



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA- IQB
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA E INDUSTRIAL
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO



VICTOR CORDEIRO FIREMAN

**AVALIAÇÃO DA INVERSÃO ÁCIDA DA SACAROSE EM AMOSTRAS DE CALDO
DE CANA DE AÇÚCAR CONFORME AS OPERAÇÕES UNITÁRIAS NO SETOR
SUCROALCOOLEIRO**

Maceió – AL

2018

VICTOR CORDEIRO FIREMAN

**AVALIAÇÃO DA INVERSÃO ÁCIDA DA SACAROSE EM AMOSTRAS DE CALDO
DE CANA DE AÇÚCAR CONFORME AS OPERAÇÕES UNITÁRIAS NO SETOR
SUCROALCOOLEIRO**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica e Industrial sob a orientação do prof. Dr^o. Celso Silva Caldas e coorientação da prof. Dr^a. Fabiane Caxico de Abreu Galdino.

Maceió – AL

2018

FOLHA DE APROVAÇÃO

VICTOR CORDEIRO FIREMAN

AVALIAÇÃO DA INVERSÃO ÁCIDA DA SACAROSE EM AMOSTRAS DE CALDO DE CANA DE AÇÚCAR CONFORME AS OPERAÇÕES UNITÁRIAS NO SETOR SUCROALCOOLEIRO

Monografia apresentada à Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica e Industrial.

Maceió, _____ de _____ de _____.

Orientador:

Prof. Dr^o. Celso Silva Caldas – Instituto Federal de Alagoas

Coorientadora:

Prof. Dr^a. Fabiane Caxico de Abreu Galdino – Universidade Federal de Alagoas

Banca Examinadora:

Prof. Dr^o. José Edmundo Accioly de Souza – Universidade Federal de Alagoas

Prof. Dr^a. Andréa Pires Fernandes – Universidade Federal de Alagoas

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter me dado saúde, força e ensinamentos para superar as dificuldades.

A esta universidade, seu corpo docente, direção e administração que oportunizaram a janela que hoje vislumbro um horizonte superior, eivado pela acendrada confiança no mérito e ética aqui presentes.

A Central Analítica, especialmente ao professor Celso Caldas e ao professor Robério Cavalcante, por terem me recebido tão bem, pela orientação, apoio, confiança e pelo empenho dedicado à elaboração deste trabalho.

A professora Fabiane Caxico e ao grupo de pesquisa Laben pela orientação nas pesquisas em boa parte da minha graduação e agora na elaboração deste trabalho, correções e incentivos.

Agradeço a todos os professores por me proporcionar o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade da educação no processo de formação profissional, por tanto que se dedicaram a mim, não somente por terem me ensinado, mas por terem me feito aprender. A palavra mestre, nunca fará justiça aos professores dedicados aos quais sem nominar terão os meus eternos agradecimentos.

Agradeço a minha família e amigos, minha mãe, Vânia, meus tios, Edson e Nadja, meus avós, Newton e Ivone, por terem cuidado tão bem, seja pela educação e amor, como também toda a ajuda, apoio e incentivo para buscar meus objetivos. Além, claro, dos meus amigos, em especial, o Ivis que seguimos juntos desde o Colégio Batista Alagoano até aqui na Ufal e a Dayanne por todo o apoio e cuidado durante essa etapa na minha vida.

“Precisamos dar um sentido humano às nossas construções.
E, quando o amor ao dinheiro,
ao sucesso nos estiver deixando cegos,
saibamos fazer pausas para olhar os lírios do campo
e as aves do céu.”

NUNCA ESQUEÇA SUA ESSÊNCIA, de Érico Veríssimo.

RESUMO

Sacarose, glicose e frutose são os principais açúcares encontrados na cana de açúcar, sendo que destes o único que cristaliza nas condições do processo de produção estabelecido nas usinas de açúcar é a sacarose. Logo, o açúcar de mesa nada mais é do que a sacarose cristalizada. Entretanto, em função da natureza do caldo da cana a sacarose é facilmente convertida por hidrólise em glicose e frutose numa reação conhecida como inversão ácida da sacarose. Para fabricação do açúcar esta reação é totalmente indesejável vez que significa perdas de rendimentos industriais. Vários fatores contribuem significativamente para a ocorrência dessa reação, sendo os principais tempo, temperatura e pH. Neste estudo serão avaliados os níveis cinéticos de perda de sacarose num período de 08h, com intervalos de 2h após a extração do caldo. As determinações de sacarose, glicose e frutose serão realizadas em amostras *in natura* na temperatura ambiente e a 65°C, estando estas amostras com seus pHs *in natura* e ajustados em 4,0 e 7,0, condições estas existentes nos processos de fabricação do açúcar. Espera-se com os resultados obtidos estabelecer uma cinética de decomposição da sacarose em meio ácido e neutro, comparando-a com as existentes na literatura, e com isto propor condições de processo adversas à esta inversão.

Palavra Chave: Inversão da Sacarose, perdas da sacarose, perdas industriais.

ABSTRACT

Sucrose, glucose and fructose are the main sugars found in sugarcane, and the only one that crystallizes under the conditions of the production process established in the sugar mills is sucrose. Thus, table sugar is nothing more than crystallized sucrose. However, depending on the nature of the sugarcane juice, sucrose is easily converted by hydrolysis into glucose and fructose in a reaction known as the sucrose acid inversion. For sugar manufacturing this reaction is totally undesirable since it means losses of industrial yields. Several factors contribute significantly to the occurrence of this reaction, being the main time, temperature and pH. In this study the kinetic levels of sucrose loss will be evaluated in a period of 8h, with intervals of 2h after the broth extraction. Sucrose, glucose and fructose determinations will be carried out on samples *in natura* at room temperature and at 65 ° C, these samples having their pHs being *in natura* and adjusted in 4,0 and 7,0, conditions that exist in the sugar manufacturing processes. It is expected that the results obtained establish a kinetic decomposition of the sucrose in acid and neutral medium, comparing it with those in the literature, and with this to propose adverse process conditions to this inversion.

Keywords: Inversion of sucrose, sucrose losses, industrial losses.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01. Reação da inversão da sacarose formando os açúcares redutores, glicose e frutose.	11
Figura 02. Mapa Mundi com os países produtores de cana de açúcar.	12
Figura 03. Composição e denominação das partes da cana de açúcar.	13
Figura 04. Composição geral da cana de açúcar.	15
Figura 05. Composição tecnológica da cana de açúcar e o caldo.	15
Figura 06. Esquema para entendimento da oxirredução.	21
Figura 07. Descrição resumida da metodologia executada para análise da inversão ácida da sacarose por meio da equação de Vukov.....	24
Figura 08. Sacarímetro Modelo SDA 3.000 ACATEC com dupla rotação óptica em graus Z° ou S° para determinação da sacarose aparente	25
Figura 09. Refratômetro digital Modelo RDA 8.500 ACATEC utilizado para determinação do Brix nas análises de caldo de cana	26
Figura 10. Redutec – Aparelho para análise de açúcares redutores e acidez volátil	27
Figura 11. Comparativo dos valores reais da Sacarose aparente e a estimativa pela equação de Vukov sob as condições pH 7,00 T = Ambiente (25 °C)	29
Figura 12. Comparativo dos valores reais da hidrólise da sacarose pela estimativa da equação de Vukov nas seguintes condições: a) pH <i>in natura</i> T = 65 °C (figura a direita) e b) pH = 4,00 T = 65 °C (figura a esquerda)	29
Figura 13. Avaliação da Sacarose aparente (POL) e os Açúcares Redutores na amostra de caldo de cana de açúcar durante um período de 8h de análise sob as condições: a) pH <i>in Natura</i> T = 65 °C e b) pH = 4,0 T = 65 °C	31
Figura 14. Inversão da Sacarose relacionada ao aumento do AR	31
Figura 15. Simulação da POL Teórica em contraste com a POL Real	32
Figura 16. Simulação da POL teórica 65° C em diversos pH em contraste a POL real	32

