

UNIVERSIDADE SAGRADO CORAÇÃO

ÉDER FERNANDO LUCIANO

**DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE SULFITO EM
AMOSTRAS DE AÇÚCAR CRISTAL BRANCO POR
ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO
VISÍVEL**

BAURU
2012

ÉDER FERNANDO LUCIANO

**DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE SULFITO EM
AMOSTRAS DE AÇÚCAR CRISTAL BRANCO POR
ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO
VISÍVEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Química, sob a orientação do Prof. Ms. Dorival Roberto Rodrigues.

BAURU
2012

L937d	<p data-bbox="552 1287 844 1333">Luciano, Éder Fernando</p> <p data-bbox="535 1365 1289 1501">Determinação quantitativa de sulfito em amostras de açúcar cristal branco por espectroscopia de absorção na região do visível / Éder Fernando Luciano -- 2012. 51f.: il.</p> <p data-bbox="568 1533 1185 1575">Orientador: Prof. Ms. Dorival Roberto Rodrigues.</p> <p data-bbox="535 1606 1289 1680">Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Universidade Sagrado Coração – Bauru – SP.</p> <p data-bbox="535 1711 1289 1820">1. Açúcar Cristal Branco. 2. Alergênico. 3. Clarificação. 4. Espectroscopia. 5. Sulfito. I. Rodrigues, Dorival Roberto. II. Título.</p>
-------	--

ÉDER FERNANDO LUCIANO

**DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE SULFITO EM AMOSTRAS
DE AÇÚCAR CRISTAL BRANCO POR ESPECTROSCOPIA DE
ABSORÇÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas da Universidade Sagrado Coração como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Química sob a orientação do Prof. Ms. Dorival Roberto Rodrigues.

Banca Examinadora:

Prof. Ms. Dorival Roberto Rodrigues
Universidade Sagrado Coração

Prof^a. Ms. Alessandra de Oliveira Bisan Stetner
Universidade Sagrado Coração

Prof. Dr. Raúl Andres Martinez Uribe
Universidade Sagrado Coração

Bauru, 11 de Junho de 2012.

Dedico este trabalho,

a DEUS que me abençoou e me deu
força e coragem em toda esta jornada,

aos meus pais Arildo e Célia, meu irmão
Everton e minha esposa Ana Paula que
sempre acreditaram em mim.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por proporcionar-me essa tão grande sorte nessa minha etapa acadêmica e por tudo que ele tem feito.

Agradeço aos meus pais, pela disciplina e ensinamentos passados a mim até aqui, que foram os alicerces para o êxito na minha formação acadêmica e para a minha formação como pessoa.

Agradeço ao meu irmão Everton Luciano, pelo apoio e pela confiança que me passou e por sempre acreditar que esse dia iria chegar me transmitindo ânimo e força. Também não posso deixar de agradecer à minha esposa Ana Paula, por sempre ter me incentivado e por estar ao meu lado em toda a jornada acadêmica, sempre me dando ânimo e forças para chegar até o fim.

Agradeço a todos os meus professores, que contribuíram para a minha formação acadêmica, pois sem eles seria impossível obter o conhecimento que hoje tenho, e agradeço também a paciência que tiveram comigo todos esses anos, pois sem essa seria improvável o meu sucesso. Sempre me lembrarei deles com muita gratidão.

Agradeço em especial ao meu professor orientador Ms. Dorival Roberto Rodrigues, pela sua paciência, atenção e dedicação, pois foi o alicerce no desenvolvimento e conclusão desse trabalho.

Agradeço a todos os meus amigos, que ao longo da minha jornada foram leais e companheiros nas horas boas e ruins, compartilhando e me ajudando em minhas dificuldades, em especial agradeço ao meu amigo Renato Teles da Silva pelo apoio em todo o desenvolvimento desse trabalho e na minha jornada acadêmica, e também aos meus amigos Ricardo, Ortolan e Valdemir, que também foram grandes companheiros desde o início.

