	3.349.240
centro-sul	815	1.201.626	64.391	7.255	14	42.007		61.690	2.885.627	4.263.425
AC										
AM		3.177								3.177
CE										
MA		16								16
PA			724							724
PI		3.276								3.276
RO										
TO										
norte		6.469	724							7.193
AL										
BA		9.226	66							9.292
PB										
PE										
RN										
SE										
nordeste		9.226	66							9.292
BRASIL	815	1.217.321	65.181	7.255	14	42.007		61.690	2.885.627	4.279.910

²⁹ Retirado integralmente de <http://www.udop.com.br/download/estatistica/acucar_producao/15jul16_estoques_acucar_quinz_por_tipos_16a17.pdf>. Acesso em 02/08/2016.

3 CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS COMERCIAIS DE AÇÚCAR TIPO CRISTAL, REFINADO, DEMERARA E MASCAVO

Resumo

As transformações no processo de produção da cana-de-açúcar estão alterando o padrão da cana-de-açúcar como matéria-prima, influenciando, principalmente, no aumento de impurezas minerais e vegetais. As impurezas minerais podem afetar os parâmetros de qualidade do açúcar. Com o objetivo de avaliar os parâmetros de qualidade de açúcares consumidos no Brasil, foram determinados pH, umidade e resíduos insolúveis de acordo com a metodologia da Copersucar (2002) e da ICUMSA (2011), com adaptações, nas amostras de açúcar dos tipos cristal, demerara, refinado e mascavo. O pH variou de 6,5 a 7,20 e de umidade de 0,04% a 2,30%. Não foram observadas diferenças nos resultados de pH e umidade quando comparados com os dados da literatura. Os resíduos insolúveis foram superiores ao descrito na literatura, o que pode ocorrer em função da alteração do padrão de colheita da cana-de-açúcar. No caso do açúcar mascavo, esta observação se relaciona também com os componentes pigmentados insolúveis naturalmente presentes na cana-de-açúcar.

Palavras-chave: Resíduos insolúveis; Umidade; pH; Parâmetros de qualidade

Abstract

The changes in sugarcane production are transforming the standard of sugarcane as a raw material. It is influencing, mainly, in the increasing of mineral and vegetable impurities. The mineral impurities can affect the parameters of sugar. The objective of this chapter is to analyze samples of crystal, demerara, refined and brown sugar produced in Brazil concerning to the attributes: pH, humidity and insoluble residues. For this, we applied Copersucar (2002) and ICUMSA (2011) methods, with adaptations. We observed that the pH varied since 6.50 to 7.20 and humidity values varied since 0.04% to 2.30%. There were no differences between the pH and humidity observed in this paper to those ones in the literature. Insoluble residues are higher than the reported in the literature, what can explained by the changes in harvest pattern. In the case of brown sugar, this observation is also related with the colorful components naturally present in sugarcane.

Keywords: Insoluble residues; Humidity. pH; Quality parameters

3.1 Introdução

O Brasil, maior produtor de açúcar do mundo, produziu na safra 2015/2016, aproximadamente, 33,5 milhões de toneladas. Para a safra 2016/2017 espera-se a produção de 37,5 milhões de toneladas, com melhores preços para comercialização do produto (BRASIL, 2016a; BRASIL, 2016b). Estima-se que 10 milhões de toneladas de açúcar sejam consumidas no mercado nacional, como açúcar de mesa e como ingrediente para a indústria alimentícia (KIST et al., 2014; REETZ et al., 2013).

A qualidade do açúcar é definida por meio de atributos de qualidade que classificam os tipos de açúcares (OLIVEIRA et al., 2007). O açúcar cristal, utilizado na indústria alimentícia ou para exportação, pode ser classificado em tipo 1; tipo 2A; tipo 2G, tipo 3; tipo

4; VHP³⁰; VVHP³¹, etc. (OLIVEIRA et al., 2007). Para esta classificação são utilizados parâmetros que qualificam os açúcares: cor ICUMSA³², umidade, cinzas e resíduos insolúveis (CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR, 2002; OLIVEIRA et al., 2007). Convém ressaltar que a qualidade da matéria-prima e da operação industrial na produção de açúcar são os fatores que afetam a qualidade final do produto e exerce impacto direto na pureza (concentração de sacarose) (JANSEN, 2009; OLIVEIRA et al., 2007; REIN, 2007).

Outro fator a se considerar é que um parâmetro de qualidade pode ser afetado por outro parâmetro, que também pode afetar a qualidade global do produto e, conseqüentemente, a sua pureza (JANSEN, 2009; SILVA; CRUZ, 2016). Ou seja, a cor do açúcar pode afetar a pureza, entretanto, a cor pode ser influenciada pela umidade (SILVA; CRUZ, 2016). O fato de não haver diferenciação objetiva quanto aos atributos de qualidade do açúcar, além da frágil estrutura de especificação do produto na Legislação, pode ser o principal fator responsável pela grande variabilidade e heterogeneidade do açúcar no mercado brasileiro (SILVA; CRUZ, 2016).

O objetivo deste capítulo é avaliar os parâmetros de qualidade: umidade, pH e resíduos insolúveis por meio de análises físico-químicas em açúcares produzidos e comercializados no Brasil, comparando os resultados obtidos à Legislação brasileira e os referenciais industriais adotados pelas usinas para o processo de classificação da qualidade.

3.2 Material e Métodos

A análise de caracterização das amostras foi realizada no Laboratório de Biotecnologia de Alimentos e Bebidas (Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição, ESALQ/USP).

3.2.1 Material

As 87 amostras de açúcar coletadas em estabelecimentos comerciais em diferentes Estados brasileiros, sendo 25 de açúcar cristal, 12 de demerara, 22 de refinado e 28 de mascavo foram preparadas e analisadas, em triplicata, para análises de umidade, pH e resíduos insolúveis.

3.2.2 Métodos

A metodologia aplicada consiste em adaptações de métodos constantes no “Manual de métodos para análise de açúcar” (CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR, 2002) e no manual de métodos para análise de açúcar elaborado pela ICUMSA (ICUMSA, 2011). As

³⁰ VHP – *Very High Polarization*.

³¹ VVHP – *Very Very High Polarization*.

³² ICUMSA - *International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis*.

adaptações foram realizadas para garantir que todas as amostras (de todos os tipos) pudessem ser analisadas; os métodos foram avaliados anteriormente (SILVA; CRUZ, 2011/2012; SILVA, 2014). Os métodos aplicados para cada análise encontram-se descritos nos itens correspondentes e todos os ensaios foram realizados em triplicata.

- **Umidade (%)**

Para a determinação de umidade, utilizaram-se 5 g de amostra previamente homogeneizada, foi pesada em balança (Radwag PS RI, EUA) e acondicionada em placas de Petri e submetida a aquecimento (50 °C por 10 h) em estufa de circulação forçada de ar (Marconi SE, mod. 32012, Brasil). Após resfriamento em dessecador, o peso final foi obtido para realização dos cálculos de porcentagem de umidade baseado na diferença de peso (Equação 1).

$\text{Umidade (\%)} = (\text{Peso inicial} - \text{Peso final}) * f$	(Equação 1)
---	--------------------

Em que:

f = fator de correção para expressão em %, neste caso, 20

- **pH**

Para a determinação do pH 5 g de amostra previamente homogeneizada foram transferidos para béquer (50 mL) e dissolvidos em 20 mL de água deionizada. Após dissolução completa, foi efetuada a medição, introduzindo os eletrodos do pHmetro (Digimed mod DMPH-1, São Paulo, Brasil) para medir o pH e a temperatura (°C) da solução. Os valores registrados para o pH foram corrigidos para temperatura de 20 °C.

- **Resíduos insolúveis (mg kg⁻¹)**

Para a determinação de resíduos insolúveis, 5 g de amostra devidamente homogeneizada foram dissolvidos em 20 mL de água deionizada e após total dissolução, a solução foi filtrada, sob vácuo, em conjunto de filtração composto por placa porosa e papel de filtro qualitativo (Nalgon 3 micras, 15 cm diâmetro, Brasil).

Anteriormente à filtração, o papel de filtro seco foi pesado em balança. Após a filtração, o filtro foi acondicionado em placa de Petri e mantido em estufa de circulação forçada de ar, à 50 °C por 10 h para completa secagem. Após o resfriamento do papel de filtro em dessecador, a amostra foi pesada, procedendo-se com o cálculo para expressão dos resíduos insolúveis (mg kg⁻¹) baseado na diferença de peso (Equação 2 e Equação 3).

$P = \text{peso papel de filtro antes filtração (g)} - \text{peso papel de filtro após filtração (g)} \quad \text{(Equação 2)}$

Após o cálculo de (Eq. 2), procede-se com a relação (Eq. 3):

$$\begin{aligned} \text{Massa açúcar (kg)} \times P \text{ (mg)} &= \text{resíduo (mg)} \\ 1 \text{ kg} \times X \text{ (mg)} &= \text{resíduo (mg)} \\ X &= \text{resíduo (mg)} / \text{massa de açúcar (kg)} \end{aligned} \quad \text{(Equação 3)}$$

3.2.3 Análises estatísticas

Os resultados dos parâmetros de caracterização das amostras foram analisados estatisticamente de acordo com o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis (1952), a 5% de significância. Este teste foi preferido por não impor as restrições de homogeneidade de variâncias e distribuição normal dos resíduos. As análises estatísticas foram conduzidas no *software* livre R (R CORE TEAM, 2016) utilizando o pacote *agricolae* (MENDIBURU, 2016).

3.3 Resultados e Discussão

Amostras comerciais de açúcar cristal, refinado, demerara e mascavo foram analisadas quanto ao pH, umidade e resíduos insolúveis. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.1

Tabela 3.1 – Parâmetros de pH e umidade observados para os tipos de açúcares analisados

Açúcar	pH ¹			Umidade ² (%)		
	Média	Desvio Padrão	CV ³ (%)	Média	Desvio Padrão	CV (%)
Cristal	6,63 b	± 0,05	0,80	0,04 d	± 0,02	62,6
Refinado	6,50 b	± 0,04	0,55	0,24 c	± 0,13	53,4
Demerara	6,63 b	± 0,08	1,07	0,21 b	± 0,03	11,7
Mascavo	7,20 a	± 0,03	0,34	2,30 a	± 2,40	10,4

¹ Análise de triplicatas

² Análise de 9 repetições

³ CV - Coeficiente de Variação de Pearson

Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, pelo teste não paramétrico de Kruskal-Wallis a 5% de significância.

A análise estatística dos resultados de pH permitiu a observação de dois grupos diferentes: um primeiro grupo formado pelos açúcares branco (cristal e refinado) e demerara e um segundo grupo formado pelo açúcar mascavo. A uniformidade observada para o primeiro grupo é esperada em função do controle do parâmetro durante o processamento

destes açúcares. No caso do grupo mascavo, o parâmetro também se encontra ajustado e não representa risco à qualidade do produto.

A variação máxima para o parâmetro pH foi de cerca de 10% entre os tipos de amostras, na temperatura padrão de 20 °C. Os resultados de pH para os açúcares cristal e refinado mostraram-se coerentes com o que foi registrado por Caldas (2012). Isto significa que este parâmetro (relacionado ao tratamento do caldo) encontra-se muito controlado pelas usinas e produtores agroindustriais, pois representa uma importante via de perda da sacarose e consequente escurecimento do produto (JANSEN, 2009).

A perda de sacarose pode ser explicada por meio da hidrólise em glicose e frutose (açúcares redutores), que acontece tanto em meio ácido quanto alcalino. A exposição dos açúcares redutores, as interações com outros componentes do caldo, associados à temperatura de processamento podem levar à ocorrência de reações de escurecimento não enzimático (Reação de Maillard, principalmente, e caramelização, que exerce menor efeito neste caso) (BEMILLER; HUBER, 2010; CALDAS, 2012; OETTERER; SARMENTO, 2006).

Além disso, o pH pode atuar como agente acelerador no processo de escurecimento de açúcares, pois favorece reações químicas entre: os compostos fenólicos, o ferro oriundo de contaminação (maquinário industrial) e o oxigênio atmosférico. Todos estes elementos combinados produzem compostos orgânicos pigmentados de tom amarronzado. O mecanismo de reação, assim como o grau de comprometimento que a concentração dos compostos fenólicos, originariamente presentes na cana-de-açúcar, podem representar ao produto, ainda são pouco conhecidos (HUNG; TUAN, 2015).