LISTA DE TABELA

Tabela 01. Denominações comuns para constituição da Cana e para análises de determinação do açúcar.....	14
Tabela 02. Principais constituintes químicos da cana de açúcar.	14
Tabela 03. Constituintes Químicos dos Sólidos Solúveis do Caldo de Cana.	16
Tabela 04. Constantes da hidrolise da sacarose obtidas pela Equação de Vukov, em função do pH e da temperatura.....	28
Tabela 05. Contraste dos valores reais da sacarose aparente com a estimativa pela equação de Vukov nas condições pH <i>in natura</i> T = 65 °C e pH = 4,00 T = 65 °C.....	30

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

pH	Potencial Hidrogeniônico
AR	Açúcares Redutores (Glicose e Frutose)
ART	Açúcares Redutores Totais
ATR	Açúcares Totais Recuperáveis
Pol% Brix	Pureza
F	Fibra (Matéria Insolúvel)
B	Brix (Sólidos Solúveis)
S	Pol (Sacarose)
HMF	Hidroximetilfurfural
° C	Grau Celsius
° Z	Grau Zucker

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	11
2.	REVISÃO DA LITERATURA.....	12
2.1.	CANA DE AÇÚCAR	12
2.2.	COMPONENTES QUÍMICOS DA CANA DE AÇÚCAR	13
2.3.	FORMAÇÃO DA SACAROSE	16
2.4.	PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS PRINCIPAIS AÇÚCARES DA CANA DE AÇÚCAR	17
2.5.	A CINÉTICA DA REAÇÃO DE INVERSÃO CONFORME ARRHENIUS E VUKOV	18
2.6.	TITULAÇÃO OXI-REDUÇÃO E A TÉCNICA DE EYNON-LANE.....	20
3.	OBJETIVOS	23
3.1.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
4.	METODOLOGIA	24
4.1.	EXTRAÇÃO DO CALDO DE CANA DE AÇÚCAR.....	25
4.2.	PADRONIZAÇÃO	25
4.3.	ANÁLISE DA POL E AR	26
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
6.	CONCLUSÃO	33
7.	REFERÊNCIAS.....	34

1. INTRODUÇÃO

No processo agroindustrial da cana de açúcar, assim como em tantos outros, o objetivo é maximizar a produção, sendo neste caso a obtenção da máxima produtividade do campo, redução dos custos da produção e alcançar a melhor recuperação dos açúcares e seus derivados. Dessa forma, a área agrícola tem uma busca incessante por maior produção de cana no campo e na qualidade da matéria prima, assim como a área industrial visa maiores rendimentos industriais expressos em quantidades de açúcar e álcool por tonelada de cana. Assim, para que esses objetivos sejam alcançados, é necessário conciliar as diferentes áreas da usina (administrativa, agrícola e industrial) para trabalharem em conjunto e obterem sucesso nas operações envolvidas do processo agroindustrial da cana de açúcar. (LARRAHONDO, 2015)

Todo o processamento da cana de açúcar está principalmente focado na produção da sacarose cristalizada, comercialmente conhecido como açúcar. Então, devido as características químicas, principalmente pela presença de grupo hidroxila (OH^-), a sacarose pode sofrer transformações químicas próprias ou induzidas durante o processo de formação do açúcar, sendo as principais: perda ou inversão por hidrólise ácida; decomposição térmica; reação de Maillard; degradações ácidas e alcalinas. Independente do processo de transformação, a perda da sacarose é prejuízo para o processo de fabricação do açúcar, visto que a sacarose é o único açúcar que cristaliza nas condições dos processos de produção. (LARRAHONDO, 2015)

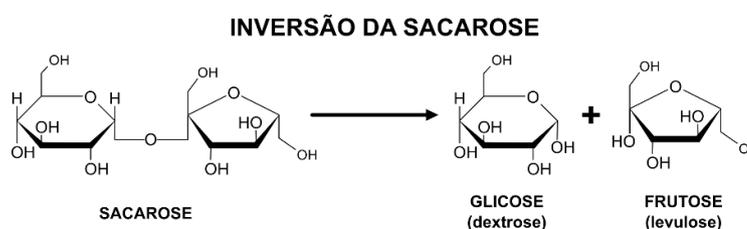


Figura 01. Reação da inversão da sacarose formando os açúcares redutores, glicose e frutose.

Fonte: Autor, 2018.

Sendo a perda da sacarose por inversão a mais comum em todo processo de produção de açúcar, conhecer seus mecanismos e condições favoráveis e adversas torna-se fundamental para minimizá-las, e com isto conseguir maiores rendimentos. Um estudo que muito contribuiu para conhecimento da inversão da sacarose foi desenvolvido por Vukov (Lionnet, G. R. E. 1999), no qual foi estabelecido uma equação para determinar a cinética da perda da sacarose nas condições de pH, temperatura, concentração e tempo de retenção. (LARRAHONDO, 2015)

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. CANA DE AÇÚCAR

A cana de açúcar é uma planta com uma variedade de espécies, sendo do gênero *Saccharum* e família *Poaceae*, nativa das regiões quentes e tropicais, como na América Latina, América Central, Sul da África, Austrália e outras. Segundo a Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), a cana de açúcar é um dos maiores cultivos em nível mundial, sendo estimado **26 milhões de hectares** em mais de 90 países, sendo **10.241,7 mil hectares** cultivados somente no Brasil. (LARRAHONDO, 2012; CONAB, 2018)

Cultivada ao redor do mundo numa ampla faixa de latitude - desde o paralelo 36,7°N a 31°S -, conforme figura 02, e altitude que varia desde o nível do mar até 1000m, a cana-de-açúcar é encontrada em 79 países, ocupando uma área superior a 12 milhões de hectares. (CALDAS, 2012)



Figura 02. Mapa Mundi com os países produtores de cana de açúcar. **Fonte:** Sugarcane Crop.

A cana de açúcar pode ser particionada como: **ponteiro (brotos)**, **caule (colmo)**, **folhas**, **raízes**. A figura 03 demonstra com mais detalhes a composição e as denominações, sendo destacado o colmo, que é a parte principal da cana e rica em sacarose, sendo acumulada no entrenó do colmo durante o crescimento. A cana de açúcar tem essencialmente quatro fases de crescimento: brotação, perfilhamento (formação), crescimento dos colmos e maturação.

Durante esses processos é preciso monitorar para não ultrapassar o estado ótimo da colheita, pois caso isso aconteça, a cana floresce e isso significa perda de sacarose. (LARRAHONDO, 2015)

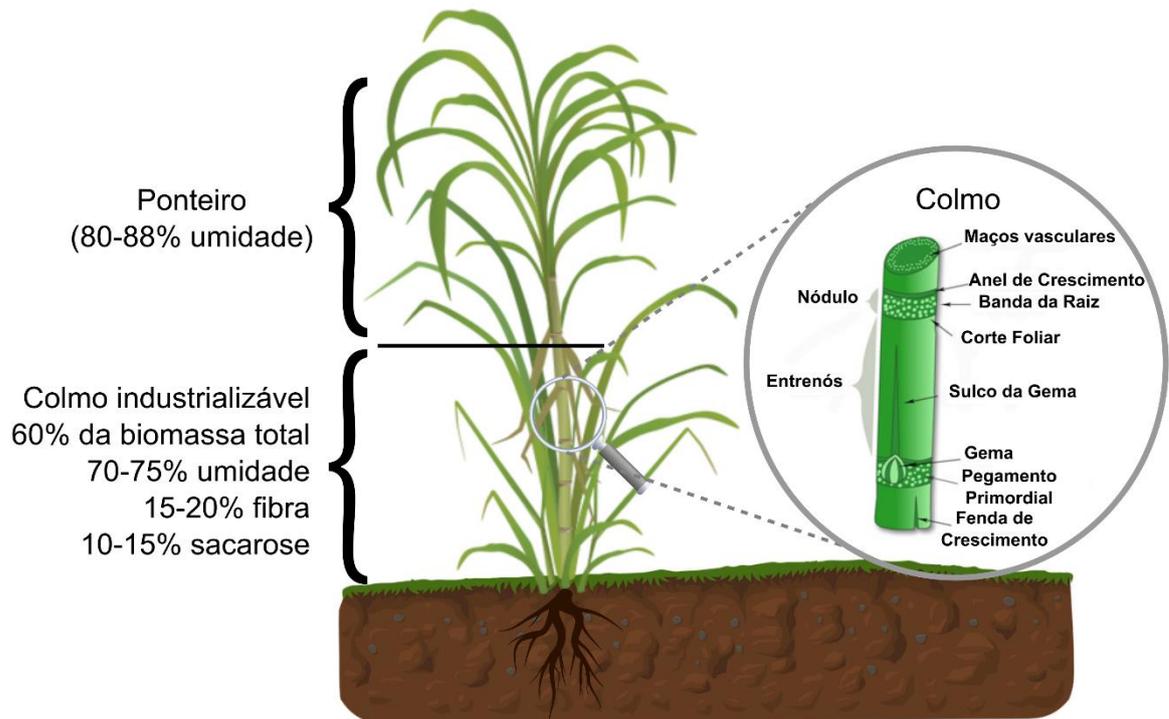


Figura 03. Composição e denominação das partes da cana de açúcar. **Fonte:** Autor, 2018.

