

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

Avaliação de parâmetros físicos, químicos e microbiológicos formadores de flocos
em açúcar cristal branco

Roberta Bergamin Lima

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em
Ciências. Área de concentração: Microbiologia Agrícola

Piracicaba
2017

Roberta Bergamin Lima
Licenciada em Ciências Biológicas

**Avaliação de parâmetros físicos, químicos e microbiológicos formadores de flocos em açúcar
cristal branco**

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

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

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em
Ciências. Área de concentração: Microbiologia Agrícola

Piracicaba
2017

RESUMO

Avaliação de parâmetros físicos, químicos e microbiológicos formadores de flocos em açúcar cristal branco

A cana-de-açúcar, matéria-prima para a produção de açúcar cristal, é uma das maiores e mais antigas culturas agrícolas exploradas no mundo. O Brasil se destaca como maior produtor de açúcar cristal do mundo, exportando grande parte de sua produção, sendo a indústria de refrigerantes um dos maiores consumidores. No entanto, a composição química do açúcar pode conter inúmeros compostos que promovem a formação de flocos ácidos (ABF), reduzindo a aceitação do produto ao consumidor. Para o açúcar de beterrada o principal composto apontado como precursor dos ABF é a saponina, no entanto não há indícios da relação desse composto para os flocos de açúcar de cana-de-açúcar. A elucidação da característica química dos ABF foi alvo de inúmeros estudos, no entanto, nenhum outro estudo científico coordenou diversas especialidades técnicas no intuito de desmistificar a ampla composição química dos ABF de açúcar de cana-de-açúcar. Este estudo teve como objetivo identificar a composição química utilizando diferentes técnicas analíticas, tais como, métodos histoquímicos em microscopia ótica, microscopia de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS) e espectrometria de massas (Q-ToF e MALDI-MS). Inicialmente foram analisadas 10 tipos de açúcar cristal, quanto a sua composição e formação de flocos ácidos, a fim de correlacionar esses dois parâmetros e os resultados mostraram que todas as amostras de açúcar analisadas apresentaram a formação de flocos, sendo que os parâmetros que mais se relacionaram à sua formação foram a Cor ICUMSA, turbidez e compostos fenólicos. Posteriormente, utilizou-se resina de adsorção optiporeSD-2 para avaliar a retiradas de compostos indesejáveis presentes no açúcar que levam a formação dos ABF, e foi possível observar a eficiência da resina na retirada de compostos que formam os flocos, bem como na retirada de compostos coloridos do xarope de açúcar. A avaliação química dos flocos mostrou que eles são formados por compostos de diferentes classes químicas, uma vez que pelas análises histoquímicas, foi possível observar a presença de tecidos celulares da cana-de-açúcar, tais como, xilema, epiderme, estômatos e parênquimas, na constituição dos flocos ácidos. Os compostos minerais detectados, em maior proporção, pelas análises em MEV/EDS foram silício, alumínio, enxofre e ferro. Através das análises em Q-ToF e MALDI-MS foi possível identificar compostos como p-hidroxibenzaldeído, vanilina, ácido triacontanóico, ácido hexadecanóico, ácido n-octadecanóico e ácido octacosanóico na composição dos flocos. Estes compostos são encontrados em tecidos vegetais, confirmando que os flocos ácidos são formados por partículas de células vegetais de cana-de-açúcar que não são totalmente removidas durante o tratamento do caldo e acabam aderidas ao cristal de sacarose. Confirmando que não há relação entre os ABF e o composto da saponina. Para as análises microbiológicas não houve a detecção de micro-organismos na composição dos flocos analisados. Por fim o pH foi o parâmetro que mais influenciou na formação dos ABF.

Palavras-chave: Açúcar cristal; Flocos ácidos; Análise histoquímica; Fenólicos; Espectrometria de massas

ABSTRACT

Evaluation of physical, chemical and microbiological parameters for acid beverage floc formation in white crystal sugar