Quanto à umidade, os diferentes tipos de açúcar apresentaram diferentes padrões, que podem ser explicados em função do seu processamento e armazenamento do produto final. Em geral, as amostras apresentaram teor de umidade dentro do padrão esperado para cada tipo. A exceção foi para as amostras de açúcar refinado que apresentaram umidade maior que 0,04 % que é o máximo estipulado para o seu tipo, pela Copersucar (2002) e do registrado no compêndio da ICUMSA (2011).

As oscilações na relação “umidade relativa – temperatura” dos armazéns, assim como sua estrutura física e o seu sistema logístico podem ser responsáveis pelo empedramento e amarelecimento do açúcar branco, como apresentado na Figura 3.1 (CALDAS, 2012; CAMPAROTTI; ROTTA, 2013).

Figura 3.1 – Pontos de amarelecimento em amostra de açúcar cristal. (A) durante manipulação da amostra e (B) na embalagem do produto.

Fonte: Arquivo pessoal.

Em nível molecular, a sacarose em contato com a água pode sofrer reações de desidratação, fragmentação e polimerização, o que causa aumento da cor e amarelecimento do produto (PODADERA, 2007).

O comprometimento da qualidade destes produtos pode refletir um importante problema de logística do açúcar branco (CALDAS, 2012). Camparotti e Rotta (2013) identificaram este gargalo em um estudo de caso e propuseram como solução para o controle deste efeito: a melhoria na organização do layout do armazém e melhor organização do processo logístico global.

No caso das amostras de açúcar refinado, pontos de amarelecimento foram observados em apenas uma amostra. Entretanto, o empedramento (outro fenômeno causado pela umidade) foi mais comum no tipo refinado. A umidade pode causar este problema em decorrência da sacarose ser uma molécula altamente higroscópica (BEMILLER; HUBER, 2010).

Além da higroscopicidade, outro ponto que contribui para o empedramento observado no tipo refinado é a sua granulometria, mais fina que a do demais. A granulometria mais fina favorece a absorção de umidade do ambiente. Além do empedramento e impacto na cor, altos índices de umidade em açúcares favorecem também o crescimento de microrganismos que polimerizam a sacarose à dextrana, molécula responsável pela formação de gomos, aumento da viscosidade do açúcar e diminuição da pureza do açúcar (AQUINO; FRANCO, 2008; OLIVEIRA et al., 2007; PARAZZI et al., 2009).

Os resultados de umidade nos tipos de açúcar cristal e refinado apresentaram coeficientes de variação de 62,6 e 53,4 %, respectivamente. Essas amostras, são as mais suscetíveis ao aumento de umidade e a seus danos (amarelecimento e empedramento) (CALDAS, 2012). O amarelecimento do açúcar cristal branco, associado aos efeitos da umidade, foi evidente nas amostras analisadas (Figura 3.2).

Figura 3.2– Padrão de cor de amostras comerciais de açúcar brasileiro do tipo cristal.

Fonte: Arquivo pessoal.

A umidade foi analisada assim que as amostras foram recebidas, para evitar que se registrassem resultados que não representassem a realidade. Os resultados observados para este parâmetro seguiram o padrão analisado por Silva e Cruz (2016), com um número reduzido de amostras. No presente trabalho, para cada amostra foram realizadas 9 repetições para garantir que não houvessem erros de superestimação deste parâmetro. Em muitos casos, foi observado um alto teor de umidade das amostras recém adquiridas, na embalagem original, como mostrado na (Figura 3.3).

Figura 3.3 – Aspecto de umidade em amostra de açúcar cristal

Fonte: Arquivo Pessoal.

Os resíduos insolúveis (Figura 3.4) podem comprometer a qualidade do açúcar podendo destacar a diminuição da pureza, o aumento da cor e alteração na percepção sensorial do dulçor no açúcar (OLIVEIRA et al., 2007; SILVA; CRUZ, 2016).

Figura 3.4 – Comparação entre filtro antes (em branco e à esquerda) e após análise de resíduos insolúveis em amostras de açúcar demerara (D), cristal (C) e refinado (R)

Fonte: Arquivo Pessoal.

A concentração dos resíduos insolúveis observados (Tabela 3.2), para os grupos de açúcar cristal, refinado e demerara, diferem dos resultados observados em estudos prévios (SILVA; CRUZ, 2016).

Tabela 3.2 – Valores de resíduos insolúveis obtidos para os tipos de açúcares analisados

Açúcar	Resíduos insolúveis (mg kg ⁻¹)		
	Média	Desvio Padrão	CV (%)
Cristal	3.042 b	± 348	11,44
Refinado	2.519 c	± 281	11,15
Demerara	4.863 b	± 308	6,34
Mascavo	13.534 a	± 2.422	17,89

Considerando média entre todas as amostras e suas repetições analisadas.

CV (%) - Coeficiente de Variação

Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, pelo teste não paramétrico de Kruskal-Wallis a 5% de significância.

Este aumento observado pode ser explicado pelo aumento do número de amostras utilizado em cada estudo e, também, pelos fatores climáticos da última safra, que favoreceram o aumento da concentração de impurezas na matéria-prima. Apesar deste aumento, observa-se relativa homogeneidade (com coeficiente de variação entre 6,34 e 11,44) entre as amostras de açúcar do tipo cristal, refinado e demerara. No caso do açúcar mascavo, a variação (coeficiente de variação 17,89) é maior em função da baixa padronização para a produção deste produto, proveniente de pequenas agroindústrias familiares.

É possível observar diferentes padrões de resíduos insolúveis para os tipos de açúcares analisados. Os açúcares dos tipos cristal e demerara não diferem quanto a este atributo (apresentam, respectivamente, 3.042 e 4.863 mg kg⁻¹), embora estejam superiores a 2900 mg kg⁻¹ (média para açúcar cristal) e 1367 mg kg⁻¹ (média para açúcar demerara) registrado anteriormente por Silva & Cruz (2016). Uma possível explicação para isto pode estar no processamento da cana-de-açúcar para a obtenção dos diferentes tipos de açúcar, que pode apresentar maior dificuldade para o processo de purificação (no caso do tipo cristal).

O açúcar refinado (com teor de resíduos de 2519 mg kg⁻¹) apresenta um padrão específico e a menor concentração de resíduos entre todos os tipos, embora esteja superior ao observado (em média 1.365 mg kg⁻¹) anteriormente por Silva e Cruz (2016). O novo padrão da matéria-prima pode estar relacionado diretamente a estas observações.

Algumas amostras de açúcar cristal apresentavam-se comprometidas visualmente também quanto a este atributo. Diferentemente da umidade, os resíduos insolúveis só puderam ser observados quando as embalagens das amostras foram violadas para análise. Muitas matérias estranhas foram observadas e as principais foram: pontos pretos, fragmentos escuro e material que visualmente se assemelha a bagacilho (Figura 3.5).

Figura 3.5 – Fragmento escuro observado em amostra de açúcar cristal

Fonte: Arquivo Pessoal.

Para as análises de resíduos insolúveis nas amostras de açúcar mascavo, foi necessária uma adaptação da metodologia utilizada neste trabalho. Como relatado por Silva e Cruz (2016) não é possível aplicar o método convencional da Copersucar (2002) para analisar os resíduos insolúveis deste tipo de açúcar, em função da alta concentração de impurezas insolúveis (e.g. gomas, amido, ceras, pigmentos, metais, bagacilho) presentes nesse tipo de açúcar. O impacto direto na análise é a obstrução dos poros do filtro e o impedimento do término da análise.

A fim de contornar este problema, somente cinco mililitros da solução inicial de açúcar mascavo (5 g açúcar em 20mL de água deionizada) foram submetidos à filtração, secagem e pesagem do filtro. Assim, foi possível realizar a filtração da solução sem o comprometimento da análise destas amostras. O cálculo utilizado para a determinação do teor de resíduos foi o mesmo para os demais tipos de açúcar, com a diferença de que a massa considerada foi 4 vezes menor do que para os demais tipos.

A análise visual dos filtros permitiu observar a presença de pigmentos insolúveis nos tipos demerara e mascavo, como também bagacilho, material semelhante a areia e pontos pretos em boa parte das amostras analisadas. Os filtros contendo os resíduos obtidos para amostras de açúcar mascavo e demerara estão apresentados na Figura 3.6.

Figura 3.6 – Filtro contendo os resíduos das amostras de (A) açúcar mascavo e (B) açúcar demerara
Fonte: Arquivo pessoal.

Pode-se observar diferenças entre os resíduos desses dois tipos de amostra o que era esperado devido principalmente a variedade da cana-de-açúcar, modo de colheita e processamento e retenção de compostos insolúveis que conferem cor ao açúcar.

No caso do açúcar mascavo (que apresentou a maior concentração de resíduos insolúveis, $13.534 \text{ mg kg}^{-1}$), os fatores que podem explicar as observações experimentais se relacionam com o processamento da cana-de-açúcar menos agressivo (conforme detalhamento do Capítulo 1), a falta de padronização das operações unitárias envolvidas para sua obtenção e os compostos fenólicos, pigmentos e íons metálicos naturalmente presentes na cana-de-açúcar que promovem ou aceleram reações de escurecimento não enzimático durante o processo de concentração do caldo (ARAUJO et al., 2011; HUNG; TUAN, 2015).

Os teores de resíduos insolúveis observados no presente trabalho e aqueles relatados por Silva e Cruz (2016) são muito superiores ao teor máximo de resíduos tolerados no produto, conforme descrito por Oliveira et al. (2007) (entre 10 a 60 mg kg^{-1}) e por Costa (2013) (máximo de 120 mg kg^{-1}) em diferentes padrões de açúcar branco e bruto.

A transição do tipo de colheita da cana-de-açúcar de manual para mecanizada está alterando o padrão da matéria-prima. Ao longo dos últimos anos observa-se aumento progressivo do teor de impurezas minerais e vegetais na matéria-prima, cerca de 2% por tonelada de cana-de-açúcar para impurezas minerais e 7% por tonelada de cana-de-açúcar para impurezas vegetais. Como consequência, observa-se o impacto direto no processamento da cana-de-açúcar, danos a equipamentos e na qualidade do açúcar produzido (BENEDINI; BROD; PERTICARRARI, 2009; CANAL DA BIOENERGIA, 2014; FINGUERUT, 2014; NORONHA et al., 2011).

3.4 Conclusão

As amostras de açúcar analisadas quanto aos parâmetros de caracterização pH e umidade apresentaram, em conformidade com o descrito pela literatura. Entretanto, a alta variação no teor de umidade pode ser explicada com base nas características do produto (granulometria), alta capacidade higroscópica da sacarose e armazenagem e logística inadequada do açúcar.

Os teores de resíduos insolúveis foram superiores ao descrito na literatura como máximo tolerado para os tipos cristal, demerara e refinado, o que pode ocorrer em função da transição do padrão de matéria-prima.

No caso do açúcar mascavo, em função da lacuna desta informação, observou-se que podem atuar também neste parâmetro de qualidade compostos pigmentados insolúveis naturalmente presentes na matéria-prima e não removidos durante o tratamento do caldo.

Referências

ARAUJO, E. R.; BORGES, M. T. M. R.; CECCATO-ANTONINI, S. R.; VERRUMA-BERNARDI, M. R. Qualidade de açúcares mascavo produzidos em um assentamento da reforma agrária. **Alimentos e Nutrição**, v. 22, n. 4, p. 617-621, 2011.

AQUINO, F.W.B.; FRANCO, D.W. Dextranas em açúcares do estado de São Paulo. **Química Nova**, v. 31(5), p. 1034-1037, 2008.

BEMILLER, J.N.; HUBER, K.C. Carboidratos. In: **Química de Alimentos de Fennema**. Porto Alegre: Artmed, 2010, cap. 3, pp. 75-130. 900p.

BRASIL a – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Acompanhamento da safra brasileira: Cana-de-açúcar (4º Levantamento), safra 2015/2016**. Publicação eletrônica de Abril/2016. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_04_14_09_06_31_boletim_cana_portugues_-_4o_lev_-_15-16.pdf>. Acesso em 27/05/2016.