2.2. COMPONENTES QUÍMICOS DA CANA DE AÇÚCAR

No processo de fabricação sucroalcooleira, existe a preocupação pela composição da cana de açúcar, isso porque influencia a qualidade do açúcar obtido e o bom rendimento. A qualidade da cana e especialmente o caldo de cana depende das variedades da espécie, condições do cultivo e a colheita da mesma.

A cana de açúcar é constituída por material orgânico e inorgânico, conforme a tabela 01 e 02:

Tabela 01. Denominações comuns para constituição da Cana e para análises de determinação do açúcar.

Fibra (Matéria Insolúvel)	F
Brix (Sólidos Solúveis)	B
Pol (Sacarose)	S
Pureza	Pol%Brix
Açúcares Redutores	AR
Açúcares Redutores Totais	ART
Açúcares Totais Recuperáveis	ATR

Fonte: LARRAHONDO, 2015

Tabela 02. Principais constituintes químicos da cana de açúcar.

Água
Celulose, pectina, lignina
Monossacarídeos (glicose e frutose)
Dissacarídeo (sacarose)
Oligossacarídeos
Polissacarídeos
Sais Solúveis (K, Ca, Mg etc)
Compostos Nitrogenados
Ácidos Orgânicos

Fonte: LARRAHONDO, 2015

De forma geral, a cana de açúcar é constituída por aproximadamente 70 % de água e 30% de matéria seca, sendo a matéria seca correspondente ao material insolúvel denominado como fibra, aproximadamente 15%, e os sólidos solúveis totais na água, no caso brix, conforme a figura 04. (LARRAHONDO, 2015)

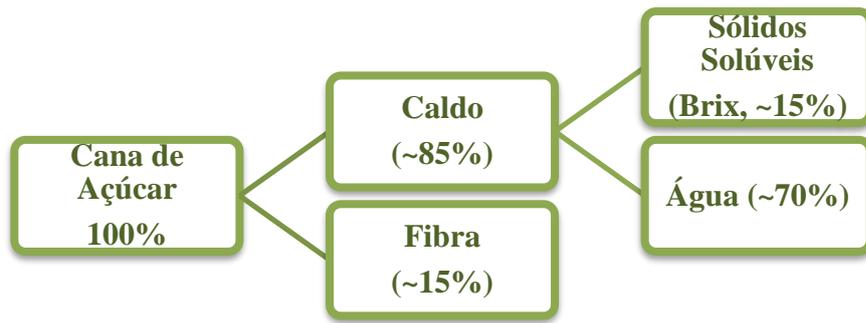


Figura 04. Composição geral da cana de açúcar. **Fonte:** LARRAHONDO, 2015.

Os sólidos solúveis (Brix) incluem a sacarose, sendo esta o principal objetivo da extração e recuperação durante o processo fabril. Além disso, o brix contém outros açúcares e não açúcares os quais farão parte dos méis e da cachaça, como subprodutos do processo de fabricação do açúcar, figura 05.

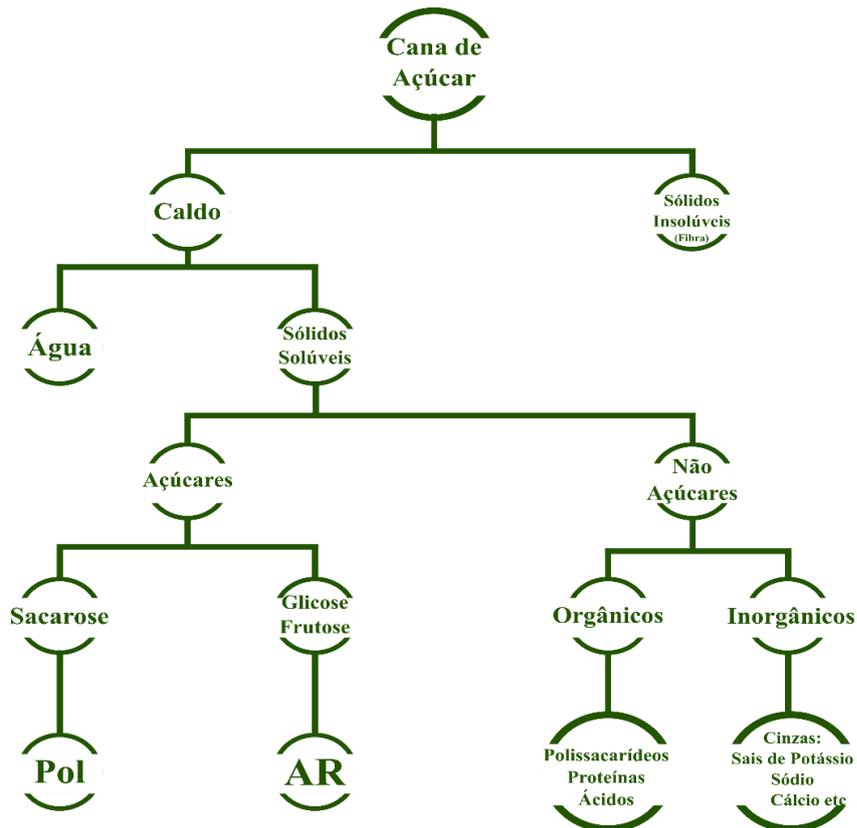


Figura 05. Composição tecnológica da cana de açúcar e o caldo. **Fonte:** LARRAHONDO, 2015

Agora, em termos de proporções dos constituintes químicos dos sólidos solúveis no caldo de cana, tem-se conforme a tabela 03:

Tabela 03. Constituintes Químicos dos Sólidos Solúveis do Caldo de Cana.

CONSTITUINTES	% em Sólidos Solúveis
Açúcares	75 – 90
Sacarose	70 – 88
Glicose	2 – 4
Frutose	2 – 4
Sais	3,0 – 4,5
Ácidos Orgânicos	1,5 – 5,5
Proteínas	0,5 – 0,6
Polissacarídeos	0,3 – 0,6
Amido	0,001 – 0,050
Corantes	3,0 – 5,0

Fonte: RAMOS, A. A, 2002

Vale salientar que os dados anteriores da constituição varia conforme a variedade da espécie, prática do cultivo, se utiliza fertilizante ou não, solo, clima, idade do corte e o estado de maturação. (CALDAS, 2017)

2.3. FORMAÇÃO DA SACAROSE

A sacarose é um composto pertencente a um grande grupo, carboidratos, da família dos açúcares ricos em: **carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O)**. A sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, é um dissacarídeo, formado pela união de dois monossacarídeos denominados açúcares simples, no caso a glicose e a frutose, respectivamente também conhecida como dextrose e levulose, com fórmulas gerais $C_6H_{12}O_6$, sendo ainda isômeros funcionais vez que a glicose é um aldeído e a frutose uma cetona.