“Uma pessoa inteligente resolve um
problema, um sábio previne”
(Albert Einstein)

RESUMO

No processo de obtenção do açúcar cristal branco, a partir da cana-de-açúcar, são necessárias diversas etapas, dentre elas a de clarificação, que tem um papel muito importante na qualidade do produto final. Nas usinas brasileiras são adotados alguns diferentes métodos de clarificação, porém o mais utilizado na produção de açúcar cristal branco é a sulfitação. Tal técnica consiste na queima do enxofre para obtenção do sulfito (SO_2) em forma de gás que posteriormente é adicionado no caldo para eliminação dos compostos que conferem cor ao açúcar. O sulfito é uma substância considerada alergênica e oferece riscos à saúde de indivíduos intolerantes a este composto químico. Por ser amplamente utilizada nas usinas esta substância pode incorporar ao açúcar cristal branco comercializado em supermercados um risco de contaminação ao consumidor final, caso este produto apresente teores de sulfito acima do permitido por normas de segurança de alimentos. Considerado este cenário, o presente trabalho tem como objetivo determinar a quantidade de sulfito em amostras de açúcar cristal branco comercializadas em supermercados de Lençóis Paulista (SP) pela aplicação de uma metodologia oficial que faz uso da técnica de espectroscopia de absorção na região do visível.

Palavras-chave: Açúcar Cristal Branco. Alergênico. Clarificação. Espectroscopia. Sulfito.

ABSTRACT

To obtain a white crystal sugar, the sugar cane passes through several processes, including the step of clarification is that plays a very important for obtaining a higher product quality. In Brazil, various clarification procedures, but the process most often used in sugar mills is sulfitation white crystal, which is the burning of sulfur to obtain the sulphite (SO_2) in gas form, which is subsequently added to the broth to eliminate of compounds that confer color to the sugar. The sulfide is a substance considered to be allergenic and widely used in power plants can incorporate a danger to the white crystal sugar sold in supermarkets this case presents allergen levels above those permitted by safety standards of food, as there are groups of people who are intolerant to this compound, the individual may trigger an asthma attack and may even lead to death depending on the concentration of this allergen. Given this scenario, this paper aims through an official methodology to verify the amount of sulfite in samples of white crystal sugar sold in supermarkets Lençóis Paulista through the technique of absorption spectroscopy in the visible.

Keywords: White Crystal Sugar. Allergen. Clarification. Spectroscopy. Sulfite

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Coluna de Sulfitação	15
Figura 2 - Bicos ejetores de gás	16
Figura 3 - Câmara de vácuo.....	16
Figura 4 - Reação de Maillard	17
Figura 5 - Via metabólica endógena da produção intracelular do sulfito	29
Figura 6 - Espectrofotômetro de feixe único	32
Figura 7 - Monocromador de rede Czerny-turner	33
Figura 8 - Tipos de células disponíveis comercialmente para a região do UV/Visível	34
Figura 9 - Balança Analítica	37
Figura 10 - Mesa Agitadora.....	37
Figura 11 - Espectrofotômetro.....	37
Figura 12 - Curva Analítica de calibração 30 de Dezembro 2011.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentração dos padrões, em PPM	40
Tabela 2 - Leituras de Absorvância curva analítica de calibração.	41
Tabela 3 - Concentração de SO ₂ em mg/Kg	43

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	14
2.1	GERAL.....	14
2.2	ESPECÍFICOS.....	14
3	O SULFITO NA INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA	15
3.1	SULFITO COMO AGENTE CLARIFICANTE DO CALDO DE CANA.....	15
3.1.1	Principais Reações	18
4	OUTROS CLARIFICANTES	20
4.1	CALAGEM DO CALDO.....	20
4.2	FOSFATAÇÃO.....	21
4.3	CARBONATAÇÃO.....	21
4.3.1	Dupla Carbonatação	22
4.3.2	Carbonatação do Caldo Intermediário	22
4.3.3	Processo Contínuo	23
4.3.4	Principais Reações do Processo de Carbonatação	23
4.4	PROCESSO DE BICARBONATAÇÃO.....	24
4.5	PROCESSOS FÍSICOS DE CLARIFICAÇÃO.....	24
4.5	OZÔNIO.....	24
5	A IMPORÂNCIA DO CONTROLE DOS TEORES DE SULFITO NO AÇÚCAR CRISTAL BRANCO PARA CONSUMO DIRETO OU COMO MATÉRIA PRIMA PARA OUTROS PROCESSOS INDUSTRIAIS	26
6	O SULFITO COMO AGENTE CAUSADOR DE INTOLERÂNCIA	28
7	A LEGISLAÇÃO BRASILEIRA E INTERNACIONAL DE SULFITO EM ALIMENTOS	30
7.1	<i>CODEX ALIMENTARIUS</i>	31
8	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL	32
8.1	FONTES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA.....	32
8.2	SELETORES DE COMPRIMENTOS DE ONDA.....	33
8.3	PORTA AMOSTRA.....	34
8.4	DETECTORES.....	35
8.5	DISPOSITIVO ELETRÔNICO.....	35
9	METODOLOGIA UTILIZADA NA DETERMINAÇÃO DE SO₂⁻	36
9.1	MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO.....	36
9.2	PREPARO DAS SOLUÇÕES.....	38
10	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
10.1	PREPARO DE REAGENTES, CURVA DE CALIBRAÇÃO E MANUSEIO DE AMOSTRAS.....	39
10.2	CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA DE CALIBRAÇÃO PARA AS AMOSTRAS.....	40
10.2.1	Preparo das Amostras e Resultados	42