BRASIL b – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Acompanhamento da safra brasileira: Cana-de-açúcar (1º Levantamento), safra 2016/2017**. Publicação eletrônica de Abril/2016. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_04_18_14_27_15_boletim_cana_portugues_-_1o_lev_-_16.pdf>. Acesso em 27/05/2016.

BENEDINI, M.S.; BROD, F.P.R.; PERTICARRARI, J.G. **Perdas de cana e impurezas vegetais e minerais na colheita mecanizada**. Publicação eletrônica do Boletim Coplana (2009). Disponível: <http://www.coplana.com/gxpsites/..%5Cgxfiles%5Cws001%5Cdesign%5CDownload%5CCirculares%5CPerdas_na_colheita_mecanizada.pdf>. Acesso em 21/07/2016.

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

CAMPAROTTI, C.E.S.; ROTTA, I.S. Análise da armazenagem de uma usina sucroalcooleira com proposição de melhorias no layout do armazém. In: XXXIII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 2013, Salvador. **Anais...** Salvador: ABREPRO, 2013, p. 1-16.

CANAL DA BIOENERGIA. **Atenção às impurezas no processamento da cana**. Publicação em versão eletrônica de 16/11/2014. Disponível em: <<http://www.canalbioenergia.com.br/atencao-as-impurezas-no-processamento-da-cana/>>. Acesso em 27/05/2016.

CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR. **Manual de Métodos de Análises para Açúcar**. Divisão Central de Laboratório de Análise e Controle de Qualidade - CTTI- 05 de Abril de 2002.

COSTA, G.H.G. **Emprego do extrato de moringa (Moringa Oleífera Lamarck) na clarificação do caldo de cana para produção de açúcar**. 2013. 115p. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agropecuária) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Jaboticabal, 2013.

FINGUERUT, J. **Impurezas e Qualidade da Cana-de-Açúcar: Levantamento dos níveis de impurezas nas últimas safras**. In: Workshop sobre limpeza da cana crua e qualidade da matéria-prima, 1, 2014, Piracicaba. Piracicaba: STAB, 2014. Palestra.

HUNG, L.V.; TUAN, H.Q. Changes in colour index of clarified sugarcane syrup during storage in pan supply tanks. **Journal of Science and Development**, v. 13, n. 2, p. 259-263, 2015.

INTERNATIONAL COMMISSION FOR UNIFORM METHODS OF SUGAR ANALYSIS. **ICUMSA Methods Book Supplement 2011**. Berlin: Bartens, 2011. 128p.

JANSEN, T.M. Raw sugar quality from a refiner's perspective. **Proceedings of the Australian Society of Sugar Cane Technology**, v 31, p. 512-520, 2009

KIST, B.B.; SANTOS, C.E.; CARVALHO, C.; REETZ, E.R.; DRUM, M. **Brazilian Sugarcane Yearbook 2014**. Santa Cruz do Sul: Gazeta, 2014. 76p.

KRUSKAL, W.H.; WALLIS, W.A. Use of Ranks in One-Criterion Variance Analysis. **Journal of the American Statistical Association**, v 47, n 260, pp. 583- 621, 2012.

MENDIBURU, F. **Agricolae: Statistical Procedures for Agricultural Research**. R package version 1.2-4. 2016. Disponível em: <<https://CRAN.R-project.org/package=agricolae>>. Acesso em 10/08/2016.

NORONHA, R.H.F.; SILVA, R.P.; CHIORDEROLLI, C.A.; SANTOS, E.P.; CASSIA, M.T. Controle estatístico aplicado ao processo de colheita mecanizada diurna e noturna de cana-de-açúcar. **Bragantia**, v. 70, n. 4, p. 931-938, 2011.

OETTERER, M.; SARMENTO, S.B.S. Propriedades dos açúcares. In: OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M.A.B.; SPOTO, M.H.F. **Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Barueri: Manole, 2006, cap. 4, p. 135-192.

OLIVEIRA, D.T; ESQUIAVETO, M.M.M.; SILVA JÚNIOR. Impacto dos itens da especificação do açúcar na indústria alimentícia. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27(supl.), p. 99-102, ago. 2007.

PARAZZI, C; JESUS, D.A.; LOPES, J.J.C.; VALESCHI, O.A. Análises microbiológicas do açúcar mascavo. **Bioscience Journal**, v. 25, n. 3, p. 32-40, 2009.

PODADERA, P. **Estudo das propriedades do açúcar líquido invertido processado com radiação gama e feixe de elétrons**. 2007. 108p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

R CORE TEAM. **R: A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. 2016. Disponível em: <<https://www.R-project.org/>>. Acesso em 10/08/2016.

REIN, P. **Cane Sugar Engineering**. 1ªed. Berlin: Bartens, 2007. 768p.

REETZ, E.R.; KIST, B.B.; SANTOS, C.E.; CARVALHO, C.; POLL, H. **Brazilian Sugarcane Yearbook 2013**. Santa Cruz do Sul: Gazeta, 2013. 132p.

SILVA, A.F.S.; CRUZ, S.H. Impactos da qualidade do açúcar na indústria de alimentos. **Relatório Final PIC Santander 2011/2012**. Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, Piracicaba, julho/2012. 26p.

SILVA, A.F.S. **Aplicação de métodos instrumentais para avaliação do perfil mineral em açúcares de mesa comercializados na cidade de Piracicaba**. 2014. 65 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciências dos Alimentos) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2014.

SILVA, A.F.S.; CRUZ, S.H. Brazilian Sugar in Domestic Retail: The Quality of Sugar Consumed in the State of Sao Paulo. **Natural Science**, v 8, Carbohydrates Special Issue, p. 160-169, 2016.

4 DETERMINAÇÃO DE NUTRIENTES MINERAIS EM AÇÚCARES DE MESA BRASILEIROS

Resumo

A química analítica é de grande importância para análises de controle de qualidade na rotina das indústrias, pois permite identificar e quantificar compostos, moléculas e elementos de interesse, dentre outros, toxicológico, funcional e sensorial. O constante aperfeiçoamento tecnológico permitiu o aprimoramento de suas metodologias instrumentais. O método ICP OES é o de referência para análises de elementos minerais, os quais são analisados a partir da digestão dos compostos orgânicos presentes na amostra em solução. Atualmente, métodos de análise direta de sólidos, sem nenhum ou o mínimo tratamento prévio, torna-se atraente, em decorrência da simplificação das análises, menor geração de resíduo e custos operacionais. O objetivo deste capítulo consiste na avaliação quali-quantitativa de elementos minerais presentes em açúcares aplicando-se ICP OES como ferramenta analítica e prospectando-se a aplicação de LIBS e EDXRF na análise direta da matriz açúcar. Foi possível determinar quantitativamente via ICP OES cálcio, potássio, magnésio, enxofre, ferro, silício, manganês, zinco e cobre nas amostras de açúcar, após digestão ácida assistida por radiação micro-ondas. As metodologias de análise direta permitiram a identificação destes elementos e despontam como potencial ferramenta quantitativa, o que pode ser um grande passo rumo à simplificação da rotina analítica de usinas e o monitoramento constante do perfil mineral durante o processo produtivo.

Palavras-chaves: ICP OES; LIBS; EDXRF; Minerais; Nutrientes

Abstract

Analytical chemistry has great importance to quality control analysis in the industrial routine, because it allows the identification and the quantification of compounds, molecules and elements of interest in areas like toxicology, functional and sensory. The constant technological improvement has enabled the improvement of instrumental methodologies. ICP OES is the reference method for mineral analysis, performed by the digestion of organic compounds in the sample solution. Currently, direct analysis of solid methods emerges as more attractive, due to the simplification of analysis, lower waste generation and lower operating costs. The aim of this chapter is the qualitative and quantitative evaluation of mineral elements present in sugars applying ICP OES as an analytical tool and prospecting is the application of LIBS and EDXRF to analyze the sugar samples. It was possible to determine quali-quantitatively by ICP OES the elements calcium, potassium, magnesium,

sulfur, iron, silicon, manganese, zinc and copper in the sugar samples. The methods of direct analysis allows the identification of these elements and emerge as potential quantitative tool, which can be a step towards the simplification of analytical routine plants and the constant monitoring of mineral profile during the production process.

Key Words: ICP OES; LIBS; EDXRF; Minerals; Nutrients

4.1 Introdução

A química analítica possui grande importância para as análises de controle de qualidade de alimentos e bebidas e implantação dos sistemas de garantia da qualidade, uma vez que permitem a determinação e quantificação de analitos de interesse de importância toxicológica, sensorial, funcional e para a Segurança Alimentar e Nutricional (NASCIMENTO et al., 2012; VAZ JÚNIOR, 2010).

O constante aperfeiçoamento tecnológico destes métodos permitiu, dentre outros, o aumento da robustez e a possibilidade de analisar sólidos qualitativa e quantitativamente de modo direto, dispensando a transformação de amostras sólidas em soluções (VAZ JÚNIOR, 2010). Como consequência observa-se menor grau de manipulação da amostra, risco de contaminação, consumo de reagentes, geração de resíduos laboratoriais; e maior rapidez do processo analítico.

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, ICP OES) é uma técnica analítica que se baseia na medida da emissão de radiação eletromagnética das regiões visível e ultravioleta do espectro eletromagnético por átomos neutros ou átomos ionizados excitados. O plasma gerado no sistema tem a capacidade de atomizar, ionizar e excitar átomos e íons livres presentes na amostra, os quais emitem radiação característica. Esta radiação é detectada e convertida em sinal analítico que se relaciona com a concentração destes elementos na amostra. Esta técnica vem sendo utilizada em diversas áreas do conhecimento (e.g. alimentos, química, agricultura siderurgia, medicina etc.). ICP OES tem sido utilizada como um método de referência e de rotina para o estudo de elementos minerais, por apresentar características como, por exemplo, precisão, determinação multielementar simultânea, sensibilidade e baixo limite de detecção ($< 1\text{mg L}^{-1}$ do analito) para a maior parte dos elementos (BOSS; FREDEEN, 2004; GINÉ, 1998; SILVA et al., 2002; SOUSA, 2012).

A espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por *laser* (do inglês *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, LIBS) é uma técnica analítica versátil que se baseia na microamostragem por ablação com pulsos de *laser*, focalizados sob a superfície da amostra

com auxílio de uma lente convergente, que induz a excitação dos átomos, fragmentos e íons presentes nas amostras. LIBS apresenta algumas características relevantes: permite análises rápidas de amostras sólidas, com mínimo ou nenhum preparo de amostra; análises multielementares e simultâneas; análises de superfícies e de profundidade com curto tempo de aquisição do espectro (1 a 10 espectros por segundo, dependendo da taxa de repetição do *laser*) e análises qualitativas e quantitativas em tempo real (ALVES, 2016; NOMURA et al., 2016; SOUZA 2012).

A Espectrometria de fluorescência de raios-X dispersiva em energia (do inglês *Energy Dispersive X-ray Fluorescence*, EDXRF) é uma técnica analítica multielementar que se baseia na detecção de raios X emitidos pelos elementos minerais presentes na amostra após excitação. Neste processo, ocorre transição eletrônica em função da ejeção dos elétrons dos níveis orbitais mais internos. A vacância gerada é preenchida por elétrons de níveis mais externos. A consequência deste processo é a emissão de fótons monoenergéticos cuja energia é característica para cada elemento. Além disso, a proporção da emissão destes fótons indica a concentração dos elementos na amostra (ALMEIDA, 2001; BERTÍN, 1975; NASCIMENTO FILHO, 1999).

O objetivo deste capítulo consistiu na avaliação quali-quantitativa dos nutrientes minerais presentes em açúcares de mesa produzidos e comercializados em diferentes regiões do Brasil por ICP OES. Como objetivos específicos, avaliou-se a possibilidade da aplicação de métodos de análise direta de sólidos nesta matriz, como meio de simplificar as análises de minerais e possibilitar a implantação na rotina das análises de qualidade química das usinas.

4.2 Material e Métodos

4.2.1 Material

Um conjunto de 87 amostras de açúcar provenientes de diferentes Estados brasileiros, sendo: 25 amostras de açúcar cristal, 12 de demerara, 22 de refinado e 28 de açúcar mascavo, coletadas em estabelecimentos comerciais do Brasil (Capítulo 2).