A formação da sacarose na cana de açúcar, assim como todas as plantas, se realiza por meio do processo chamado fotossíntese, que ocorre através da assimilação do CO_2 e H_2O por parte das folhas e raízes, em conjunto com a luz solar e a clorofila. (LARRAHONDO, 2015)



Equação 01

A cana de açúcar é classificada como C-4, que se caracteriza pela alta taxa de fotossíntese em suas folhas e associado pela alta produção de biomassa, além disso o tempo curto de colheita torna a cana de açúcar atrativa para o setor sucroalcooleiro.

A sacarose, como dissacarídeo, está sujeita também a **hidrólise ácida** ou ação de enzimas, como a **invertase**, para originar os monossacarídeos glicose e frutose. Além desse processo de inversão da sacarose, existem outros, como: (LARRAHONDO, 2012)

- a) **Inversão:** essa é a principal reação de estudo no setor sucroalcooleiro, visto que é uma reação indesejável, pois ocorre perda da sacarose, já que não se faz uso dos açúcares redutores formados pela inversão da sacarose. Esta reação ocorre em soluções aquosas de pH ligeiramente ácidos e neutros;
- b) **Decomposição Térmica:** a medida que aumenta a temperatura (cerca de 200°C), a sacarose se rompe e gera glicose, frutose e uma série de produtos provenientes da decomposição (mistura escura), denominada “caramelo”;
- c) **Reação de Maillard:** Os açúcares redutores, produtos da reação de inversão da sacarose, reagem com os aminoácidos e proteínas gerando uma série de corantes.
- d) **Degradação ou hidrólise ácida:** A glicose e a frutose, gerada na inversão da sacarose, em presença de ácido (pH= 3,00), gera produtos secundários, como derivados funâricos;
- e) **Degradação alcalina:** em meios alcalinos, a quebra da sacarose gera a formação de ácidos orgânicos e o rearranjo da glicose a uma mistura de manose e frutose.

2.4. PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS PRINCIPAIS AÇÚCARES DA CANA DE AÇÚCAR

Muitas substâncias têm o poder de rotacionar o plano da luz polarizada quando encontradas em solução, assim ocorre com os açúcares sacarose, glicose e frutose. A rotação óptica específica ($[\alpha]$) é a rotação angular em graus para uma solução de 1 g de substância em 1 mL de solução para 1 dm de comprimento, sob condições específicas de comprimento de onda e temperatura. (CALDAS, 2005)

Os equipamentos utilizados para determinar a rotação da solução são:

- Polarímetro – equipamento utilizado para determinar as medidas da rotação óptica de substâncias opticamente ativas;
- Sacarímetro – é um polarímetro específico para soluções de sacarose;

Em lâmpadas de linha D de sódio a 20° C, a rotação óptica específica $[\alpha]_D^{20}$ para a **sacarose** é de + 66,5°, já a **glicose** é + 52,5° e a **frutose** é – 92,5°. As substâncias que rotacionam o plano de luz para a direita são denominados como dextrogiras, no caso a sacarose e a glicose. Já as substâncias que rotacionam para esquerda são denominadas como levogiras, no caso a frutose.

Ao analisar o caldo de cana com o sacarímetro terá como resultado em **POL**, que representa a porcentagem em massa de sacarose aparente na solução. O motivo de se denominar aparente é devido as impurezas que podem interferir na leitura, seja para mais ou menos, não correspondendo ao valor real. Já em soluções puras, a POL terá ou corresponderá a concentração real da sacarose. Logo, o monitoramento da POL é um indicativo que demonstra sob condições específicas quando ocorre inversão da sacarose, pois quando diminui a sacarose, por consequência a POL diminui e aumenta o valor dos açúcares redutores (AR). (LARRAHONDO, 2015)

2.5. A CINÉTICA DA REAÇÃO DE INVERSÃO CONFORME ARRHENIUS E VUKOV

Arrhenius desenvolveu uma equação com o propósito de descrever o efeito da temperatura na constante da velocidade ou taxa de hidrólise da sacarose, sendo escrita da seguinte forma: (LARRAHONDO, 2015)

$$k = S \times e^{-E/RT}$$

Equação 02

Onde:

- k Constante de Velocidade
- S Concentração Inicial da Sacarose
- E Energia de Ativação
- R Constantes dos Gases
- T Temperatura

Em soluções diluídas a reação segue uma cinética de primeira ordem, contanto que sejam constantes a temperatura e o pH. Dessa forma, o consumo da sacarose segue conforme a seguinte equação:

$$(dS)/dt = - k S \quad \text{Equação 03}$$

Onde:

(dS)/dt Velocidade da reação (perda de sacarose em um tempo t)

$$S_t = S_0 \times e^{-kT} \quad \text{Equação 04}$$

Onde:

S_t Concentração da Sacarose num tempo t

S₀ Concentração Inicial da Sacarose

Logo, é possível observar que a constante de velocidade “k” é influenciada pela atividade de íons hidrogênio conforme previsto por Kelly e Brown (1978, 1979) que descreveram um mecanismo para hidrólise da sacarose na qual se baseia na protonação do oxigênio glicosídico (da união das moléculas de glicose e frutose), seguido de uma heterólise para formar os monossacarídeos glicose e frutose. Além do pH, a constante também é influenciada pela temperatura, pela concentração inicial da sacarose e pela concentração de eletrólitos ou sais. Vukov (1965) resumiu os resultados obtidos por 10 colaboradores e propôs a seguinte equação para determinação da constante de hidrólise da sacarose: (LARRAHONDO, 2015)

$$\log_{10} k = 16,91 + \log_{10}(d - c) - (5670/T) - \text{pH} \quad \text{Equação 05}$$

Onde:

k Constante de primeira ordem em min⁻¹

T Temperatura em K

C Concentração da Sacarose (g/mL)

d Densidade da Solução (g/mL) na temperatura T

Sendo a densidade calculada conforme a equação 06 (Peacock, 1985):

$$d = \left[1 + \frac{B(B+200)}{54000} \right] \left[1 - \frac{0,036(T-20)}{160-T} \right] \quad \text{Equação 06}$$

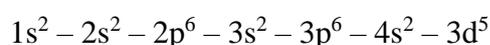
A equação de Vukov, equação 05, é válida apenas para determinadas condições, no caso: a faixa de pH entre 1,0 e 6,5; concentração da sacarose 0,0 e 0,9 g/mL; temperatura entre 20° C e 130° C. (LARRAHONDO, 2015)

2.6. TITULAÇÃO OXI-REDUÇÃO E A TÉCNICA DE EYNON-LANE

Dentre as determinações mais utilizadas e importantes do setor sucroalcooleiro estão as determinações dos açúcares redutores (AR) e açúcares redutores totais (ART). São determinações químicas menos esclarecidas entre químicos das indústrias de açúcar e álcool. A falta de entendimento da teoria dessas determinações é até justificadas na medida em que seus fundamentos teóricos estão divididos em vários livros, notadamente na química orgânica (no estudo dos carboidratos) e na química analítica (no estudo da titulação de oxirredução). A dificuldade do método depende principalmente da visualização do ponto final da titulação quando é utilizada a técnica de Eynon-Lane, a mais empregada atualmente. (CALDAS, 2005)

O completo entendimento dos conceitos de oxidação e redução é fundamental para que se possa compreender a metodologia empregada nesta tese. Então, dessa forma será abordado alguns conceitos essenciais. Considerando as reações do ferro e o oxigênio:

- O ferro (Fe) possui um número atômico igual a 26, logo a distribuição eletrônica, elaborada pelo Diagrama de Linus Pauling, é a seguinte:



Ou seja, o Fe tem nas camadas eletrônicas os seguintes números de elétrons: K = 2, L = 8, M = 14 e N = 2 (na última camada).

- O oxigênio (O) tem um número atômico igual a 8 e uma distribuição eletrônica assim:



Sendo nas camadas eletrônicas os números de elétrons: K = 2 e L = 6 (última camada).

Na combinação do ferro com o oxigênio verifica-se que o ferro cede os dois elétrons da última camada para o oxigênio. Isso ocorre porque existe uma tendência dos átomos não nobres em buscar uma estabilidade energética de forma mais econômica possível por meio da transferência dos elétrons. Logo, é dito que o ferro oxidou-se e o oxigênio reduziu-se. Logo:

Oxidar-se é perder elétrons
Reduzir-se é ganhar elétrons

Aquele que recebe os elétrons é quem provoca a oxidação, logo é chamado de oxidante ou agente oxidante, enquanto que aquele que perde os elétrons é quem provoca a redução, logo é chamado de redutor ou agente redutor.