11	CONCLUSÃO	45
	REFERÊNCIAS.....	46

1 INTRODUÇÃO

Por volta de 1500, o açúcar era cotado a valores próximos do ouro em toda a Europa, pois a produção era limitada e as quantidades não supriam a demanda do mercado. Assim, o plantio da cana de açúcar era muito lucrativo, mas por questões climáticas a Europa não era o melhor território para essa cultura.

Com o desenvolvimento da tecnologia naval nos séculos XV e XVI, os portugueses se aventuraram nas grandes navegações em busca dos territórios, também com intuito de plantar a cana em novas terras para a produção do açúcar. Exemplos deste uso agrícola das colônias portuguesas são as lavouras nas ilhas de Cabo Verde, Açores e Madeira. No Brasil, o cultivo se deu início após a expedição de Martim Afonso de Souza por volta de 1530. No início, a cana foi plantada sob clima tropical quente e úmido, com a utilização de mão de obra escrava originária da África, dando início ao primeiro ciclo econômico brasileiro, chamado de o “Ciclo da Cana de Açúcar”. Com o enriquecimento de Portugal com o comércio do açúcar, houve um estímulo para os franceses, espanhóis e ingleses que iniciaram a produção do açúcar também na América Central. Naquela época no Brasil, a maior produção era inicialmente proveniente de Pernambuco, onde foi criado o primeiro centro açucareiro do país. Depois disso o plantio se estendeu para a Bahia de Todos os Santos, São Tomé (Rio de Janeiro) e São Vicente (São Paulo), sendo essas duas últimas as primeiras a lucrar com o açúcar. Em 1532, foi instalado o Engenho dos Erasmos, do Governador Geral Martim Afonso de Souza (ÚNICA, 2011).

Os engenhos funcionavam como fábricas de açúcar e a produção se iniciava pelo ato da moagem da cana, que era esmagada em cilindros movidos por rodas d’água ou parelhas de boi. O caldo provindo dessa moagem era levado para a casa de fornalhas, e em tachos de cobre era concentrado e transferido para as formas, onde o açúcar cristalizava. A massa resultante nesse processo era purificada na casa de purgar e dividida em pães de açúcar, forma esta comercializada no Brasil. Para a venda no mercado externo se fazia necessário triturar e secar os pães de açúcar ao sol para transportá-los em caixas. No século XIX, o Brasil, que já havia sido o maior produtor mundial de açúcar, caiu para o quinto lugar, com apenas 8% da produção mundial. Já no século XX, com o fim do Ciclo do Café, houve uma retomada no cultivo para a produção do açúcar para o mercado interno. (ÚNICA, 2011)

Nos últimos 60 anos o consumo de açúcar tem apresentado um aumento expressivo, sendo impulsionado por alterações no padrão de consumo e no crescimento vegetativo da população. O consumo médio de açúcar ficou no patamar de 15 quilos na década de 1930, em 40 quilos na década de 1940, na década de 1990 alcançando a estabilidade em 50 quilos e, atualmente, cada brasileiro consome entre 51 a 55 quilos de açúcar por ano (VIAN, 2007).

Hoje, a cana de açúcar é produzida em quase todo país, ocupando cerca de 7 milhões de hectares (cerca de 2% de toda área agricultável do país) esse plantio é distribuído em 60% no estado de São Paulo e as demais zonas produtoras estão entre o Paraná, Triângulo Mineiro e Zona da Mata Nordestina. (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2011).

Além de ser o maior produtor de cana de açúcar no mundo, seguido por Índia, Tailândia e Austrália, o Brasil também é o maior produtor de açúcar do mundo, atingindo na safra de 2008/2009 a produção de 31.049.206 toneladas de açúcar e exportando em 2008 a quantidade de 19.472,5 milhares de toneladas, podendo-se destacar como o maior importador a Rússia com 4.384,8 milhares de toneladas (ÚNICA, 2011).

Segundo Mantelatto (2005), o volume de açúcar exportado mundialmente é de 42,6 milhões de toneladas e as exportações do Brasil representam cerca de 30% desse total.