Sugarcane, the raw material for the production of crystal sugar, is one of the largest and oldest agricultural crops in the world. Brazil stands out as the largest producer of crystal sugar in the world, exporting much of its production to the soft drinks. However, the chemical composition of sugar may contain numerous compounds that promote the formation of acid beverage flocs (ABF), reducing product acceptance. For beet sugar the main compound indicated as precursor of the ABF is saponin, however there are no indications of the relation of this compound to the sugar cane ABF. The elucidation of the chemical characteristics of the ABF has been the subject of numerous studies, however, no other scientific study has coordinated several technical specialties in order to demystify the broad chemical composition of the cane sugar ABF. Initially 10 types of crystal sugar were analyzed for their composition and formation of ABF in order to correlate these two parameters and the results showed that all the sugar samples analyzed presented the formation of ABF, and the parameters that were most related to its formation were the ICUMSA Color, turbidity and phenolic compounds. Subsequently, optipore SD-2 adsorption resin was used to evaluate the removal of undesirable compounds present in the sugar that lead to the formation of ABF, and it was possible to observe the efficiency of the resin in the withdrawal of compounds that form the ABF, as well as in the removal of colored sugar syrup compounds. The chemical evaluation of the ABF showed that they are formed by compounds of different chemical classes, since by histochemical analyzes, it was possible to observe the presence of sugarcane cell tissues, such as xylem, epidermis, stomata and parenchyma, In the constitution of the ABF. The mineral compounds detected, to a greater extent, by the SEM / EDS analysis were silicon, aluminum, sulfur and iron. Through the analyzes in Q-ToF and MALDI-MS it was possible to identify compounds such as p-hydroxybenzaldehyde, vanillin, triacontanic acid, hexadecanoic acid, n-octadecanoic acid and octacosanoic acid in the composition of ABF. These compounds are found in vegetative tissues, confirming that the ABF are formed by particles of sugarcane plant cells that are not totally removed during the treatment of the broth and end up adhered to the sucrose crystal. Confirming that there is no relationship between the ABF and the saponin compound. For the microbiological analyzes, there was no detection of microorganisms in the analyzed ABF composition. Finally, pH was the parameter that most influenced the formation of ABF.

Keywords: Crystal sugar; Acid beverage floc; Histochemical analysis; Phenolic compounds; Mass spectrometry

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo com uma produção estimada para a safra 2017/18 de 647,63 milhões de toneladas sendo que a produção de açúcar deverá atingir 38,7 milhões de toneladas. No acumulado de janeiro a dezembro de 2016, as exportações brasileiras de açúcar alcançaram 20,01 milhões de toneladas, um aumento de 28,59% do montante exportado no mesmo período do ano anterior (CONAB, 2017).

De acordo com Ashurst (1998), 70% do açúcar produzido no mundo é usado em alimentos e bebidas, essas que são adoçadas com cerca de 7 a 12% (m/v) com açúcar cristal. No entanto, a formação de precipitados em bebidas carbonatadas, chamados de flocos ácidos (ABF), causa preocupação à indústria açucareira, pelo desconhecimento de sua composição química e causa de sua formação (MURTAGH e TEBBLE, 1997). Os ABF apresentam-se na forma semelhante à uma neblina turva nas bebidas e embora sua aparência se assemelhe a fungos, se caracterizam por se desfazerem facilmente perante agitação (MOREL DU BOIL, 1997). Embora, não haja relatos que ABF sejam prejudiciais à saúde, seu aparecimento desqualifica o produto pela aparência turva, cheia de precipitados indesejáveis.

Eis e colaboradores, em 1952, elucidaram a característica química do ABF produzidos em amostras de açúcar de beterraba, como sendo saponinas, não obtendo correspondência para amostras de açúcar provindos de cana-de-açúcar. Embora não houvesse consenso entre os pesquisadores, o ABF em cana-de-açúcar é considerado um complexo de sílica, polissacarídeos, proteínas, ceras e outros compostos orgânicos, sendo que o mecanismo de formação de ABF ainda não está plenamente elucidado (FOONG et al., 2004; EDYE, 2004). Segundo Clarke et al. (1978), a formação dos ABF, tem início com a formação de um floco intermediário, através da interação de proteínas com polissacarídeos. Na sequência há interação com amido, dextranas, silicatos, substâncias coloidais solúveis e outros polissacarídeos, levando ao aumento do diâmetro dos flocos.

De qualquer forma, esforços para identificar a natureza química dos ABF de cana-de-açúcar têm levado à análise e identificação de várias impurezas no açúcar como amido, dextrana, ceras, minerais e proteínas (ROBERTS e CARPENTER, 1974; STANSBURY e HOFFPAUIR, 1959), no entanto, há poucas pesquisas atuais que ofereça ao setor informações que os permitam a busca por solucionar esse problema ainda presente na indústria que acarreta perdas econômicas.