O preparo de amostras e as análises por ICP OES e LIBS foram realizados no Laboratório de Química Analítica Prof. Henrique Bergamin Filho, sob a orientação e supervisão do Prof. Dr. Francisco José Krug e da Dr.^a Lidiane C. Nunes.

Para a análise direta por EDXRF, o preparo de amostras foi realizado no Laboratório de Laboratório de Química Analítica Prof. Henrique Bergamin Filho, enquanto as análises foram realizadas no Laboratório de Instrumentação Nuclear, sob a supervisão do Prof. Dr. Hudson Wallace Pereira de Carvalho e do Dr. Eduardo Almeida.

4.2.2 Métodos

4.2.2.1 Preparo das amostras

O preparo das amostras consistiu em três etapas:

- Digestão ácida assistida por radiação micro-ondas para determinação por ICP OES,
- Moagem e homogeneização das amostras para melhorar a homogeneidade do material e diminuir o tamanho das partículas para análise direta de sólidos por LIBS e EDXRF.
- Preparo das pastilhas para análises por EDXR e LIBS. Cabe destacar que para a análise de EDXRF não era necessário o preparo das pastilhas, as amostras poderiam ser analisadas diretamente, na forma de pó solto. Como a proposta era avaliar as duas técnicas para análise, e como para LIBS o preparo da pastilha era necessário, optou-se por analisar todas as amostras na forma de pastilhas, tanto por LIBS quanto por EDXRF. Neste sentido, as amostras foram analisadas por EDXRF que é uma técnica não destrutiva e as mesmas pastilhas foram analisadas por LIBS.

Destaca-se que parte das condições utilizadas nos ensaios testes foram avaliadas em estudo exploratório realizado pela autora (SILVA, 2014).

- Digestão das amostras e determinações de minerais por ICP OES

As amostras de açúcar com 30% de celulose foram moídas por 30 minutos e digeridas, em triplicada, em forno micro-ondas Milestone modelo ETHOS 1600 (Itália), como apresentado na Figura 4.1, de acordo com o seguinte procedimento: Transferiram-se 500 mg de cada amostra para frascos de digestão (TFM®) e foram adicionados 6,0 mL de 2,0 mol/L HNO_3 (Merck KGaA, Alemanha) e 2 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% m/m (Merck KGaA, Alemanha) em cada frasco.

Figura 4.1 – Forno de micro-ondas utilizado para a digestão das amostras.

Fonte: Arquivo gentilmente cedido pela Dr.^a Lidiane C. Nunes.

A mistura foi mantida por 15 h à temperatura ambiente em uma capela de exaustão de gases e os frascos de TFM foram acondicionados individualmente em cilindros de proteção de PEEK (*polyether ether ketone*), fechados e fixados em rotor apropriado para 10 amostras. O rotor foi inserido na cavidade do forno de micro-ondas e um programa para digestão das amostras foi utilizado (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 – Rampa de aquecimento para a digestão ácida das amostras de açúcar assistida por radiação micro-ondas

Etapa	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	Potência (W)
1	3	120	1000
2	2	120	1000
3	3	160	1000
4	2	160	1000
5	5	220	1000
6	20	220	1000

Após o resfriamento, a solução resultante foi transferida para tubos tipo Falcon de polietileno de 50,0 mL e o volume completado para 25 mL com água purificada em sistema Milli-Q.

Materiais de referência certificados NIST 3233 (*Fortified Breakfast Cereal*) e BCR 191 (*Brown Bread*) foram usados para validação do procedimento de decomposição ácida no forno micro-ondas e determinação por ICP OES. Os materiais certificados passaram pelo mesmo procedimento de digestão das amostras e também foram preparados e analisados em triplicata.

- Preparo das pastilhas para análises por LIBS e EDXRF

Inicialmente, avaliou-se a possibilidade de produzir pastilhas a partir de xarope de açúcar a 70°Brix³³. O xarope foi produzido por meio da dissolução completa de 35 g de açúcar em 50 g de água destilada levemente aquecida (50 °C) para facilitar a solubilização do açúcar. Após total homogeneização do açúcar, a concentração do xarope foi mensurada em refratômetro digital (Palette PR-101, Atago, Japão). O xarope foi moldado com auxílio de colher plástica com 3 cm de diâmetro, sendo transferido para superfície plástica. As pastilhas foram secas à 65 °C por 10 h em estufa de circulação forçada de ar.

³³ O preparo desta alternativa analítica foi realizado no Laboratório de Biotecnologia de Alimentos e Bebidas, no Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição (ESALQ) sob coordenação e supervisão da Prof.^a Dr.^a Sandra Helena da Cruz.

A segunda alternativa consistiu em preparar as pastilhas após a moagem criogênica, sem uso de aglutinantes. Nesta etapa, diferentes tempos de moagem foram avaliados, visando obter uma pastilha resistente para suportar a onda de choque formada durante a expansão do plasma induzido por *laser*, porém quando interrogadas pelos pulsos do *laser*, as pastilhas apresentaram-se muito quebradiças. Para contornar este inconveniente, uma terceira alternativa foi avaliada e consistiu de preparar as amostras empregando-se moagem criogênica com aglutinante. As condições avaliadas para o preparo das amostras estão apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Ensaios realizados para avaliar a melhor condição para o preparo de amostras para análises por LIBS e EDXRF.

Alternativas Analíticas	Amostra¹	Aglutinante²	Tempo de moagem criogênica (minutos)
1	Xarope de açúcar 70°Brix	Sem adição	Não se aplicou
2	100% açúcar	0%	5,10 20 e 30
	95% açúcar	5%	10
	90% açúcar	10%	10
3	80% açúcar	20%	10
	70% açúcar	30%	10
	60% açúcar	40%	10
	50% açúcar	50%	10

¹ corresponde aos açúcares do tipo: cristal, refinado, demerara e mascavo.

² amido solúvel e celulose microcristalina.

Para a estratégia de preparo das amostras com aglutinantes e moagem criogênica, prepararam-se amostras com 5, 10, 20, 30, 40 e 50% (m/m) de amido solúvel (Nuclear, Brasil) e celulose microcristalina (Sigma-Aldrich, Estados Unidos).

A moagem criogênica foi realizada em moinho criogênico (Freezer Mill 6870, SPEX, Estados Unidos). O conjunto de moagem criogênica é constituído de um tubo de policarbonato, uma barra magnética e duas tampas de aço inoxidável. A barra magnética é inserida no interior do tubo que contem a amostra e vedado nas extremidades com as tampas de aço inoxidável. Este conjunto é adaptado na bobina de indução e imerso em uma cuba com nitrogênio líquido. No equipamento utilizado foi possível realizar, simultaneamente, a moagem de até quatro amostras.

Em trabalho exploratório anterior foram avaliados diferentes tipos de moagem para o preparo das amostras, dentre eles a moagem em moinho de facas, moinho com bolas e a

moagem criogênica (SILVA, 2014). Observou-se que a moagem criogênica apresentou os melhores resultados em função de menores tamanhos de partículas e melhor homogeneidade das amostras.

Para a cominuição das amostras criogenicamente, avaliaram-se tempos moagem de 5, 10, 20 e 30 minutos. Utilizou-se uma etapa inicial de 5 minutos de pré-congelamento em nitrogênio líquido (-196°C), seguida por ciclos de moagem de 2 minutos e intervalos de recongelamento de 1 minuto entre cada ciclo.

Após a moagem, as pastilhas foram preparadas em prensa (Spex modelo 3624B X-Press) transferindo-se 0,5 g do material para uma matriz de aço inoxidável, aplicando-se $8,0 \text{ t cm}^{-2}$, por 3 min. As pastilhas, de aproximadamente 15 mm de diâmetro, foram utilizadas para análises por EDXRF e LIBS. Uma ilustração da sequência analítica para o preparo de pastilhas é mostrada na Figura 4.2.

Figura 4.2 – Esquema simplificado da sequência analítica para o preparo e análise de pastilhas de açúcares por EDXRF e LIBS.

Fonte: Imagens de equipamentos do Laboratório de Química Analítica Prof. Henrique Bergamin Filho e gentilmente cedidas pela Dr.^a Lidiane C. Nunes.

4.2.3. Instrumentação e condição analítica

- Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)

As determinações do teor de minerais nas amostras foi feita por ICP OES empregando-se espectrômetro com visão axial e radial (iCAP 7400 Duo Optical Emission Spectrometer, Thermo Scientific, Waltham, MA, USA), como mostrado na Figura 4.3, o qual permite a observação do plasma em configuração axial e radial.

Figura 4.3 – Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado utilizado no experimento.

Fonte: Retirado integralmente de <<https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/842320074081>>. Acesso em 06/09/2016.

A tocha na posição horizontal em relação ao detector tem-se a visão axial (Figura 4.4), que é caracterizada por possibilitar medidas com maior sensibilidade.

Figura 4.4 – Posicionamento da análise conduzida em visão axial.

Fonte: Retirado integralmente de Porfírio (2004)³⁴.

Todas as medidas nas amostras de açúcar foram feitas no modo axial, uma vez que todos os analitos se encontravam em baixas concentrações nas amostras. Os parâmetros operacionais utilizados nas análises por ICP OES são mostrados na Tabela 4.3.

³⁴ PORFÍRIO, D.M. **Determinação de metais em adoçantes dietéticos por ICP OES**. 169p. 2004. Dissertação (Mestrado em Ciência), Instituto de Química, São Paulo, 2004.

Tabela 4.3 - Parâmetros operacionais utilizados nas análises por ICP OES.

Potência da rádio-frequência aplicada (kW)	1,20
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	12,0
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,50
Vazão do gás do nebulizador (L min ⁻¹)	0,60
Taxa de aspiração da amostra (mL min ⁻¹)	1,50
Mn II	257,610
Mg II	279,079
K I	766,491
K I	769,896
S I	180,731
P I	214,914
Linhas de emissão (nm)	P I 185,891
	Zn I 213,856
	Ca II 393,366
	Ca II 184,006
	Cu I 324,754
	Fe II 259,940
	Si I 251,611

- Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por *Laser* (LIBS)

Os experimentos foram conduzidos em um sistema LIBS com *laser* pulsado de Nd:YAG (Brilliant, Quantel, França) operando no comprimento de onda fundamental (1064 nm), energia máxima de 365 ± 3 mJ, pulsos de 5 ns de duração e taxa de repetição de 10 Hz (Figura 4.5 e Figura 4.6).

Figura 4.5– Montagem do sistema LIBS do CENA/USP, utilizado no experimento.

Fonte: Arquivo gentilmente pelo Prof. Dr. Francisco José Krug.

Figura 4.6– Vista superior do arranjo óptico do sistema LIBS utilizado no experimento.

Fonte: Arquivo gentilmente pelo Prof. Dr. Francisco José Krug.

A emissão do plasma foi coletada em um sistema óptico composto por lentes plano convexas convergentes de sílica fundida (LLA Instruments GmbH, Alemanha), acoplado, com o auxílio de uma fibra óptica, na fenda de entrada de um espectrômetro ESA 3000 (LLA Instruments GmbH, Alemanha), com montagem óptica Echelle.

Com base nos resultados de experimentos preliminares a distância entre lente e a amostra foi mantida em 17,5 cm e as condições experimentais utilizadas para as análises de açúcar por LIBS foram: 30 pulsos de 50 J cm^{-2} , $2 \mu\text{s}$ de atraso e $5 \mu\text{s}$ de integração. A emissão do plasma foi coletada por meio de fibra óptica e dispersa em um espectrômetro com montagem óptica Echelle e detector ICCD (LLA Instruments GmbH, Alemanha).

- Espectrometria de fluorescência de raios-X dispersiva em energia (EDXRF)

Os experimentos foram realizados em um espectrômetro de fluorescência de Raios-X por dispersão de energia (EDX-720, Shimadzu, Japão), equipado com tubo de Raios-X com alvo de Rh, trocador automático de amostras, câmara de vácuo e detector semicondutor Si(Li) refrigerado com nitrogênio líquido (-196°C).

O equipamento possui um carrossel com 16 posições (Figura 4.7), o que permite a análise de 16 amostras subsequentemente, e *spot sizes* de 1, 2, 5 ou 10mm.

A **B**

Figura 4.7 – (A) Espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia utilizado no experimento; (B) Vista do carrossel no interior do espectrômetro

Fonte: Imagem gentilmente cedida pelo Prof. Dr. Francisco José Krug.