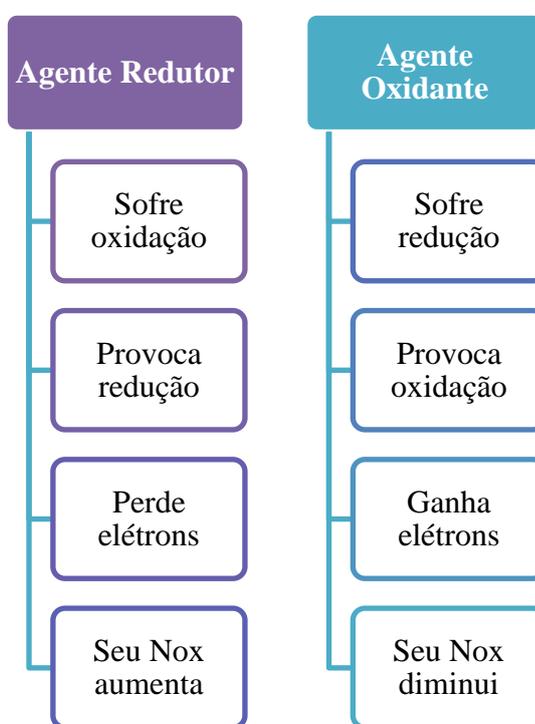


Figura 06. Esquema para entendimento da oxirredução. **Fonte:** Autor, 2018.

Logo nas reações oxirredutimétricas que se processam através de titulação é necessário conhecer o ponto de equivalência, ou ponto final da titulação. Assim como nas titulações ácido-base (titulação de neutralização) onde este ponto é definido pela mudança brusca do pH durante a titulação, sendo necessário recorrer ao uso de indicadores chamados de indicadores de neutralização, já nas titulações oxirredução o ponto estequiométrico é marcado pela brusca mudança no potencial de oxidação, logo o indicador utilizado para essa reação reage com diferentes cores conforme as formas oxidadas e reduzidas se apresentam no meio. (CALDAS, 2005)

A glicose e a frutose são monossacarídeos que não originam compostos mais simples ao sofrerem hidrólises. Possuem seis átomos de carbono, daí serem chamados de hexoses. Como possuem fórmulas moleculares idênticas ($C_6H_{12}O_6$) e funções orgânicas diferentes (aldeído e cetona, respectivamente) são chamados de isômeros funcionais. As propriedades químicas desses açúcares se devem em grande parte a presença do grupo carbonila ($C=O$) existente em ambos. Dentre as propriedades químicas a que mais interessa ao setor sucroalcooleiro é que os grupos aldeídos da glicose e a cetona da frutose podem ser liberadas em presença de cobre ou de outros agentes oxidantes, e assim poderem ser determinados através de técnicas analíticas que envolvem titulação oxirredução. Já a sacarose não é um açúcar redutor devido à ausência dos grupos redutores livre como na aldose e na cetose. (CALDAS, 2005)

O uso da oxirredutimetria na indústria sucroalcooleira está fundamentada na propriedade que certos açúcares têm de reduzir o cobre das soluções alcalinas de certos sais metálicos, do estado cúprico (Cu^{2+}) para o cuproso (Cu^+), esta redução pelos açúcares redutores é uma reação complicada e de difícil definição estequiométrica, principalmente devido a existência de reações intermediárias ainda não completamente esclarecidas.

Trommer (1841), Fehling (1848) e Soxhlet (1878) contribuíram para solucionar as dificuldades na determinação estequiométrica entre o cobre e os açúcares redutores. Mas o método só foi definido finalmente por Eynon e Lane (1923), que visando facilitar a detecção do ponto de equivalência por meio da introdução do indicador azul de metileno, no qual apresenta a propriedade de ficar incolor na presença de leve excesso de açúcares redutores. O azul de metileno é um indicador interno de oxirredução, que possui um potencial de 0,52 V. Na forma oxidada possui coloração azul, enquanto na forma reduzida é incolor. (CALDAS, 2005)

3. OBJETIVOS

Avaliar as condições citadas na literatura para dedução teórica (equação de Vukov) da degradação ácida da sacarose em caldo de cana conforme as condições dos processos operacionais no setor sucroalcooleiro.

3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Estabelecer uma cinética de transformação da sacarose com formação de glicose e frutose em caldo de cana, sendo observado as condições de tempo, temperatura e pH;
- ✓ Avaliar as condições mais favoráveis para a degradação ácida;
- ✓ Comparar e validar a cinética da decomposição obtida com equações publicadas na literatura do setor sucroalcooleiro.
- ✓ Realizar ensaios nas temperaturas ambiente e 65°C, em pH original da amostra (*in natura*); pH 4,0 e pH 7,0 ao longo de 8h com intervalos de 2h;
- ✓ Estabelecer curvas cinéticas de perdas de sacarose e formação de glicose e frutose em função do tempo, nas condições estabelecidas neste estudo, e com isso identificar as condições mais e menos favoráveis para perdas de sacarose por hidrólise ácida e em meio neutro em função do tempo, temperatura e pH.

4. METODOLOGIA

As buscas pelos resultados experimentais foram realizadas no Laboratório da Central Analítica – CQA no bairro do Jaraguá, Maceió-AL, sendo realizado nas seguintes etapas: extração do caldo, padronizar, analisar, coletar os dados e tratar para a construção do gráfico conforme a cinética estabelecida para a inversão da sacarose, a figura 07 descreve de forma resumida as etapas.

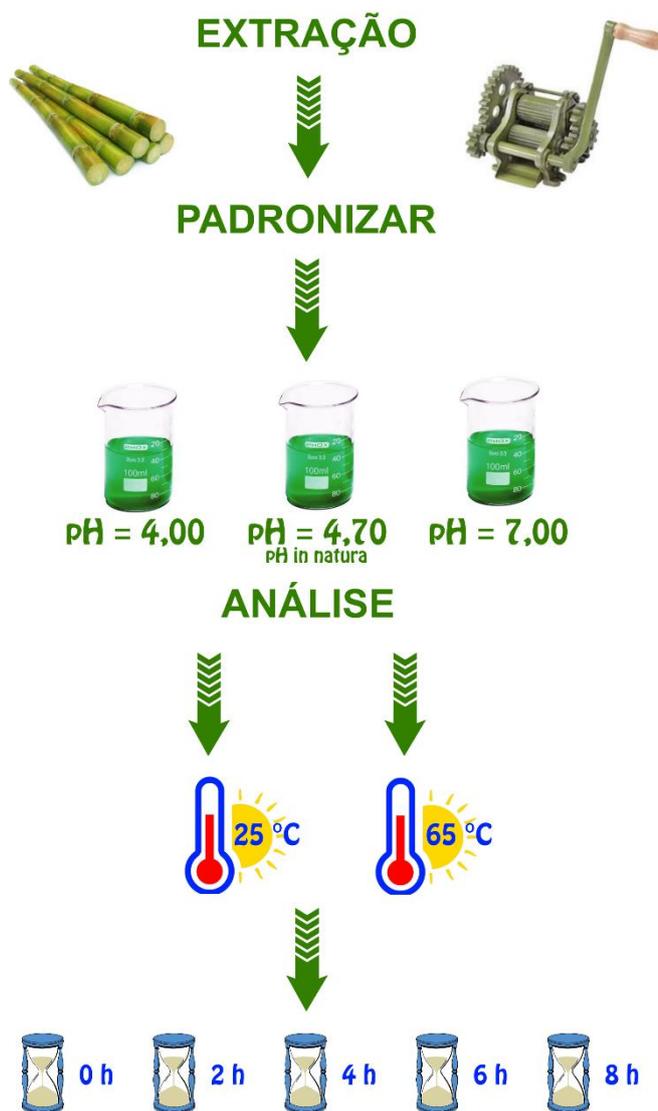


Figura 07. Descrição resumida da metodologia executada para análise da inversão ácida da sacarose por meio da equação de Vukov. **Fonte:** Autor, 2018

4.1. EXTRAÇÃO DO CALDO DE CANA DE AÇÚCAR

O caldo de cana utilizado nesta etapa foi adquirido no comércio local de Maceió-AL, obtido com o auxílio de uma moenda de material inoxidável Modelo B120 Botini. Após a extração, o caldo é tratado em quantidades certas e homogêneas para a realização dos ensaios experimentais e amostragem analítica.