A fim de evitar esse problema e perdas de fabricação pela formação dos flocos ácidos as indústrias de refrigerantes utilizam resinas de diferentes tipos para purificação do xarope de açúcar, onde retiram compostos que dão cor, odor e sabor desagradável ao açúcar, tornando-o

mais puro e livre de compostos precursores de flocos ácidos que possam vir a depreciar a produção de bebidas como refrigerantes. No entanto, tal processo exige um investimento econômico alto dessas empresas que cobram cada vez mais das usinas um açúcar de melhor qualidade e livre dessas impurezas que possam levar à formação dos flocos ácidos. Nesse cenário se torna de extrema importância desvendar o agente responsável por esse problema a fim de evitá-lo durante a fabricação do açúcar cristal usado entre outras coisas, para adoçar bebidas carbonatadas ácidas.

2. CONCLUSÃO

Todas as amostras de açúcar analisadas apresentaram formação de flocos ácidos e os parâmetros que mais se relacionam à formação desses compostos são os compostos fenólicos presentes no cristal de açúcar, a cor ICUMSA do açúcar seguida da turbidez.

O tratamento realizado no xarope de açúcar branco em resina de adsorção mostrou-se eficiente na purificação das amostras, reduzindo significativamente a cor e turbidez das amostras. O tratamento não apresentou excessivas perdas nos teores de sacarose, muito embora ocorra um aumento nos teores de açúcares redutores. Após o uso da coluna foi observado, durante o processo de lavagem e regeneração da resina, a presença de precipitados semelhantes aos flocos, levando a considerar que os agentes que levam a formação dos flocos ficam adsorvidos a resina durante o tratamento purificando a amostra.

Os resultados químicos mostraram que os flocos ácidos são formados por remanescentes de células vegetais da cana-de-açúcar que não são retirados durante o processo de tratamento do caldo de cana e acabam aderidos ao cristal de açúcar. Esses, quando em meio ácido se unem formando precipitados. Por se tratarem de resíduos celulares, os flocos ácidos são ricos em diferentes compostos químicos, dentre eles, lipídios, ácidos graxos, proteínas, pectinas e polissacarídeos, fenólicos da parede celular e grânulos de amido. Alguns compostos fenólicos característicos de cana-de-açúcar foram identificados como fazendo parte dos ABF. Sendo possível concluir também que há significativas concentrações de silício e alumínio e que não há micro-organismos presentes na composição dos flocos ácidos.

Além disso, observou-se formação de flocos em todos os pH e temperaturas testados. Sendo o pH é um fator que interfere na formação dos flocos ácidos e que sua formação independe da temperatura de análise.

REFERÊNCIAS

- ABIR- Associação Brasileira das Indústrias de Refrigerantes e Bebidas Não Alcoólicas, disponível em: <<http://abir.org.br/tags/consumo-de-bebidas/>> Acessado em: abr. de 2017.
- ABOGO MABALE, A. J.; SUEBANG, F. C.; ONDO AZI, A. S.; YEMELONG, J. N.; ONDO, J. A.; NSI, E. E.; EBA, F. Chemical composition of a standard sugarcane wine of *Saccharum Officinarum* Linn from Woleu-Ntem, Gabon. In: **Journal of Agrculture and Sustainability**. v. 3, n. 2, 2013.
- ALEXANDER, J.; PARRISH, J. Silica in Raw and Clarified Cane Juices. **The South African Sugar Journal**, p. 573-589, 1953.
- ANDRADE, L. A. B. Cultura da Cana-de-açúcar. In: CARDOSO, M. das G. **Produção artesanal de aguardente**. Lavras, 2001.
- ARANTES, T. M.; CHRISTOFOLETI, G. B.; MARABEZI. K.; GGURGEL, L. V. A.; CURVELO, A. A. S. Estudo preliminar de extrativos do bagaço de cana-de-açúcar. In: **32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. Fortaleza, 2009.
- ARAÚJO, A. D. Processo de clarificação do caldo de cana pelo método da bicarbonatação. **Revista Ciências e Tecnologia**, n. 1, p. 1-6, 2007.
- ASHURST, P. The Chemistry and Technology of Soft Drinks and Fruit Juices. **Sheffield Academic Press**. 1998.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA de NORMAS TÉCNICAS. **NBR11246: açúcar: contagem de bactérias mesófilas aeróbias** (método I), 2 p., 1988^a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA de NORMAS TÉCNICAS. **NBR11248: açúcar: determinação de contagem de cores e leveduras**, 2 p., 1988^b.
- AZIZIAN, S.; HAERIFAR, M.; BASIRI-PARSA, J. Extended geometric method: A simple approach to derive adsorption rate constants of Langmuir–Freundlich kinetics. **Chemosphere**, v. 68, p. 2040-2046, 2007.
- BICHSEL, S. E.; WILSON, T. Methods of Analysis of White Sugar. In: Pennington e Baker. **Van Nostrand Reinhold**, Nova York, p. 289-302, 1990.
- BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method for total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, p. 911-917, 1959.
- BORGES, E. P.; LOPES, M. L.; BERNARDINO, C.; GODOY, A.; RÉ F. E.; CHERUBIN, R. A.; PAULILO, S. C. L.; AMORIM, H. V. The benefits of applied research: 37 years of discoveries, adaptations and solutions. **Sugar Industry**. n. 4, v. 140, p. 209-216, 2015.