As medidas foram realizadas sob vácuo com *spot size* de 5 mm e tempo de aquisição de 500 s. A excitação dos elementos presentes na amostra foi realizada com tubo de raios X com ânodo de ródio (Rh), sem filtro, operado em 50 kV e com corrente ajustada automaticamente, considerando o tempo morto máximo de 30 %, do detector. As linhas de emissão de raios X dos elementos encontram-se na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Energias características dos raios-X dos elementos determinados.

Elemento	Energia (keV)
Si	1,7
P	2,0
S	2,3
K	3,3
Ca	3,7
Mn	5,9
Cu	8,0
Fe	6,40
Zn	8,64

4.2.4 Análises estatísticas

Os resultados dos valores de concentração de minerais nas amostras foram analisados estatisticamente de acordo com o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis (1952), a 5% de significância. Optou-se por este teste pelo fato do mesmo não impor as restrições de homogeneidade de variâncias e distribuição normal dos resíduos. As análises estatísticas foram conduzidas no software livre R (R CORE TEAM, 2016), utilizando o pacote *agricolae* (MENDIBURU, 2016).

4.3 Resultados e Discussão

Inicialmente realizou-se uma análise exploratória qualitativa por EDXRF em algumas amostras de açúcar, escolhidas aleatoriamente, com objetivo de avaliar a possibilidade deste tipo de análise e verificar quais elementos poderiam ser determinados. Foi possível identificar sinais de Mn, Mg, K, S, P, Zn, Ca, Cu, Fe, Si. A partir dos resultados obtidos nesse estudo, verificou-se a necessidade de homogeneização e redução do tamanho das partículas do material, uma vez que é conhecido que o padrão da granulometria das amostras (abertura média) varia de 0,45 mm a 0,70 mm para açúcar cristal; 0,35 mm a 0,82 mm para açúcar refinado (USINA GUARANI, 200-a; USINA GUARANI, 200-b).

A distribuição do tamanho das partículas é um parâmetro muito importante no preparo das amostras para análise direta de sólidos uma vez que afeta diretamente a precisão e exatidão das medidas. Uma maneira de reduzir o tamanho das partículas das amostras é utilizar eficientes procedimentos de moagem, como o empregado nesse trabalho. Todas as amostras foram moídas criogenicamente por 10 minutos. Para os tipos demerara e mascavo não foram encontrados valores registrados na literatura, nem nos encartes de especificações elaborados por usinas.

4.3.1 Análise por ICP OES

Materiais de referência certificados (CRMs) foram usados para validação do procedimento de decomposição ácida e determinação por ICP OES. Uma vez que não existem materiais de referência certificado para amostras de açúcar, os CRMs NIST 3233 (*Fortified Breakfast Cereal*) e BCR 191 (*Brown Bread*) foram utilizados por apresentarem, dentre os disponíveis no laboratório, a matriz mais semelhante e com concentrações dos elementos de interesse com propriedade certificada.

Além disso, a opção pelo sistema de digestão adotado teve por objetivo diminuir o teor de carbono residual na solução como os que foram observados durante análise por ICP OES em um dos laboratórios que analisaram açúcar para compor os registros da Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO)³⁵. Os resultados para macro e microelementos nas amostras de *Fortified Breakfast Cereal* (NIST 3233) e *Brown Bread* (BCR 191) estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Comparação entre os valores obtidos por ICP OES e os teores certificados de macro e microelementos

Elemento	NIST 3233 ³⁶ (mg kg ⁻¹)	NIST 3233 (mg kg ⁻¹)	BCR 191 ³⁷ (mg kg ⁻¹)	BCR 191 (mg kg ⁻¹)
	Certificado	ICP OES*	Certificado	ICP OES*
Mn	33,1 ± 1,1	30 ± 0,60	20,3 ± 0,7	16 ± 0,5
Mg	1093 ± 37	925 ± 118,50	(500 ± 3)	412 ± 23,5
K	3060 ± 140	3653 ± 136	(3100 ± 4)	3145 ± 105
S	N.C.	1383 ± 267	N.C.	1233 ± 88
P	2592 ± 68	2486 ± 93	(2100 ± 2)	1671 ± 80,5
Zn	628 ± 16	566 ± 22	19,5 ± 0,5	16,5 ± 0,7
Ca	36910 ± 920	28367 ± 7408	(41 ± 3)	337 ± 28,8
Cu	3,97 ± 0,28	4 ± 0,30	2,63 ± 0,07	2 ± 0,5
Fe	766 ± 36	725 ± 16	40,7 ± 2,3	33 ± 0,5
Si	N.C.	800 ± 181	N.C.	181 ± 19,50

* n = 3 digeridos; concentração média ± 2 desvios-padrão

N.C. = propriedade não certificada. Valores entre parênteses = valor de referência, não certificado.

³⁵ Informação pessoal obtida junto ao Professor Dr. Francisco Antonio Monteiro em e-mails em outubro de 2013 e fevereiro de 2015.

³⁶ Publicação do National Institute of Standards and Technology (NIST). Disponível em: <<https://www-s.nist.gov/m-srmors/certificates/3233.pdf>>. Acesso em 10/09/2016.

³⁷ Publicação do Institute for Reference Materials and Measurements. Disponível em: <http://www.lgcstandards.com/medias/sys_master/pdfs/pdfs/h0d/h43/9198192885790/BCR-191-ST-WB-CERT-1506817-1-1-1.pdf>. Acesso em 10/09/2016.

De maneira geral os resultados obtidos por ICP OES foram concordantes com os valores certificados. Desta maneira, o método para determinação dos elementos por ICP OES foi considerado válido e o procedimento de decomposição e determinação por ICP OES foi empregado para a análise das amostras. As amostras foram digeridas em triplicata e as faixas de concentração para Ca, Mg, P, K, S, Mn, Cu, Zn, Fe e Si são mostradas na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Faixa de concentração obtida para os minerais analisados por ICP OES nos diferentes tipos de açúcar

Elemento	Refinado (mg kg⁻¹)	Cristal (mg kg⁻¹)	Demerara (mg kg⁻¹)	Mascavo (mg kg⁻¹)
Mn	0,005 a 0,30	0,03 a 0,4	0,2 a 1,5	4,4 a 25,8
Mg	0,6 a 15,7	2,6 a 32,5	12 a 79	175,8 a 1065,5
K	0,45 a 69,5	4,7 a 81	14 a 49	439,8 a 2891,5
S	5 a 37	16 a 102	41,4 a 163,7	56,3 a 1154,5
P	0,1 a 9	1,5 a 9	4,5 a 20,2	30 a 338,1
Zn	0,07 a 0,5	0,07 a 1	0,09 a 0,36	1,05 a 5,6
Ca	4 a 101,5	106 a 1214	80,2 a 244,2	275 a 2346
Cu	0,005 a 0,230	0,01 a 0,30	0,06 a 0,2	0,35 a 1,7
Fe	1,7 a 17,5	0,8 a 9	3,3 a 57,8	23,5 a 298,2
Si	7,5 a 32	10 a 27	11,4 a 65,4	50 a 2808

Cabe destacar em duas amostras as amostras de açúcar refinado (R21 e R22) a concentração de Cu não foi determinada porque se apresentavam abaixo do limite de detecção ($< 0,03 \text{ mg kg}^{-1}$) nos digeridos analisados por ICP OES.

Pode-se observar que os açúcares demerara e mascavo apresentam os maiores teores para todos os minerais. De maneira geral, os que apresentam em maior concentração são Ca, Mg, K, Fe, S e Si. Destaca-se que estes elementos identificados nos açúcares ocorrem de forma natural na cana-de-açúcar, uma vez que são importantes para o metabolismo vegetal (MARAFANTE, 1993). Estes elementos podem ser encontrados como sais, íons livres e como parte de complexos orgânicos solúveis ou insolúveis. Neste sentido, o potássio é o elemento mais abundante no caldo de cana-de-açúcar e chega a representar até 60% do teor de cinzas desta matriz (CHEN; CHOU, 1993).

Pode-se observar que a concentração dos elementos é variável nas amostras de açúcar, o que era esperado, porque as variedades de cana-de-açúcar apresentam concentrações diferentes, assim como há diferença entre a idade do vegetal, sendo que a planta mais velha apresenta maiores teores de minerais (WALFORD, 1996).

Além do fator matéria-prima, é importante destacar que o processamento da cana-de-açúcar, (que pode ser considerado a partir do momento da colheita) pode ser considerado como um ponto na discussão em razão da possibilidade de contaminação. Esse assunto vem sendo abordado com atenção por muitas organizações do setor sucroenergético (como, por exemplo, a União da Indústria da Cana-de-Açúcar, UNICA; a Sociedade dos Técnicos Açucareiros e Alcooleiros do Brasil, STAB; e o Centro de Tecnologia Canavieira, CTC), assim como estudos técnicos promovidos por estes (BENEDINI; BROD; PERTICARRARI, 2009).

Apesar dos benefícios dos minerais para a saúde e nutrição humana, os minerais presentes no caldo de cana-de-açúcar são removidos durante o processamento, porque atuam como agentes interferentes no rendimento do processo industrial, o que implica em perda de recursos financeiros, energéticos e de matéria-prima. Os principais efeitos negativos que os minerais exercem ocorrem durante o processo de clarificação, uma vez que possuem capacidade de alterar o ponto isoelétrico do caldo o que traz como consequência a complexação de compostos orgânicos e a possibilidade de formação de compostos pigmentados (o que aumenta a cor do caldo e, conseqüentemente, do açúcar); dificuldade do processo de cristalização (e.g., o potássio possui efeito melacigênico) e de solubilização da sacarose (VAN DER POEL; SCHIWECK; SCHWARTS, 1998).

Os minerais podem atuar também danificando os equipamentos ao promover processos de corrosão e incrustações, o que torna ainda mais difícil o controle por parte das usinas (FACCO, 2012). Todo este processo é um novo paradigma que precisa ser acompanhado, uma vez que abre portas para conseqüências sem precedentes no setor, como e.g., a desclassificação do produto e o embargo comercial³⁸.

Além disso, outro efeito depreciativo do excesso de minerais é com relação aos aspectos sensoriais do produto final. Os minerais podem atuar no aumento da cor do produto (ou atuar como catalisadores de processos que modificar a coloração, conforme foi discutido no Capítulo 3) e também na alteração do odor e sabor do produto, conferindo a percepção de sabor metálico (e.g. no caso do ferro) ou amargor (e.g. no caso do cálcio e do magnésio) (LINDSAY, 2010; NATALINO, 2006; OLIVEIRA et al., 2007).

Outro ponto observado nos açúcares brancos foi que os açúcares certificados para processos e para as leis dietéticas apresentaram as menores concentrações dos elementos. Este fato pode ser explicado em relação às normas técnicas exigidas para a obtenção do selo e da certificação, o que reforça aspectos mandatórios (a Boa Prática de Fabricação e Manipulação dos produtos) e contribui para a agregação do diferencial de mercado proposto

³⁸ Informação pessoal obtida por *e-mail* com pesquisadores do Centro de Tecnologia Canavieira, no período de fevereiro a março de 2015.

pelo selo (controle de alergênicos, alimentação adequada para determinada religião etc.) (PECEGE, 2015).

Os valores de concentração obtidos neste experimento encontram-se superiores ao reportado pela Tabela TACO (2011) e pela tabela norte-americana de composição dos alimentos (USDA, 2016), conforme mostrados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Concentração dos nutrientes minerais nas tabelas referência de composição nutricional brasileira (TACO) e norte-americana (USDA)

Açúcar	Elemento	TACO (2011) mg kg⁻¹	USDA (2016) mg kg⁻¹
Refinado	Mn	N.C.	N.C.
	Mg	10 60	0
	K	N.C.	20
	S	Tr	N.C.
	P	Tr	<L.D.
	Zn	40	1
	Ca	Tr	10
	Cu	10	N.C.
	Fe	N.C.	6
	Si		N.C.
	Mn	N.C.	N.C.
	Mg	10	< L.D.
	K	30 N.C.	20
Cristal	S	Tr	N.C.
	P	Tr	<L.D.
	Zn	80	1
	Ca	Tr	5
	Cu	2	N.C.
	Fe	N.C.	N.C.
	Si		N.C.
	Mn	20,3	N.C.
	Mg	800	90
	K	5220	1330 N.C.
Mascavo	S	N.C.	40
	P	380	0,3
	Zn	5	830 N.C.
	Ca	1270	7,1
	Cu	1,7	N.C.
	Fe	83	
	Si	N.C.	