4.2. PADRONIZAÇÃO

Antes de realizar as análises da POL, foi dividido a amostra do caldo, sendo uma parte tratado para clarificar a solução, visto o caldo bruto apresenta diversos interferentes que atrapalham a obtenção de dados reais. Dessa forma, é preciso a princípio realizar a clarificação do caldo por meio de subacetato de chumbo ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$), o qual reage removendo as partículas suspensas no caldo, possibilitando a utilização do sacarímetro (figura 08), em que incide um feixe luz no tubo polarimétrico, se o caldo estiver no estado bruto, o feixe não consegue atravessar a solução por conta das partículas suspensas, contudo, ao remover por meio do subacetato de chumbo, a leitura sacarimétrica (L.S.) é possível. Para isso, foi adicionado a amostra no erlenmeyer de 100 mL mais 1 g do clarificante citado, sendo agitado rigorosamente por 30 segundos e depois colocado para ser filtrado por papel filtro, dessa forma, basta levar a solução filtrada para o tubo polarimétrico para realizar a leitura sacarimétrica.



Figura 08. Sacarímetro Modelo SDA 3.000 ACATEC com dupla rotação óptica em graus Z° ou S° para determinação da sacarose aparente. **Fonte:** Autor, 2018.

Em seguida, antes de realizar as análises de AR, a outra parte da amostra bruta, é filtrada por meio de algodão para remoção de partículas sólidas e suspensas brutas, depois é dividida

em três para o ajuste do pH, sendo uma separada sem ajuste para mantê-la com o pH *in natura* (pH ≈ 4,7), outra com pH 4,00 e a terceira com pH 7,00. Além disso, cada uma das três amostras foi dividida em duas, sendo uma para análise em temperatura ambiente e a outra em temperatura 65° C. O ajuste de pH nas amostras foi realizado através do ácido clorídrico e hidróxido de sódio. Para o aquecimento do caldo, foi adicionado num béquer com capacidade para 250 mL, foram utilizados 200 mL da solução numa chapa aquecedora e um termômetro na escala de até 300° C.

4.3. ANÁLISE DA POL E AR

A realização dos ensaios de POL (porcentagem aparente de sacarose em uma solução impura de caldo de cana) e AR (açúcares redutores) foi programada para acontecer de 2h em 2h, para avaliação do comportamento da POL e AR, totalizando 8h. Os ensaios de POL por utilização de um sacarímetro foram realizados com base no teor de Brix das amostras analisadas com pHs *in natura*; 4,00 e 7,00, em temperaturas ambiente e a 65° C. A determinação do Brix foi feita por meio de um refratômetro digital Modelo RDA 8.500 ACATEC (figura 09).



Figura 09. Refratômetro digital Modelo RDA 8.500 ACATEC utilizado para determinação do Brix nas análises de caldo de cana. **Fonte:** Autor, 2018.

Para a determinação da POL das amostras analisadas de caldo de cana foi utilizado uma equação, descrita logo abaixo, que produz resultados baseados em valores numéricos experimentais.

$$POL = L.S \times FP$$

Equação 07

Onde:

POL Porcentagem aparente de sacarose em uma solução impura de sacarose

L.S. Leitura Sacarimétrica

F.P. Fator de Polarização (F.P = 0,2605-(0,0009882xBrix)

Nas análises de açúcares redutores, por titrimetria, foi utilizado um aparelho de reação química Modelo REDUTEC TECMAL, figura 10. O método utilizado para esta análise foi o desenvolvido por Eynon-Lane, com soluções padrão de Fehling A e Fehling B. A determinação de AR foi feita por meio de uma equação matemática utilizada pelo setor açucareiro:

$$AR = 5/V_g \times F.P_{FA} \quad \text{Equação 08}$$

Onde:

V_g Volume de Fehling A gasto na titulação

F.P_{FA} Fator de padronização de Fehling A



Figura 10. Redutec – Aparelho para análise de açúcares redutores e acidez volátil. **Fonte:** Marconi, 2018.

O fator de padronização de Fehling A é determinado pela análise de titulação com o titulante padrão de açúcar invertido 0,25%, sendo obtido por meio da equação 09:

$$F.P_{FA} = \frac{V_g}{40} \quad \text{Equação 09}$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios com caldo de cana de açúcar foram realizados em pH *in natura* (4,70), 4,00 e 7,00, sendo alternado em cada situação a temperatura, ambiente ou 65 °C. Dessa forma, foi possível determinar a constante de hidrólise da sacarose por meio da equação 04, conforme a tabela 04, sendo obtido valores distintos para cada situação analisada:

Tabela 04. Constantes da hidrólise da sacarose obtidas pela Equação de Vukov, em função do pH e da temperatura.

Ensaio	pH	Temperatura (°C)	Constante de hidrólise (min ⁻¹)
1	<i>In Natura</i>	Ambiente	1,5507x10 ⁻⁰⁷
2	<i>In Natura</i>	65	2,9358x10 ⁻⁰⁵
3	4,00	Ambiente	6,7950x10 ⁻⁰⁷
4	4,00	65	1,3417x10 ⁻⁴
5	7,00	Ambiente	6,9978x10 ⁻¹⁰
6	7,00	65	1,3048x10 ⁻⁰⁷

Fonte: Autor, 2018

A equação de Vukov é válida para pH para uma faixa de pH de 1,0 a 6,5 e concentração de sacarose entre 0,0 e 0,9 g/mL, para um intervalo de temperatura de 20° a 130°C. A representação gráfica da equação é linear, já que se trata de uma equação de primeiro grau. Neste estudo foi observado que quanto mais ácido o meio, maior será a inclinação da reta, assim como também a temperatura, quanto maior a temperatura, maior será a inclinação. Tal comportamento repercutiu na constante da hidrólise, visto que o pH e a temperatura influenciam diretamente a constante, como é possível ver na tabela 04, em que os valores próximos a 10⁻¹⁰ são ensaios com pH neutro e temperatura ambiente. Sendo assim, não foi obtido uma representação gráfica adequada da estimativa teórica, pois a mesma indicaria que não houve degradação da sacarose conforme o tempo, pH e a temperatura, o qual é perceptível e incoerente pelos valores reais, conforme mostrado na figura 11.

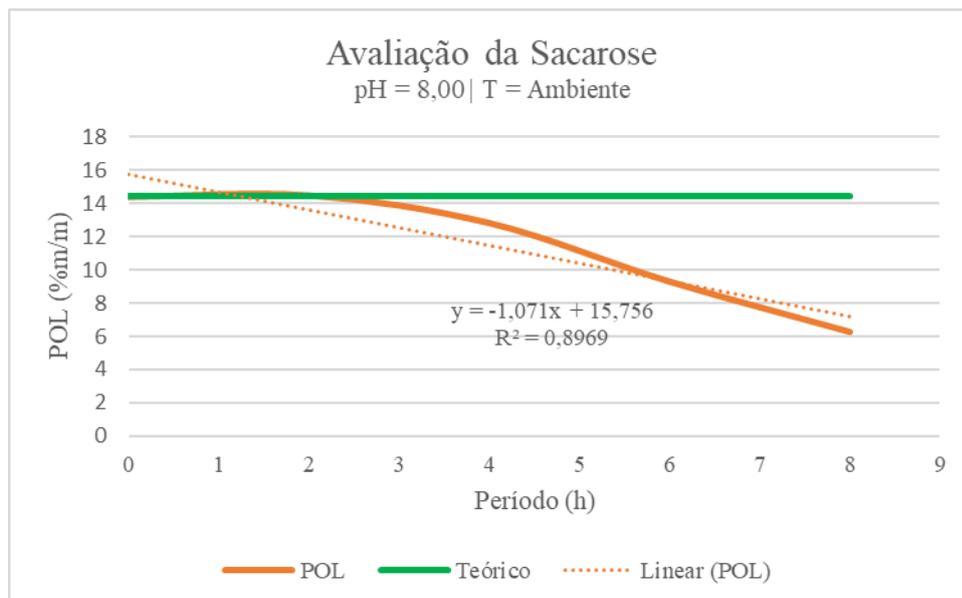


Figura 11. Comparativo dos valores reais da Sacarose aparente e a estimativa pela equação de Vukov sob as condições pH 7,00 | T = Ambiente (25 °C). **Fonte:** Autor, 2018

Já os ensaios com pH *in natura* e 4,00 e temperatura a 65 °C foram obtidos valores da sacarose teórica e real que possibilitaram avaliar a constante de hidrólise com maior pertinência nessas condições, como demonstrado na figura 12-a e figura 12-b.