- BOURZUTSCHKY, H. C. C. Color formation and removal: options for the sugar and sugar refining industries: a review. **Zuckerindustrie**, v. 130, n. 7, p. 545-553, 2005.
- BOURDIN, B.; ADENIER, H.; PERRIN, Y. Carnitine is associated with fatty acid metabolism in plants. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 45, p. 926-931, 2007.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria nº 152, de 6 de dezembro de 2013. REGULAMENTO TÉCNICO DO AÇÚCAR. D.O.U. de 11 de dezembro de 2013. Disponível em: <<http://www.lex.com.br/legis_25168439_PORTARIA_N_152_DE_6_DE_DEZEMBR_O_DE_2013.aspx>> Acesso em: 8 dez. 2016.
- BRAZ, H. Garapa boa deve vir de cana apropriada. **Suplemento Agrícola - O Estado de São Paulo**, p. 1-3, 2003.
- CAMARGO, C. A.; Conservação de Energia na Indústria do Açúcar e do Álcool: Manual de Recomendações, **IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas**, São Paulo, 693 p., 1990.
- CASAGRANDE, A. A. **Tópicos de morfologia e fisiologia da cana-de-açúcar**. Jaboticabal: FUNEP, 180 p., 1991.
- CASTRO, S. B. de; ANDRADE, S. A. C. Tecnologia do Açúcar. Recife: **Universitária UFPE**, 2007.
- CENTRO DE TECNOLOGIA CANAVIEIRA. Determinação de sulfito por espectrofotometria em açúcar. **CTC-LA-MT1-009**, v. 1, p. 2-13, 2005.
- CELESTINO, S. M. C. Produção de refrigerantes de frutas. **Embrapa Cerrado**, 29 p., 2010.
- CHEN, J.; CHOU, C. C. **Cane Sugar Handbook**. John Wiley e Sons. 1993,
- CHEN, J. C. P. **Cane Sugar Handbook: a manual for sugarcane manufactures and their chemists**. 11 Ed. New York: John Wiley, p. 20-82, 1993.
- CLARKE, M.; ROBERTS, E.; GODSHALL, M. A. Beverage Floc and Cane Sugar. **International Sugar Journal**, v. 80, p. 197-200, 1978.
- CLARKE, M. A.; BLANCO. R. S.; GODSHALL, M. A. Color tests and onther indicators of raw sugar refining characterisriscs. In: **Proceedings of the sugar processing research conference**. New Orleans, p. 284-302, 1984.
- CLARKE, M. A.; LEGENDRE, R. B. Qualidade da cana-de-açúcar: Impactos no rendimento do açúcar e fatores da qualidade. **STAB**, v. 17, n.6, p. 36-40, 1999.
- COHEN, M., DIONISIO, O., DRESCHER, S. The isolation and characterization of certain impurities responsible for quality problems in refined cane sugar. Publications of Technical Papers and Proceedings of the 29th: **Annual Meeting of Sugar Industry Technologists**, p. 123 -164, 1970.