Não há dados para açúcar demerara em ambas.

N.C. não consta

L.D. limite de detecção

Tr – o elemento encontrava-se abaixo do limite detecção, a saber: Ca, Fe, Mn, Zn, K e P – 0,01 mg kg⁻¹; Mg – 0,15 mg kg⁻¹.

Fonte: Elaborado pela autora a partir de TACO (2011) e USDA (2016).

Essa diferença pode ser devida a fatores que influenciam na qualidade e padrão da cana-de-açúcar utilizada para a fabricação dos açúcares dos diferentes países, como por

exemplo, tempo de colheita, tipo de colheita (manual ou mecanizada). Além disso, outras questões que podem contribuir para esta diferença são: amostragem, metodologia de preparo de amostras e condições instrumentais da análise por ICP OES adotadas em ambas as tabelas de referência, uma vez que são etapas importantes da sequência analítica e que podem comprometer o resultado.

Os resultados reportados pela TACO (2011), são resultantes da análise de 3 a 5 amostras das marcas mais conhecidas, coletadas em redes de hipermercados e supermercados responsáveis por 85% das compras domésticas em 9 cidades de todas as macrorregiões do Brasil. A amostragem utilizadas nesse trabalho foi resultante da coleta em 19 cidades (TACO, 2011). As Tabelas TACO e USDA foram colocadas apenas para comparativo uma vez que há poucos dados na literatura que discriminem os limites aceitáveis e discutam o impacto da concentração destes nutrientes nos açúcares. Além disso, uma grande dificuldade é a inexistência de métodos devidamente validados e/ou recomendados para a determinação dos analitos de interesse nesse tipo de amostra.

Os parâmetros técnicos adotados pelas usinas que produzem o açúcar branco se baseiam em especificações internas do setor e na Legislação brasileira para contaminantes em alimentos, uma vez que não há uma Legislação vertical para açúcares que discrimine o padrão aceitável para este produto (BRASIL, 2013 a; USINA ALTO ALEGRE, 2015; USINA GUARANI, 200-a; USINA GUARANI, 200-b).

Os valores observados no conjunto amostrado de açúcar mascavo foram superiores aos das tabelas de referência, à exceção para potássio. A variabilidade neste grupo é ainda maior, já que os produtos são provenientes de pequenos produtores e há uma lacuna na Legislação quanto à padronização deste produto. Natalino (2006) determinou o teor de cobre, cálcio, ferro e magnésio em 97 amostras de açúcar mascavo da região de Cataguases (MG) por espectrofotometria de absorção atômica. Os teores encontrados foram de 0,38 a 24,6 mg kg⁻¹ Cu, 16,8 a 94,1 mg kg⁻¹ Fe, 536,8 a 3134 mg kg⁻¹ Ca e 390,4 a 641,5 mg kg⁻¹ Ca. Comparando-se os resultados com os obtidos nesse trabalho (Tabela 4.6), observam-se diferenças nas faixas de concentração com exceção do Fe, que foi a faixa mais próxima.

O açúcar mascavo é o que apresenta maior teor de minerais, o que pode ser explicado em função do processamento menos agressivo e que preserva os nutrientes presentes naturalmente na cana-de-açúcar (NATALINO, 2006; SILVA, 2003). Uma atenção que se deve ter para este produto é em relação aos aspectos microbiológicos. A composição rica em nutrientes aliada à alta umidade propiciam o desenvolvimento de microrganismos (principalmente bactérias mesófilas, bolores e leveduras), sobretudo em pequenas agroindústrias artesanais que, normalmente, não apresentam padronização das boas práticas de fabricação (PARAZZI et al., 2009).

Para o açúcar demerara, observa-se um padrão de concentração dos elementos minerais mais próximo ao produto que é exportado, o açúcar bruto ou VHP (*Very High Polarization*). Isto ocorre porque parte das usinas adota este padrão³⁹, já que na Legislação brasileira para alimentos não consta, apesar da tentativa em 2013, uma normativa que discuta e normatize o Padrão de Identidade e Qualidade (PIQ) para açúcares (BRASIL, 2013b; SILVA; CRUZ, 2016).

A demanda pelo açúcar demerara vem crescendo em função das tendências de consumo do novo consumidor que prezam pelo consumo de alimentos mais ricos em nutrientes, práticos e que possuam o sabor diferenciado e mais próximo do padrão da alimentação atual (FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2010). Neste sentido, observam-se a presença dos nutrientes em concentração maior do que nos tipos branco, mas o sabor é mais próximo destes dois tipos, o que agrada aos consumidores.

Comparando-se os resultados dos açúcares refinado e cristal, maiores concentrações de ferro foram obtidas no açúcar refinado. Isto pode ser explicado pela possibilidade de contaminação existente em função do maior número de operações unitárias que este produto sofre no processo de purificação. Uma evidência que reforça a possibilidade de contaminação é o fato de o açúcar refinado ter apresentado um valor superior ao recomendado pelas especificações internas das usinas, em que se tolera até 3 mg kg⁻¹, tendo sido registrado um teor quase 6 vezes superior ao máximo tolerado (que foi de 17,5 mg kg⁻¹) (USINA ALTO ALEGRE, 2015; USINA GUARANI, 200-a; USINA GUARANAI, 200-b).

Para cálcio e fósforo, observou-se que o açúcar cristal apresentava maiores concentrações. Para Mn, Mg, K, S, Zn, Cu e Si os teores nos dois tipos de açúcar foram semelhantes, o que demonstra que a eficiência dos processos de refinamento ocorre para parte dos elementos minerais analisados. Isto pode ser visualizado na Figura 4.8.

³⁹ Informação pessoal obtida junto a 5 representantes de Usinas que produzem açúcar VHP e demerara e apoiaram o trabalho. Os nomes serão preservados em função do acordo de firmado, conforme Anexo I do Capítulo 2.

Médias seguidas da mesma letra não possuem diferenças estatísticas entre si a 5% de significância. As barras indicam o erro padrão da média.

Figura 4.8 – Gráficos do teste de Kruskal-Wallis a 5% de significância.

Fonte: Elaborado no software livre R.

4.3.2 Preparo das amostras para análise direta de sólidos

As técnicas de análise direta de sólidos podem ser aplicadas com a finalidade de quantificar os elementos presentes nas diferentes matrizes, com o objetivo de simplificar o processo analítico, diminuir o tempo do processo, diminuir a geração de resíduos (contribuição com a química verde), mas existem algumas dificuldades que ainda precisam ser contornadas visando à determinação quantitativa (NOMURA et al., 2016).

Neste sentido, é possível observar trabalhos aplicáveis a alimentos que propõem a criação de modelos matemáticos para a calibração dos métodos de análise direta para que propiciem as vantagens desejadas, já que a construção de uma curva de calibração para EDXRF (fluorescência de raios-X por dispersão em energia) e LIBS (espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por *laser*) é um fator que pode ser limitante para análises quantitativas (PERUCHI et al., 2014).

Outros trabalhos utilizaram EDXRF com o objetivo de avaliar a qualidade da cana-de-açúcar enquanto matéria-prima e sugeriram a possibilidade de aplicação da referida técnica como maneira de simplificar a rotina analítica das usinas, além de fornecer maior volume de informações e a sugestão da possibilidade de obtê-las on line durante as operações de processamento da referida matéria-prima (MELQUIADES et al., 2012; RACKEMAN et al., 2012).

Assim, as amostras sólidas podem ser analisadas diretamente por LIBS e/ou por EDXRF, como na forma de pastilhas preparadas a partir da prensagem do material seco e cominuído. Algumas estratégias foram avaliadas para o preparo das amostras de açúcar.

A tentativa inicial de produção de uma pastilha à base de xarope de açúcar visava propor uma alternativa analítica simples, de baixo custo e com menor risco de contaminação. Entretanto, as pastilhas formadas, mostradas na Figura 4.9, apresentaram-se quebradiças e com falhas no processo de recristalização da sacarose e com teor de umidade principalmente na parte central da pastilha.

Figura 4.9 - Pastilhas de açúcar refinado (A), cristal (B), demerara (C) e mascavo (D) preparadas a partir do xarope de açúcar

Fonte: Arquivo pessoal.

Além disso, pode-se observar que a pastilha formada não apresentou homogeneidade apropriada, principalmente para o açúcar mascavo. No caso do açúcar mascavo, a recristalização não ocorreu como nos demais tipos e a “pastilha” ficou levemente endurecida somente nas bordas. Esse fato pode ter ocorrido em função da combinação do aquecimento de solução concentrada de açúcar com a falta de um agente antiumectante, como é feito em balas industriais de base de sacarose (BEMILLER; HUBER, 2010; LINDSAY, 2010), que possibilita a secagem do confeito produzido apenas com açúcar.

Mesmo com a tentativa de aumentar o tempo de secagem (de 10 h para 30 h) combinada à redução da temperatura (de 60 para 30 °C) no sistema, o resultado também não foi positivo e apresentou-se com características piores do que a condição teste inicial. A pastilha resultante do aumento de tempo de secagem e redução da temperatura ficou úmida, com textura pastosa e com presença de muitas bolhas de ar, condição que inviabiliza a análise por LIBS (Figura 4.10).

Figura 4.10 – Teste para produção de pastilhas, nas condições de secagem: 30°C/30h, a partir de xarope de açúcar, refinado (A) e mascavo (B).

Fonte: Arquivo pessoal.

A segunda alternativa de preparo das amostras consistiu em prensar a amostra após moagem em moinho criogênico. As amostras foram moídas por 5, 10, 20 e 30 minutos, porém as pastilhas ficaram frágeis, quebrando com muita facilidade. Apenas as amostras moídas por 10 minutos (Figura 4.11) puderam ser compactadas e obtidas um esboço de pastilha, uma vez que as amostras moídas por 5 minutos não apresentaram redução homogênea de granulometria.

Figura 4.11 – Aparência de pastilhas de açúcar cristal sem adição de aglutinante moída por 10 minutos.

Fonte: Arquivo pessoal.

O que pode explicar a quebra das pastilhas é o fato da sacarose não apresentar a propriedade de compactação e de coesividade, sendo necessária a adição de um agente aglutinante. Cabe destacar que para as amostras de açúcar mascavo foi possível obter uma pastilha mais resistente coesa (Figura 4.12).

Figura 4.12 – Pastilha de açúcar mascavo feita a partir de açúcar moído criogenicamente por 10 minutos.

Fonte: Arquivo Pessoal.

Em um trabalho realizado por Silva & Cruz (2015) com três amostras de açúcar mascavo provenientes da região de Piracicaba (SP) observou-se teor médio de 3000 mg kg⁻¹ de amido, o que justifica a obtenção de pastilhas mais resistentes para esse tipo de amostra. França (2013) determinou o teor médio de amido em açúcar do tipo VHP em uma usina no interior do Estado de São Paulo e observou teor de 1300 mg kg⁻¹ para este tipo de açúcar, enquanto o limite aceitável seria de 180 mg kg⁻¹ (OLIVEIRA et al., 2007).

As amostras moídas por 20 e 30 minutos apresentaram-se muito úmidas, uma vez que em decorrência da capacidade higroscópica da sacarose e menores tamanhos de partículas ocorre maior a absorção de umidade atmosférica (KRUG, 2008; BEMILLER; HUBER, 2010; LINDSAY, 2010; SILVA, 2014). Este aspecto dificultou no preparo das pastilhas na prensa hidráulica na etapa de remoção da amostra da matriz de aço inoxidável (Figura 4.13).

Figura 4.13 - Pastilhas de açúcar mascavo moída por 30 (A) e 20 minutos (B) mostrando a dificuldade de compactação e de remoção da prensa

Fonte: Arquivo pessoal.

As amostras foram preparadas com aglutinantes nas proporções de 5 a 50%. As amostras preparadas com 5% e 10% de ambos os aglutinantes, ainda apresentaram-se quebradiças, como mostrado na Figura 4.14.