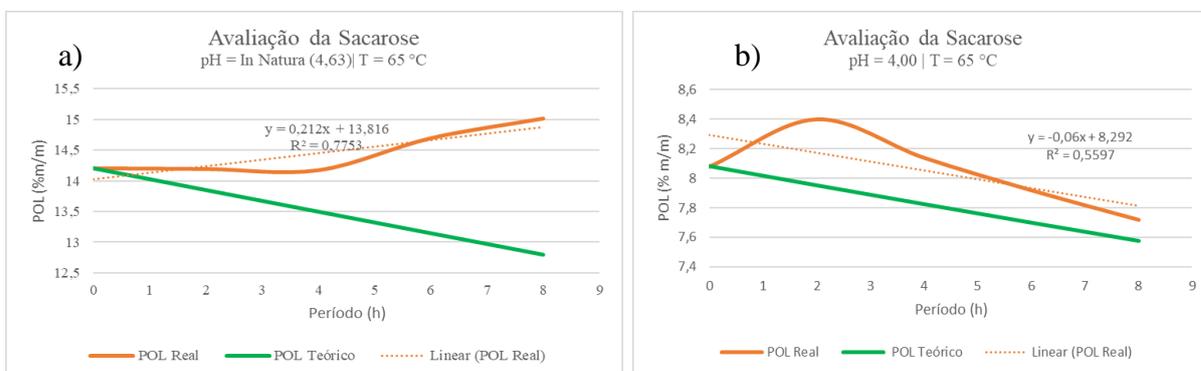


Figura 12. Comparativo dos valores reais da hidrólise da sacarose pela estimativa da equação de Vukov nas seguintes condições: a) pH *in natura* | T = 65 °C (figura a direita) e b) pH = 4,00 | T = 65 °C (figura a esquerda). **Fonte:** Autor, 2018.

A tabela 05 demonstra os valores obtidos no ensaio da sacarose e a estimativa pela equação de Vukov por meio da constante determinada conforme as condições submetidas. Logo, ao avaliar os dados da tabela da figura 12-b, tem-se uma estimativa coerente e próxima

da real. Já a figura 12-a, apresentou um aumento da concentração da sacarose em determinados períodos, o que inviabilizou a avaliação dos dados. Pelo apresentado na figura 12, é possível avaliar um aumento da POL Real, sendo isto atribuído às condições dos ensaios, pois no momento em o caldo de cana de açúcar é aquecido, o líquido evapora e dessa forma, aumenta a concentração da sacarose. Isso foi notado tanto nesta figura 12 como também nas análises com refratômetro, onde ocorreu aumento na leitura sacarimétrica.

Tabela 05. Contraste dos valores reais da sacarose aparente com a estimativa pela equação de Vukov nas condições pH *in natura* | T = 65 °C e pH = 4,00 | T = 65 °C.

Período (h)	Figura 1-a Ensaio 02		Figura 01-b Ensaio 04	
	K	$2,9358 \times 10^{-05}$ min ⁻¹	K	$1,3417 \times 10^{-4}$ min ⁻¹
	POL Real (%m/m)	POL Teórico (%m/m)	POL Real (%m/m)	POL Teórico (%m/m)
0	14,2	14,2	8,08	8,08
2	14,19	14,15006237	8,4	7,95095325
4	14,17	14,10030035	8,14	7,82396752
6	14,69	14,05071333	7,92	7,69900989
8	15,01	14,0013007	7,72	7,57604798

Fonte: Autor, 2018.

Ao comparar os resultados obtidos da POL Real com os valores obtidos dos açúcares redutores, fica evidente a tendência da sacarose devido as condições submetidas que é a degradação acelerada, logo ocorre a diminuição da POL Real e o aumento dos açúcares redutores, o que pode ser visto na figura 13-b. Já na figura 13-a, as condições do meio, pH neutro, não favorecem a degradação, tanto é que a variação do AR é de 2,05 para 2,33 %m/m, enquanto no pH 4,00, a variação é de 4,27 para 7,43 % m/m, ou seja, ocorreu hidrólise apenas na condição ácida. Por conta disso e outras razões, o pH neutro é o ideal para realização dos processos a fim de evitar a degradação da sacarose.

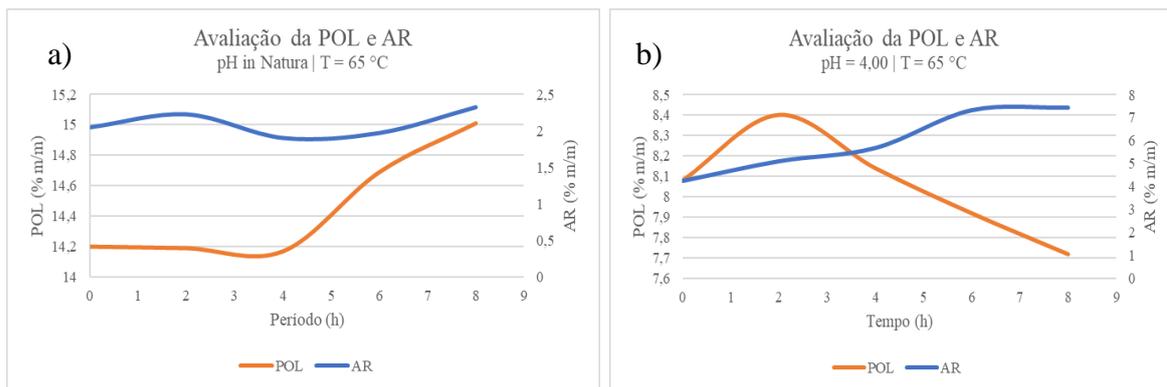


Figura 13. Avaliação da Sacarose aparente (POL) e os Açúcares Redutores na amostra de caldo de cana de açúcar durante um período de 8h de análise sob as condições: a) pH *in Natura* | T = 65 °C e b) pH = 4,0 | T = 65 °C. **Fonte:** Autor, 2018.

Em vista disso, foi realizado uma nova análise específica, figura 14, para as condições retratadas na figura 13-b, sendo observado a questão do aumento da concentração da sacarose por conta da evaporação da água. Dessa forma, foi obtido uma representação adequada da inversão da sacarose, sendo notado claramente a diminuição da sacarose e o aumento do AR conforme o tempo.