- COLOMBO, R., YARIWAKE, J. H., QUEIROZ, E. F., NDJOKO, K., HOSTETTMANN, K. On-line identification of minor flavones from sugarcane juice by LC/UV/MS and post-column derivatization. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 9, 1574-1579, 2009.
- CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira. Disponível em <<
http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17_04_20_14_04_31_boletim_cana_portugues_-_1o_lev_-_17-18.pdf>> Acessado em jun. de 2017.
- COPERSUCAR. Centro de Tecnologia de Cana (CTC). **Manual de controle químico da fabricação de açúcar**. Piracicaba, 261p. 2001.
- DELGADO, A. A.; AZEREDO CÉSAR, M. A. **Elementos de tecnologia e engenharia do açúcar de cana**. Vol. II. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1977.
- DOHERTY, W. O. S.; RACKEMANN, D. W. Stability of sugarcane juice – a preliminary assessment of the colorimetric method used for phosphate analysis. **Zuckerindustrie**, v. 133, n. 1, p. 24-30, 2008.
- DOW. **Dow water and process solutions**. Disponível em <<
http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0032/0901b803800326ca.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-01837.pdf&fromPage=GetDoc. Acessado em fev. de 2015.
- DOW BRASIL, **Dowex Resinas de Troca Iônicas**. Disponível em <<
<http://oilandgas.dow.com/pdf/rio/DOWEX.pdf> >> Acessado em ago. de 2015.
- EDYE, L. A. Sugar Quality in Soft Drink Manufacture: the Acid Beverage Floc. **Advances in Experimental Medicine and Biology**, v. 542, p. 317-326, 2004.
- EIS, F. G.; CLARK, L. W.; MCGINNIS, R. A.; ALSTON, P. W. Floc in carbonated beverages. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 44, p. 2844-2848, 1952.
- FERNANDES, A. P.; SANTOS, M. C.; FERREIRA, M. M. C.; NOGUEIRA, A. R.; NOBREGA, J. A. Aplicação de análise quimiométrica na diferenciação de açúcar. In: **REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA**, 27, Salvador, 2004.
- FENNEMA, O. R. **Food Chemistry**. 3th. New York: Ed. Marcel Dekker, 1996.
- FOONG, K. K. W. The Kinetics of Floc Formation in Acid Beverage Produced from Cane Sugar. Tese de Doutorado. School of Chemical Engineering and Industrial Chemistry, The University of New South Wales, 2003.

- FOONG, K. K., AMAL, R.; DOHERTY, W. O. S.; EDYE, L. A. Flocculation of Silica by High Molecular Weight Polysaccharides. **Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing**. v. 12, p. 341–354, 2004.
- GODOY, O. P.; TOLEDO, F. F. Plantas extrativas: cana-de-açúcar, amendoim, girassol, mamona, mandioca, soja. Piracicaba: ESALQ, v.1, 1972.
- GOKMEN V, SERPEN A. Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of dark colored compounds from apple juice using adsorbent resin. **Journal Food Engineering**. v. 53, p. 221-227, 2002.
- GREGORY, M., BAAS, P. A survey of mucilage cells in vegetative organs of the dicotyledons. **Israel Journal of Botany**, v. 38, p. 125–174, 1989.
- HODGE, J. E. Chemistry of browning reactions in model systems. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 1, p. 928 - 943, 1953.
- ICUMSA . Methods Book, GS 2/3-40 A – **The ICUMSA 10-Day Acid Beverage Floc Test for White Sugar-Official**. ICUMSA methods book. Berlin: Aims, 2005.
- ICUMSA, methods book. GS1/3-7. **Determination of the solution colour of raw sugar, brown sugar and coloured syrups at pH 7.0 – Official**. ICUMSA methods book. Berlin: Aims, 2011.
- ICUMSA, methods book. GS2/3-10. **The determination of White Sugar Solution Colour – Official**. ICUMSA methods book. Berlin: Aims, 2011.
- ICUMSA, methods book. GS1/3/4/7/8-13. **The Determination of conductivity Ash in Raw Sugar, Broown Sugar, Juice, Syrup and Molasses - Official**. ICUMSA methods book. Berlin: Aims, 2011.
- ICUMSA, methods book. GS2/3/9-17. **The Determination of conductivity Ash in Refined Sugar Products and in Plantation Sugar - Official**. ICUMSA methods book. Berlin: Aims, 2011.
- JENKINS, G. H. **Introduction to cane sugar technology**. New York: Elsevier Publishing Company, 478 p.,1966.
- JENSEN, W. A. **Botanical histochemistry: principles and practice**. W.H. Freeman and Company, San Francisco, 408p., 1962.
- JOHANSEN, D. **Plant microtechnique**. New York, McGraw-Hill Book Co. Inc. 523 p., 1940.
- JOSINO, A. S.; COUTINHO, M. D. H.; PESSOA, H. L. F. Característica de cultivo e da nutrição. **Revista: Conceitos**, p.133-141. 2005.
- KHAN, R. **Pure and Applied Chemistry**. v. 56, p. 833, 1948.