Figura 4.14 – Aspecto visual da pastilha de açúcar cristal com (A) 5% e (B) 10% de celulose

Fonte: Arquivo Pessoal.

As amostras preparadas com 20% de aglutinante apresentaram-se mais resistentes para a maioria das amostras. Porém, quando analisadas por LIBS, as crateras formadas eram muito irregulares e ocorria variação do sinal analítico nos diferentes pontos de análise, além de apresentarem ejeção de muitas partículas no momento que os pulsos de *laser* atingiam a superfície da amostra.

As pastilhas preparadas com 30 e 50% de aglutinante apresentaram-se mais resistentes (Figura 4.15 e Figura 4.16) e crateras mais homogêneas.

Figura 4.15 – Aparência de pastilhas de açúcar demerara (A) e mascavo (B) confeccionadas com 30 % do aglutinante celulose.

Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 4.16 – Aspecto visual das pastilhas de açúcar refinado confeccionadas com 30% de celulose (A) e 50% de celulose (B).

Fonte: Arquivo pessoal.

Além disso, não houve variação significativa no sinal analítico em análise realizada por LIBS, assim como, não foram observadas rachaduras, trincas, quebra de pastilha durante a análise. De maneira geral, maiores intensidades de emissão para Ca, Fe, Mg, Mn, P, Si e Zn, foram obtidas utilizando-se 30% de celulose e 10 minutos de moagem criogênica. Neste caso, 10 minutos de moagem e pastilhas preparadas com 30% de celulose, foram selecionados para análise das amostras.

Cabe destacar que neste estudo foram utilizados o amido e a celulose como aglutinantes. As crateras formadas nas pastilhas preparadas com celulose eram mais homogêneas e, além disso, ao serem analisadas por LIBS, sem adição de açúcar, foram observados sinais de emissão de Mg, Fe e Si no amido. Como são elementos de interesse nas análises de açúcar, desconsiderou-se o uso de amido como aglutinante. Este teste foi realizado com as pastilhas preparadas com amido e celulose sem e após a moagem criogênica para avaliar possível contaminação no processo de moagem. Não foram observadas diferenças nos sinais de emissão obtidos nas amostras sem e após a moagem, descartando a hipótese de contaminação durante a moagem.

As pastilhas sem aglutinantes eram frágeis ao manuseio, quebrando-se com muita facilidade. A fim de contornar esta dificuldade, foram feitos testes adicionando-se dois tipos aglutinantes às amostras em diferentes proporções. Selecionaram-se dois aglutinantes conhecidos da indústria de alimentos: amido solúvel e celulose microcristalina, para testar a

possibilidade de aplicação para confecção das pastilhas (BEMILLER; HUBER, 2010; LINDSAY, 2010).

A opção por estes polissacarídeos deve-se ao fato destes atuarem como agentes aglutinantes muito utilizados na indústria de alimentos para conferir, dentre outras características, a compactação e coesão de alimentos modelados (MILANI; MALEKI, 2012). Esta ampla utilização decorre do fato de que estes agentes não exercem influência negativa nas demais características físico-químicas e sensoriais dos produtos em que são aplicados.

Um resumo dos procedimentos realizados para o preparo das amostras é mostrado na Tabela 4.8, com algumas considerações sobre os testes.

Tabela 4.8 – Procedimentos realizados para o preparo das pastilhas de açúcar demerara, mascavo cristal e refinado.

Alternativa	Amostra (açúcar)	Aglutinante ¹	Tempo de moagem (minutos)	Observações
1	Xarope 70°Brix	-	-	Recristalização e pastilhas quebradiças
2	100%	0%	5, 10, 20, 30	Pastilhas quebradiças
	95%	5%	10	Pastilhas quebradiças
	90%	10%	10	Pastilhas quebradiças
3	80%	20%	10	Crateras não uniformes; variação no sinal de emissão (LIBS).
	70%	30%	10	Melhor condição
	50%	50%	10	Pode ser utilizada, mas apresentou menores sinais de emissão do que a condição anterior

1: amido solúvel e celulose microcristalina.

- : não se aplica

4.3.3 Análises das pastilhas de açúcar por Fluorescência de raios-X por Dispersão em Energia (EDXRF) e por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS)

As pastilhas de açúcares foram analisadas por LIBS e EDXRF. Para avaliar a condição de análise mais apropriada por EDXRF foram avaliados os *spot sizes* com diâmetros de 1, 3, 5 e 10 mm por meio do cálculo da razão entre as intensidades líquidas dos raios X característicos detectados e os desvios do background (que corresponde à radiação de fundo do espectro de raios X). Os valores das razões calculadas para os *spot size* de 1, 3 e 5 mm foram próximos para os todos analitos. O colimador de 10 mm

apresentou menores valores desta razão para todos analitos e não representa uma boa alternativa para a análise.

Desta forma, optou-se pelo *spot size* com diâmetro de 5 mm porque esta condição permite a análise de uma maior área da amostra, condição também reportada por Silva (2014) como a mais apropriada para análise. Além disso, esta condição garante maior representatividade e diminui o efeito de eventuais problemas de heterogeneidade.

As amostras foram analisadas por EDXRF na forma de pastilhas, mesmo procedimento empregado para análises por LIBS. Os espectros de raios X nas amostras demerara, mascavo, refinado e cristal são mostrados na Figura 4.17.

Figura 4.17- Espectros de fluorescência de raios X de amostra de açúcar cristal, demerara, mascavo e refinado, com tempo total de aquisição de 500s.

Fonte: Elaborado pela autora no software Origin Pro 8.0.

Foi possível identificar os sinais de S K α , K K α , Ca K α e K β , Fe K α e Cu K α nas amostras de açúcares do tipo demerara; P K α , S K α , K K α , Ca K α e K β , Fe K α e K β e Cu K α nas amostras de açúcares mascavo; K K α , Fe K α e Cu K α nas amostras de açúcares refinado; K K α , Ca K α , Fe K α e Cu K α nas amostras de açúcar cristal. De maneira geral, foi possível identificar sinais de P, S, K, Ca, Fe, Zn e Cu por EDXRF nas amostras de açúcares cristal, refinado, demerara e mascavo.

Observou-se um sinal de estrôncio (Sr) e rubídio (Rb) em parte das amostras de açúcar mascavo. A justificativa para a identificação destes elementos nessa amostra pode ser fundamentada com base na ciência da nutrição mineral de plantas. Estes elementos podem atuar como traçadores fisiológicos de cálcio (no caso do estrôncio) e potássio (no caso do rubídio) e não são enquadrados como benéficos ou essenciais à bioquímica das plantas. Em altas concentrações podem atuar como agentes tóxicos ao metabolismo vegetal (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Por não exercerem importância à nutrição humana (efeitos desconhecidos) não se prosseguiu com a determinação destes por ICP OES.

Para as análises por LIBS foram utilizadas as mesmas pastilhas analisadas por EDXRF. As análises por LIBS foram realizadas com 30 pulsos de J cm⁻² (17,5 cm de distância entre a lente e a amostra, 220 mJ), 2,0 μ s de atraso e 5,0 μ s de integração. Para minimizar as variações entre as medidas experimentais decorrentes da micro-heterogeneidade do analito na amostra, trabalhou-se com a combinação de 10 sites (1 replicata = 10 sites). Cada replicata foi resultante da média dos espectros de emissão de 10 sites, e o espectro de emissão de cada site foi obtido em função do número de pulsos acumulados. Assim, para uma situação com 30 pulsos, cada replicata de 10 sites contém a informação gerada por 300 pulsos do *laser*, e em cada pastilha n = 3 replicatas.

Os fragmentos espectrais de Ca, Fe, Mg, Mn, P, Si e Zn são mostrados nas Figura 4.18 a Figura 4.21 para as 25 amostras de açúcar cristal, 12 de açúcar demerara, 22 de açúcar refinado e 28 amostras de açúcar mascavo.

Figura 4.18 - Fragmentos dos espectros de emissão de açúcar mascavo em pastilhas com 30% de celulose, obtidos com 30 pulsos de 50 J cm^{-2} , e medidas após 2 μs de atraso e 5 μs de integração.

Fonte: Elaborado e cedido pela Dr.^a Lidiane Nunes no software Origin Pro 8.0.

Figura 4.19- Fragmentos dos espectros de emissão de açúcar demerara em pastilhas com 30% de celulose, obtidos com 30 pulsos de 50 J cm^{-2} , após 2 μs de atraso e 5 μs de integração.

Fonte: Elaborado e cedido pela Dr.^a Lidianes Nunes no software Origin Pro 8.0.

Figura 4.20- Fragmentos dos espectros de emissão de açúcar cristal em pastilhas com 30% de celulose, obtidos com 30 pulsos de 50 J cm^{-2} , e medidas após 2 μs de atraso e 5 μs de integração.

Fonte: Elaborado e cedido pela Dr.^a Lidiane Nunes no software Origin Pro 8.0.

Figura 4.21- Fragmentos dos espectros de emissão de açúcar refinado em pastilhas com 30% de celulose, obtidos com 30 pulsos de 50 J cm⁻², e medidas após 2 μs de atraso e 5 μs de integração.

Fonte: Elaborado e cedido pela Dr.^a Lidiane Nunes no software Origin Pro 8.0.

Experimentos preliminares realizados por Silva (2014) indicaram a viabilidade de correlacionar os dados de ICP OES com os sinais de emissão de EDXRF (cps μa⁻¹) nas amostras de açúcar demerara, cristal, mascavo e refinado. Observou-se boa correlação para os elementos Ca, S, Fe e K (Figura 4.22).

Figura 4.22 – Gráficos de regressão entre as concentrações de cálcio, enxofre, potássio e ferro obtidas por ICP OES e intensidade de emissão por EDXRF nas amostras de açúcar demerara, cristal, mascavo e refinado.

Fonte: Elaborado pela Dr.^a Lidiane C. Nunes no software Origin Pro 8.

Foi possível obter correlação para o elemento Zn, mas ela apresentava r inferior a 0,90 (SILVA, 2014). Silva et al. (2015) realizaram experimentos preliminares realizados para avaliar a viabilidade de correlacionar os dados de ICP OES com os sinais de LIBS (área de pico) nas amostras de açúcar demerara e mascavo. Observou-se boa correlação para os elementos Fe, Mn, Si e Mg (Figura 4.23).

Figura 4.23 – Gráficos de regressão entre as concentrações de ferro, magnésio, manganês e silício obtidas por ICP OES e os sinais de emissão de LIBS

Fonte: Elaborado pela Dr.^a Lidiane C. Nunes no software Origin Pro 8.

Os resultados obtidos até o momento mostram a viabilidade de empregar LIBS e EDXRF para determinar minerais em amostras de açúcares, mas ainda se faz necessário um estudo mais detalhado para validar o método para a determinação quantitativa. Pretende-se correlacionar os resultados obtidos por ICP OES com os sinais de emissão obtidos por LIBS e EDXRF. Esses resultados indicam ainda que EDXRF pode ser empregada como método de validação cruzada para os resultados obtidos por LIBS.

4.4 Conclusão

Os resultados apresentados consideram alguns aspectos para a etapa de preparo de amostras que foi fundamental para a qualidade das pastilhas utilizadas nas análises por LIBS e EDXRF. Foi possível identificar sinais de emissão de S, Ca, K, Fe, Cu, P, Zn, para os quatro tipos de açúcares (cristal, demerara, refinado e mascavo) analisados e de Rb, Sr e Si para o açúcar mascavo. Por LIBS foi possível identificar os sinais de Ca, Fe, Mg, Mn, Si e Zn.

A avaliação quantitativa realizada neste capítulo permitiu a determinação de elementos minerais de importância industrial e à nutrição humana, como: cálcio, ferro,

potássio, enxofre, fósforo e silício. As condições de análise adotadas para aplicação do método ICP OES foram apropriadas, uma vez que os resultados dos materiais certificados adotados para esta finalidade encontram-se dentro do proposto nos protocolos.

Os estudos realizados indicam a viabilidade de utilizar LIBS e EDXRF para a determinação de minerais em açúcares. Foi possível realizar uma análise qualitativa dos nutrientes minerais presentes em todas as amostras e despontam como promissoras ferramentas analíticas para o controle de qualidade em usinas, ao simplificar a rotina de análise e possibilitar avaliação constante do padrão de minerais no produto.