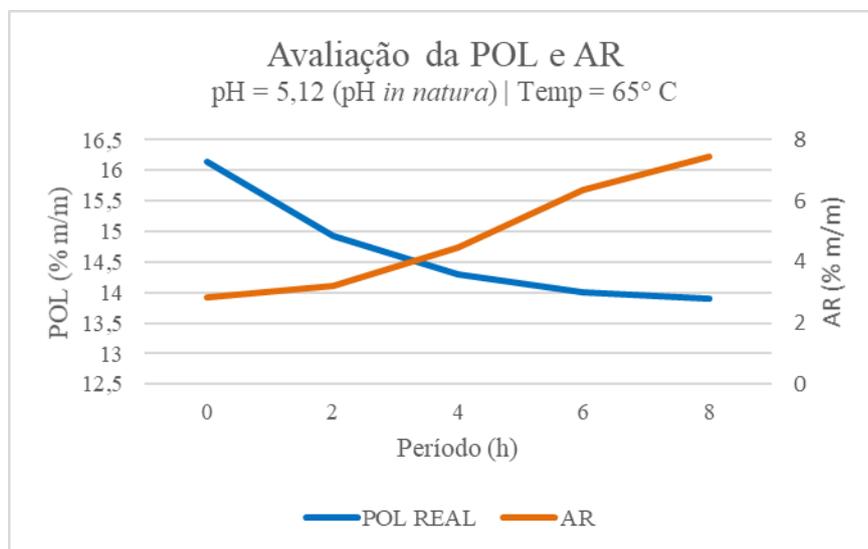


Figura 14. Inversão da Sacarose relacionada ao aumento do AR. **Fonte:** Autor, 2018.

Em seguida, foi analisado que a faixa de temperatura válida para a equação de Vukov, entre 20°C e 45°C não é adequada para os processos operacionais, visto que não traz uma representação adequada da inversão da sacarose como demonstrando acima, contudo, é uma representação ideal para o processo de inversão da sacarose enquanto a cana ainda não é colhida.

Dessa forma, foi avaliado de forma teórica as representações da POL teórica para determinadas condições para obter a melhor representação teórica conforme a real degradação da sacarose, conforme a figura 15-a e 15b. Logo, a figura 15-a, foi variado o pH numa temperatura a 25° C, sendo obtido uma representação que constata o relatado anteriormente, ou seja, a temperatura 25° C nesta equação não traz uma representação adequada para os processos operacionais e sim para uma degradação durante a maturação da planta. Já a figura 15-b, é possível observar que a POL teórica 65° C é mais representativa do que as demais, visto que se assemelha a POL real pH = 4,00 a 25° C.

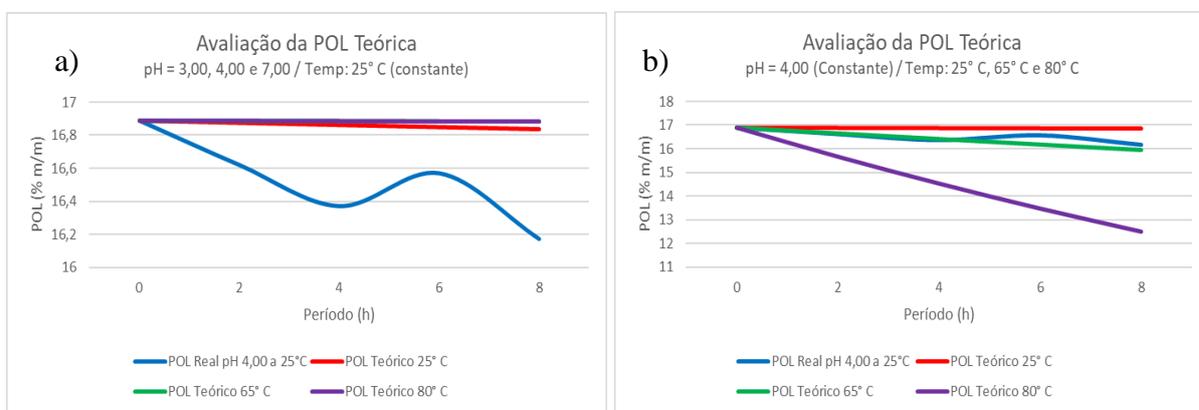


Figura 15. Simulação da POL Teórica em contraste com a POL Real. **Fonte:** Autor, 2018.

Agora, quando analisado a POL teórica em temperatura 65° C, figura 16, sendo variado o pH do meio, é possível observar que a POL teórica 4,00 nesta condição é representativa e coerente com a POL real, sendo possível deduzir os valores reais por meio desta equação.

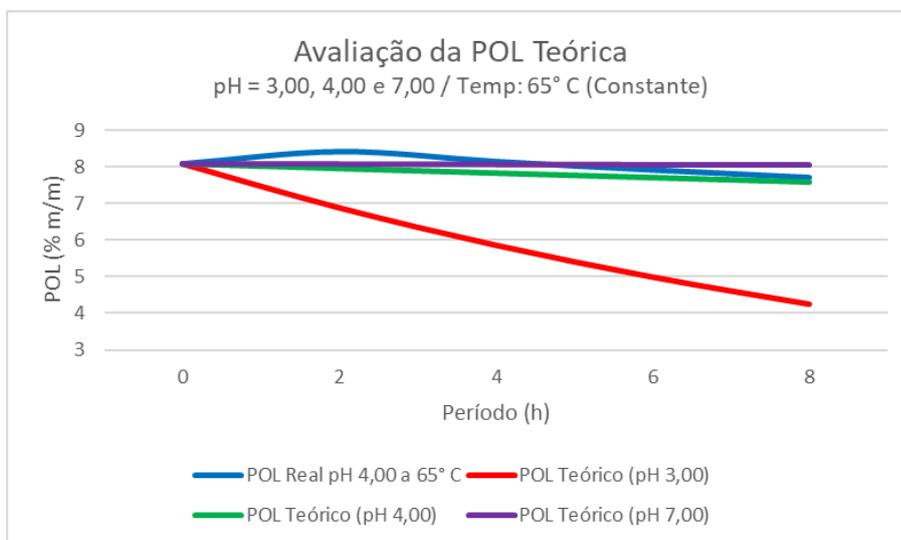


Figura 16. Simulação da POL teórica 65° C em diversos pH em contraste a POL real. **Fonte:** Autor, 2018.

6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo foram satisfatórios para avaliar e elucidar a aplicação da equação de Vukov para estimar a degradação da sacarose em condições pré-estabelecidas e similares às observadas nos processos de fabricação de açúcar a partir do caldo da cana-de-açúcar. A constante cinética da degradação da sacarose (K) encontrada nesta investigação e utilizada na referida equação de Vukov também se mostrou coerente e assertiva, vez que a comparação da sacarose calculada com a sacarose real apresentou valores muito baixos. Assim sendo, podemos concluir que a utilização desta equação com um valor de K obtido experimentalmente nas condições existentes nos processos de fabricação de açúcar, vai permitir uma previsão da perda de sacarose por degradação e, com isto, diminuir os valores das perdas indeterminadas. Ademais, a correta aplicação da equação de Vukov pode contribuir consideravelmente para o estabelecimento de condições adversas a uma maior perda de sacarose por degradação.

7. REFERÊNCIAS

1. LARRAHONDO, J. E. **El proceso azucarero em pocas palavras.** Serie Técnica Química Azucarera. 1 ed. Universidad Santiago de Cali. Editora Cartose, 2015.
2. LARRAHONDO, J. E. **Conceptos fundamentales em la caña de azucar – Y su impacri em el processo de elaboración del azucar.** 1 ed. Universidad del Valle. Cali, CO. 2012
3. CALDAS, C. S. **Escurecimento do açúcar branco: influência do processo e do tempo de armazenamento.** 2012. 91f. Tese (Doutorado em Nutrição) – Centro de Ciências da Saúde, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2012.
4. CALDAS, C. S. **Teoria básica das análises sucroalcooleiras.** 1 ed. Maceió, AL. Ed. Grafmarques, 2005.
5. CALDAS, C. S. *et al.* **Cálculos fundamentais para o controle químico das indústrias de açúcar e de álcool.** 1 ed. Maceió, AL. Ed. EME, 2017.
6. SANTOS, F; BORÉM, A.; CALDAS, C. Sugarcane – Agricultural production, bioenergy, and ethanol. 1 ed. Ed. Elsevier Science, 2015.
7. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira – Cana de açúcar – Safra 2018/19 – Primeiro levantamento.** Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar>. Acesso: 15/10/2018.
8. MARCONI – Equipamentos para laboratórios Ltda. Redutec. **Aparelho para Análise de Açúcares Redutores e Acidez Volátil.** Disponível em: <http://www.marconi.com.br/produto/125/redutec-aparelho-para-analise-de-acucares-redutores-e-acidez-volatil>. Acesso: 20/10/2018.