- KONEN, J. C.; WILSON, J. R. Replacing carbonaceous adsorbents with acrylic and styrenic Strong base anion resins in cane sugar decolorization applications. **International Society of Sugar Cane Technology**, v. 5, n. 14, p. 1-7, 1992.
- KORNDÖRFER, G. H., PEREIRA, H. S., CAMARGO, M. S. Papel do silício na produção da cana-de-açúcar. **STAB**, v. 21, n. 1, p. 6–9, 2002.
- KUAN, W. H.; LO, S. L.; CHANG, C. M.; WANG, M. K. A geometric approach to determine adsorption and desorption kinetic constants. **Chemosphere**, v. 41, p. 1741-1747, 2000.
- LANDI S.; MANTOVANI G. Ion exchange in the beet-sugar industry. **Sugar Technology Reviews**. v. 3, p. 1-67, 1975.
- LARSSON, A.; WALLDAL, C.; WALL, S. Flocculation of Cationic Polymers and Nanosized Particles. **Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 159, p. 65–76, 1999.
- LEITÃO, M. F. F. Microbiologia de sucos e produtos ácidos. **Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos**, Campinas, n. 33, p. 9-42, 1973.
- LEMO, L. R.; NOGUEIRA, A.; WOSIACKI, G.; LACERDA, L. G.; DEMIATE, I. M. The Influence of Different Amounts of Dextran and Starch in Crystallized Sugar in the Formation of Floc in Acidic Carbonated Solutions and Alcoholic Solutions. **Sugar Technology**, v. 15, n.1, p. 65–77, 2013.
- LIMA, U. de A.; BASSO, L. C.; AMORIM, H. V. Produção de etanol. In: AQUARONE, E.; LIMA, U. de A.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W. **Processos fermentativos e enzimáticos**. São Paulo: Edgard Blücher, v. 3, 2001.
- LIUZZO, J. A.; WONG, C. M. Detection of floc producing sugars by a protein dye-binding method. **Journal of Agricultural Food Chemistry**. v. 30, p. 340-344, 1982.
- MACHADO, H. N.; MORETTI, R. H. **Comunicação pessoal**, 1997.
- MAGALHÃES, P.S.G.; BRAUNBECK, O.A. Colheita de cana-de-açúcar - atualidade e perspectiva. In: BAUBUENA R.H.; BENEZ, S.H.; JORIARURIA, D. **Ingeniería Rural y Mecanización Agrária en el Ámbito Latinoamericano**, La Plata, v.1, n. 3, p. 262-73, 1998.
- MANTELATTO, P. E. **Estudo do processo de cristalização de soluções empuras de sacarose de cana-de-açúcar por resfriamento**. 2005. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.
- MANUAL DE MÉTODOS FÍSICO QUÍMICOS. **Grupo Antarctica**, São Paulo v. II-A e v. II-B, 1997.
- MARINACH-PATRICE, C., LETHUILLIER, A.; MARLY, A.; BROSSAS, J. Y.; GENE, J.; SYMOENS, F.; DATRY, A.; GUARRO, J.; MAZIER, D.; HENNEQUIN, C. Use of mass