Referências

ALMEIDA, E. **Utilização das técnicas de fluorescência de raios X por dispersão de energia e reflexão total na pesquisa agropecuária**. 62p. 2001. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

ALVES, L.F.N. **Determinação de metais em óleos lubrificantes utilizando a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser**. 88p. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

BEMILLER, J.N.; HUBER, K.C. Carboidratos. In: **Química de Alimentos de Fennema**. Porto Alegre: Artmed, 2010, cap. 3, pp. 75-130. 900p.

BENEDINI, M.S.; BROD, F.P.R.; PERTICARRARI, J.G. **Perdas de cana e impurezas vegetais e minerais na colheita mecanizada**. Publicação eletrônica do Boletim Coplana. Disponível: http://www.coplana.com/gxpsites/..%5Cgxpfiles%5Cws001%5Cdesign%5CDownload%5CCirculares%5CPerdas_na_colheita_mecanizada.pdf>. Acesso em 21/07/2016.

BERTÍN, E. P. **Principles and practice of X-ray spectrometric analysis**. London: Plenum Press, 1975. 1079p.

BOSS, C.B.; FREDEEN, K.J. **Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry**. 3ª ed. Shelton: Perkin Elmer Corporation. 2004. 120p.

BRASIL a. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA/MS). **Resolução nº 42, de 29 de agosto de 2013**. Publicação em versão eletrônica (2013). Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/CRC/Resolucao42-ANVISA.pdf>. Acesso em 11/09/2016.

BRASIL b. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Portaria nº 152, de 6 de dezembro de 2013**. Publicação Em Versão eletrônica (2013). Disponível em: <http://www.lex.com.br/legis_25168439_PORTARIA_N_152_DE_6_DE_DEZEMBRO_DE_2013.aspx>. Acesso em 11/09/2016.

CHEN, J.C.P.; CHOU, C. **Cane sugar handbook: a manual for cane sugar manufacturers and their chemists**. 12th ed. New York: John Wiley, 1993. 1090p.

FACCO, J.Z. **Influência das impurezas minerais no tratamento do caldo para açúcar cristal**. Monografia apresentada ao programa de Pós Graduação MTA: Gestão de Produção Industrial Sucroenergética. 27p. Universidade Federal de São Carlos, Piracicaba, 2012.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. FIESP. **Brasil Food Trends 2020**. Documento em versão eletrônica. Disponível em: <http://www.brazilfoodtrends.com.br/Brasil_Food_Trends/index.html>. Acesso em 24/02/2016.

FRANÇOSO, I. L.T. **Efeito da α -amilase na etapa de clarificação do caldo de cana-de-açúcar**. 107p. Dissertação (Mestrado em Ciências), Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

GINÉ, M.F. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)**. 1998. Documento em versão eletrônica. Disponível em: <http://apostilas.cena.usp.br/Fernanda/Livro%20ICP%20OES.pdf>. Acessado em 24/04/2016.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace elements from soil to plants**. 2^a edition. New York: Springer, 2007. 550p.

KRUG, F.J. (Org). **Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1^a edição. Piracicaba, 2008. 340p.

KRUSKAL, W.H.; WALLIS, W.A. Use of Ranks in One-Criterion Variance Analysis. **Journal of the American Statistical Association**, v 47, n 260, pp. 583- 621, 2012.

LINDSAY, R.C. Aditivos Alimentares. In: **Química de Alimentos de Fennema**. Porto Alegre: Artmed, 2010, cap. 11, pp. 537-584. 900p.

MARAFANTE, L.J. **Tecnologia da Fabricação do Alcool e do Açúcar**. 1^a ed. São Paulo: Cone Ed., 1993. p. 29-115. 148p.

MELQUIADES, F.L.; BORTOLETO, G.G.; MARCHIORI, L.F.S.; BUENO, M.I.M.S. Direct determination of sugar cane quality parameters by X-ray spectrometry and Multivariate Analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 43, pp. 10755- 10761, 2012.

MENDIBURU, F. **Agricolae: Statistical Procedures for Agricultural Research**. R package version 1.2-4. 2016. Disponível em: <<https://CRAN.R-project.org/package=agricolae>>. Acesso em 10/08/2016.

MILANI, J.; MALEKI, G. Hydrocolloids in Food Industry. In: VALDEZ, B. (Ed.) **Food Industrial Processes - Methods and Equipment**. 414p. Capítulo 2, p. 17-38. Publicação online do InTech (2012). Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/food-industrial-processes-methods-and-equipment/hydrocolloids-in-foodindustry>>. Acesso em 07/09/2016.

NASCIMENTO FILHO, V.F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF)**. Publicação do Departamento de Física e Meteorologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), Piracicaba, 1999. Disponível em: <apostilas.cena.usp.br/Virgilio/cen-5723/EDXRF_TXRF.doc>. Acesso em 15/04/2016.

NASCIMENTO, B.L.M.; SILVA, L.D.; OLIVEIRA, J.D. Quantificação de Ferro e Cobre em Olerícolas oriundas de sistema orgânico e convencional. **ACSA – Agropecuária Científica no Semi-Árido**, v.8, n.4, p 49-54, 2012.

NATALINO, R. **Caracterização de açúcar mascavo aplicando análise das componentes principais a dados espectrofotométricos**. 52p. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciência), Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

NOMURA, C.S.; SANTOS JUNIOR, D.; NUNES, L.C.; GUERRA, M.B.B.; CARVALHO, G.G.A.; OLIVEIRA, P.V.; KRUG, F.J. Análise direta de sólidos e suspensões. In: KRUG, F.J.; ROCHA, F.R.P. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. São Paulo: EditSBQ – Sociedade Brasileira de Química, 2016, cap. 5, p. 137-196.572p.

OLIVEIRA, D.T; ESQUIAVETO, M.M.M.; SILVA JÚNIOR. Impacto dos itens da especificação do açúcar na indústria alimentícia. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 27(supl.): 99-102, ago. 2007.

PARAZZI, C; JESUS, D.A.; LOPES, J.J.C.; VALESCHI, O.A. Análises microbiológicas do açúcar mascavo. **Bioscience Journal**, v. 25, n. 3, p. 32-40, 2009.

PECEGE. PROGRAMA DE EDUCAÇÃO CONTINUADA EM ECONOMIA E GESTÃO DE EMPRESAS (DEPARTAMENTO DE ECONOMIA, ADMINISTRAÇÃO E SOCIOLOGIA/ESALQ). **Custos de produção de cana-de-açúcar, açúcar, etanol e bioeletricidade no Brasil: Fechamento da safra 2014/2015 e Acompanhamento 2015/2016**. Piracicaba: Universidade de São Paulo (Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz). 73p. 2015.

PERUCHI, L.C.; NUNES, L.C.; CARVALHO, G.G.A.; GUERRA, M.B.B.; ALMEIDA, E.; RUFINI, I.O.; SANTOS JR, D.; KRUG, F.J. Determination of inorganic nutrients in wheat flour by laser-induced breakdown spectroscopy and energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 100, p. 129-136, 2014.

R CORE TEAM. **R: A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. 2016. Disponível em: <<https://www.R-project.org/>>. Acesso em 10/08/2016.

RACKEMAN, D.W.; CRIPPS, L.L.; CHOCHAN, P.; EAST, C.; DOHERTY, W.O.S. On-line scale monitoring device. **International Sugar Journal**, v. 114, p. 1354, 2012.

SILVA, C.S.; NÓBREGA, J.A. Análise de suspensões de argilas por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido com configuração axial. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1194-1196, 2002.

SILVA, F.C.; CESAR, M.A.A. **Pequenas indústrias rurais de cana-de-açúcar: melão, rapadura e açúcar mascavo**. Embrapa Informação Tecnológica, Brasília, 2003, 155p.

SILVA, A.F.S. **Aplicação de métodos instrumentais para avaliação do perfil mineral em açúcares de mesa comercializados na cidade de Piracicaba**. 2014. 65 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciências dos Alimentos) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2014.

SILVA, A.F.S.; CRUZ, S.H. **Quantification of vegetable impurities in Brazilian sugar**. In: Simpósio Latinoamericano de Ciências dos Alimentos. 2015. Publicação em versão eletrônica. Disponível em: <https://proceedings.galoa.com.br/slaca/slaca-2015/trabalhos/quantification_of_vegetable_impurities_in_brazilian_sugar#sthash.QzJ6rudD.dpuf>. Acesso em 07/09/2016.

SILVA, A.F.S.; NUNES, L.C.; KRUG, F.J.; CRUZ, S.H. Análise de açúcares cristal, refinado, mascavo e demerara por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS). In: VIII Simpósio Científico dos Pós-Graduandos no CENA/USP, 2015, Piracicaba. **Anais...** Piracicaba: CENA, 2015, p.06.

SILVA, A.F.S.; CRUZ, S.H. Brazilian Sugar in Domestic Retail: The Quality of Sugar Consumed in the State of Sao Paulo. **Natural Science**, v 8, Carbohydrates Special Issue, p. 160-169, 2016.

SOUSA, V.M. **Desenvolvimento de método para a determinação de Irídio, Paládio, Platina e Ródio por ICP OES em sílica mesoporosa para uso catalítico**. 2012. 91p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SOUZA, P.F. **Determinação direta de silício em folhas de cana-de-açúcar por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser**. 87p. 2012. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

TABELA BRASILEIRA DE COMPOSIÇÃO CENTESIMAL – TACO/Unicamp. Publicação Eletrônica. Disponível em: <http://www.unicamp.br/nepa/taco/contar/taco_versao2.pdf>. Acesso em 01/06/2016.

UNITED STATES OF AMERICA. UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (USDA). **Food Composition Databases**. Publicação eletrônica (2016). Disponível em: <<https://ndb.nal.usda.gov/ndb/foods>>. Acesso em: 11/09/2016.

USINA ALTO ALEGRE. **Produtos**. Publicação eletrônica (2015). Disponível em: <<http://www.altoalegre.com.br/produtos.aspx>>. Acesso em 09/09/2016.

USINA GUARANI a. **Especificação técnica do açúcar cristal classificado**. Publicação eletrônica (200-). Disponível em: <www.aguarani.com.br/laminas/download/914ca992108c80efc3f891a0622418dc.pdf>. Acesso em 09/09/2016.

USINA GUARANI b. **Especificação técnica do açúcar refinado granulado**. Publicação eletrônica (200-). Disponível em: <www.aguarani.com.br/laminas/download/f7f64cff5326f04235c0e4cbfca7839b.pdf>. Acesso em 09/09/2016.

VAN DER POEL, P.H.; SCHIWECK, H.; SCHWARTS, T. **Sugar Techonology: beet and cane sugar manufacture**. Berlin: Dr. Albert Bartes, 1998, 1120p.

VAZ JUNIOR, S. **Análise Química Instrumental e sua Aplicação em Controle de Qualidade de Biocombustíveis**. Circular Técnica da Embrapa, 2010. Documento em versão eletrônica disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/872917/1/CIT03.pdf>>. Acesso em 01/02/2016 .

WALFORD, S.N. Composition of cane juice. **Proceedings of the South African Sugar Technologist's Association**, v. 70, p. 256-266, 1996.

5 CONCLUSÃO

As amostras de açúcar analisadas quanto aos atributos de caracterização apresentaram padrão semelhante para pH e alta variação no teor de umidade, o que pode ser explicado com base no tipo de produto (granulometria), em processos industriais ineficientes (secagem) e armazenamento inadequado. Quanto ao teor de resíduos insolúveis, é possível observar que os teores estão muito acima do padrão recomendado pela Copersucar. A alteração do padrão da matéria-prima pode ser o principal fator que explica este fenômeno.

A avaliação do teor de minerais revelou que os elementos em maior concentração nos açúcares são: cálcio, potássio, enxofre, silício e ferro. Foi possível determinar elementos de importância toxicológica, como o cobre, e observou-se que os teores observados nas amostras analisadas encontram-se dentro dos limites de especificação. A aplicação do método instrumental multielementar ICP OES foi fundamental para este estudo, que visava, sobremaneira, o caráter quantitativo.

As análises conduzidas pelos métodos de análise direta de sólidos permitiram a identificação e avaliação qualitativa para todos os elementos de importância para o setor. Além disso, observou-se a possibilidade de aplicação destes métodos com o objetivo de quantitativo.