- spectrometry to identify clinical *Fusarium* isolates. **Clinical Microbiology Infection**, v.15 n. 7, p. 634–642, 2009.
- MDIC, **Ministério da Indústria e Comércio Exterior e Serviços**. Disponível em <<
<http://www.mdic.gov.br/index.php/noticias/2653-balanca-registra-superavit-recorde-de-us-42-5-bi>>> Acessado em jun. de 2017.
- MERSAD, A.; LEWANDOWSKI, R.; HEYD, B.; DECLoux, M. Colorants in the sugar industry: laboratory preparation and spectrometric analysis. **International Sugar Journal**, v. 105, n. 1254, p. 269-281, 2003.
- MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugars. **Analytical Chemistry**, v. 31, p. 426-428, 1959.
- MOREL DU BOIL, P. Refined Sugar and Floc Formation. **International Sugar Journal**, v. 99, n. 1182, p. 310-314, 1997.
- MURTAGH, D.; TEBBLE, I. Floc in white sugar. **Internacional Sugar Journal**, v. 99, p. 480–484, 1997.
- NACZK, M.; SHAHIDI, F. Extractions and analysis of phenolics in **Food Journal Chromatography**. v. 1054, n. 1-2, p.95-111, 2004.
- NAZATO, C.; SILVA, D. F. C.; FERRAZ, S. C. U.; HARDER M. N. C. Moenda x difusor: diferentes pontos de vista sobre o assunto. **Bioenergia em revista: diálogos**. v. 1, n. 1, 2011.
- NELSON K. Y.; LEHNINGER A. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica**. 3.ed. São Paulo: Sarvier; 2000.
- NEVES, J. L. M.; MAGALHÃES, P. S. G.; MORAES, E.; ARAÚJO, F. V. M. Avaliação de perdas invisíveis na colheita mecanizada em dois fluxos de massa de cana-de-açúcar. **Engenharia Agrícola**, v.26, n.3, p.787-794, 2006.
- NOZELLA, E.F. **Determinação de taninos em plantas com potencial forrageiro para ruminantes** (Dissertação) Piracicaba: Centro de Energia Nuclear na Agricultura, 2001.
- OETTERER, M.; REGINATO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Barueri: Manole, 2006.
- OLIVEIRA, D. T. Parâmetros de qualidade do açúcar e amarelecimento no armazenamento. In: **Simpósio Ceagesp**, 2014.
- PAN, G. X.; BOLTON, J. L.; LEARY, G. J. Determination of ferulic and p-coumaric acids in wheat straw and the amounts released by mild acid and alkaline peroxide treatment. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, p. 5283–5288, 1998.
- PAYET, B., SHUM C. S. A., SMADJA, J. Assessment of Antioxidant Activity of Cane Brown Sugars by ABTS and DPPH Radical Scavenging Assays: Determination of Their Polyphenolic

- and Volatile Constituents. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 10074-10079, 2005.
- PAYNE, J. H. Operações unitárias na produção de açúcar de cana. São Paulo, Nobel: **STAB**, 245p.,1989.
- PRATI, P.; CAMARGO, G. A. Características do caldo-de-cana e sua influência na estabilidade da bebida. **Revista Brasileira de Engenharia de Biosistemas**, v. 2, p. 37-44, 2008.
- REBELATO, M. G.; MADALENO, L. L.; RODRIGUES, A. M. Um estudo sobre a aplicabilidade do sistema puxado de produção na fabricação de açúcar. **Revista Gestão Industrial**, v. 7, n. 1, p. 228-246, 2011.
- REIN, P. **Cane Sugar Engineering**. Bartens, 768 p., 2007.
- REN, M.; PHOONB, C. K. L.; SCHLAME, M. Metabolism and function of mitochondrial cardiolipin. **Progress in Lipid Research**, v. 55, p. 1–16, 2014.
- RÍO, J. C.; MARQUESA, G.; LINO, A. G.; LIMA, C. F.; COLODETTE, J. L.; GUTIÉRREZ, A. Lipophilic phytochemicals from sugarcane bagasse and straw. **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 992-1000, 2015.
- RIPOLLI, T. C. C.; RIPOLLI, M. L. C. Biomassa de cana-de-açúcar: colheita, energia e transporte. Piracicaba: T.C.C. Ripolli, 2004. *Saccharum*, n. 17, p. 43-46
- ROBERTS, E.; CARPENTER, F. Composition of Acid Beverage Floc. Proceedings of the Technical Session, **Cane Sugar Refining Research**, p. 39–50, 1974.
- ROBERTS, E. J.; GODSHALL, M. A.; CARPENTER, F. G.; CLARKE, M. A. Composition of soluble indigenous polysaccharide from sugarcane. **International Sugar Journal**, v. 78, p. 163-165, 1976.
- RODRIGUES, L. P.; MORAES, M. A. F. D. Estrutura de mercado da indústria de refino de açúcar na região Centro-Sul do Brasil. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 45, n. 1, 2007.
- ROSA, S. E. S.; COSENZA, J. P.; TEIXEIRA, L. S. **Panorama do setor de bebidas no Brasil**. Disponível em: https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/2607/1/BS%2023%20Panorama%20do%20Setor%20de%20Bebidas%20no%20Brasil_P.pdf.>> Acessado em set. de 2014.
- ROSSITER, B. T.; SWINGLE, M. M. **Chemical Reviews**, v. 92, 771p. 1992.
- SANTOS, L. J. C. **Avaliação do ciclo de vida e custeio do ciclo de vida de evaporadores para usinas de açúcar**. Tese de Doutorado em Engenharia, Escola Politecnica. Universidade de São Paulo, 2007.

- SANTOS, M. S.; RIBEIRO, F. M. **Cervejas e refrigerantes**. São Paulo: CETESB, 2005. 58 p.
Disponível em: <<
http://www.crq4.org.br/downloads/cervejas_refrigerantes.pdf>> Acessado em jul. 2016.
- SAKAI, W. S. Simple method for differential staining of paraffin embedded plant material using toluidine blue O. **Stain Technology**, v. 48, p. 247–249, 1973.
- SCALBERT, A. **Polyphenolic Phenomena**. INRA Editions: Paris, France, 296p., 1993.
- SERPEN, A.; ATAÇ, B.; GOKMEN, V. Adsorption of Maillard reaction products from aqueous solutions and sugar syrups using adsorbent resin. **Journal Food Engineering**, v. 82, p. 342-350, 2007.
- SHIMADZU APPLICATION News, n. L294, Disponível em <<
<http://www2.shimadzu.com/applications/lc/l294.pdf>>> Acessado em abr. de 2011.
- SNYDER, C. H. **The Extraordinary Chemistry of Ordinary Things**; 2nd Ed. John Wiley and Sons, USA, p. 439-446, 1995.
- SOUZA, J. **Estudo da eficiência de alguns polielitrólitos utilizados na clarificação do caldo de cana**. Dissertação de Mestrado - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 1988.
- SPENCER, G. L.; MEADE, G. P. **Special reagents**. In: **Cane Sugar Handbook**. Wiley: New York, 1945.
- STANSBURY, M. F.; HOFFPAUIR, C. L. Composition of “Floc” Formed in Acidified Sirups from Refined Granulated Cane Sugars, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 7, p. 353–358, 1959.
- STRASBURGER, E. **Handbook of Pratical Botany**. George Allen and Company Ltda, 118 p., 1913.
- STUPIELLO, J. P. A cana-de-açúcar como matéria-prima. In: PARANHOS, S. B. **Cana-de-açúcar: cultivo e utilização**. Campinas: Fundação Cargill, p. 30-51. 1987.
- SUN, J. X., SUN, X. F., ZHAO, H., SUN, C. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, p. 331–339, 2004.
- TFOUNI, S. A. V.; VITORINO, S. H. P.; TOLEDO, M. C. F. Efeito do processamento na contaminação de cana-de-açúcar e derivados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 76-82, 2007.
- USDA. **Departamento de agricultura dos EUA**. REALLOCATES UNUSED 2007 CROP YEAR CANE SUGAR MARKETING ALLOTMENTS. Disponível em: <
http://www.usda.gov/wps/portal/!ut/p/_s.7_0_A/7_0_1OB?contentidonly=true&contentid=2008/06/0162.xml>. Acesso em junh. 2017.

- VAN DER POEL, P. H.; SCHIWECK, H.; SCHWARTS, T. Sugar Technology: **Beet and Cane Sugar Manufacture**. Dr. Albert Bartens, Berlin, 1998.
- VIAN, C. E. de F. **Agroindústria Canavieira: Estratégias Competitivas e Modernização**. Campinas: Átomo, 216 p, 2003.
- VIDAL, B.C. Dichroism in collagen bundles stained with xylydine ponceau 2R. **Annales d’Histochemie**, v. 15, p. 289–296, 1970.
- VILA, F. C. **Identificação dos flavonoides com atividade antioxidante da cana-de-açúcar (Saccharum officinarum L.)**. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- VIEIRA, M. C. A.; LIMA, F. J.; BRAGA, N. M. **Setor sucroalcooleiro Brasileiro: Evolução e Perspectivas**. Disponível em <<<http://www.bndes.gov.br/bibliotecadigital>>> Acessado em març. 2015.
- XU, F.; RUN-CANG, S.; JIN-XIA, S.; CHUAN-FU, L.; BEI-HAI, H.; JIN-SHAN, F. Determination of cell wall ferulic and p-coumaric acids in sugarcane bagasse. **Analytica Chimica Acta**, v. 552, p. 207–217, 2005.
- WERF, I. D. V.; CALVANOVA, C.D.; PALMISANOVA, F.; SABBATINI, L. A simple protocol for Matrix Assisted Laser Desorption Ionization- time of flight-mass spectrometry (MALDI-ToF-MS) analysis of lipids and proteins in single microsamples of paintings. **Analytica Chimica Acta**, v. 718, p. 1–10, 2012.
- WARNECKEE, D.; HEINZ, E. Recently discovered functions of glucosylceramides in plants and fungi. **Cellular and Molecular Life Sciences**, v. 60, n. 5, p. 919-941, 2003.