O Brasil é responsável por mais da metade do açúcar comercializado no mundo, e os números dessa produção vêm crescendo. Segundo estimativas o país pode alcançar a taxa média de aumento em 3,25% até 2018/2019, colhendo 47, 34 milhões de toneladas de produto o que corresponde a um acréscimo de 30,5% em relação a 2007/2008 e para as exportações o volume previsto para 2019 é de 32,6 milhões de toneladas de açúcar. (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2011).

Diferente do passado, quando os métodos de produção do açúcar não exigiam controles de qualidade, atualmente, segundo Hamerski (2009, p. 17) “a medida que o percentual de exportação aumenta conseqüentemente as exigências da qualidade do açúcar também aumentam”, e segundo Clark (1996 apud HAMERSKI, 2009, p. 15) “houve um aumento na demanda de açúcar branco de alta qualidade nos últimos anos”.

O açúcar, além da contribuição nutricional à dieta diária é utilizado como matéria prima na indústria de alimentos e bebida. A indústria de laticínios e de bebidas doces carbonatadas requer açúcar de alta qualidade e parâmetros como cor, cinzas, sulfito e turbidez exercem influência direta na qualidade de seus produtos. (HAMERSKI, 2009).

A produção do açúcar é um complexo processo composto das etapas de plantio, colheita da cana, extração do caldo nas moendas, tratamento do caldo, evaporação, cozimento, cristalização, centrifugação, secagem e posteriormente ensaque desse açúcar.

Comenta Hamerski (2009) que várias operações unitárias influenciam na qualidade do açúcar, destacando-se em especial a clarificação do caldo de cana.

Segundo Araújo (2007) as substâncias que proporcionam a cor escura do caldo podem ter sua origem proveniente da própria cana, como também nos processos de clarificação do caldo e do xarope. A escolha de um agente clarificante é primordial para obtenção de açúcar cristal branco.

Hamerski (2009) enfatiza que o desempenho da clarificação implica também em outras etapas do processo tais como filtração do caldo, coeficiente de transferência de calor no evaporador, cristalização da sacarose e a quantidade e qualidade do açúcar produzido.

Atualmente, na produção do açúcar brasileiro é utilizada a clarificação com dióxido de enxofre, porém esse processo pode afetar a qualidade do produto, acarretar perdas de sacarose durante o processamento e implicar em sérias questões de ordem ambiental. Observa-se uma tendência mundial de acordo com as normas de segurança alimentar de redução na utilização do uso desse aditivo, devido aos seus efeitos nocivos ao consumidor. Dessa maneira se torna muito importante o controle de dosagem desse clarificante no processo de fabricação de açúcar para que o residual de sulfito no produto acabado esteja dentro do estabelecido em normas internacionais.

Além da influência do sulfito na qualidade do açúcar o controle desse insumo é primordial, pois altas dosagens são prejudiciais à saúde. Pessoas sensíveis ao sulfito, os asmáticos podem desenvolver crises alérgicas ao consumir o açúcar puro no seu café, leite ou produtos preparados em suas residências ou até mesmo em produtos industrializados tais como chocolates, refrigerantes, balas e outros.

O objetivo desse trabalho é verificar através da técnica analítica de espectroscopia de absorção na região do visível o residual de dióxido de enxofre em açúcar cristal branco de algumas marcas comercializadas em supermercados da cidade de Lençóis Paulista, no estado de São Paulo, e comparar com os valores tidos como aceitáveis na legislação.

2 OBJETIVOS

Este trabalho de conclusão de curso teve como diretrizes norteadoras os seguintes objetivos:

2.1 GERAL

- Determinar o teor de sulfito em açúcares do tipo cristal branco comercializados no varejo na região do município de Lençóis Paulista (SP) por espectroscopia de absorção na região do visível.

2.2 ESPECÍFICOS

- Descrever sucintamente a ação biológica e bioquímica do sulfito como agente alergênico.
- Comparar teores de sulfito obtidos experimentalmente nos açúcares com os previstos na legislação brasileira e mundial.
- Aplicar uma metodologia oficial e adotada internacionalmente na determinação do teor de sulfitos nos açúcares do tipo cristal branco.
- Descrição do papel do sulfito no processo de clarificação do açúcar e sua importância na indústria sucroalcooleira.

3 O SULFITO NA INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA

3.1 SULFITO COMO AGENTE CLARIFICANTE DO CALDO DE CANA

No Brasil, a Sulfitação é o principal processo de clarificação do caldo para a produção do açúcar branco, que consiste basicamente na adição do gás de dióxido de enxofre (SO_2) ao caldo misto, já pré-aquecido, atingindo um pH entre 3,8 a 4,2.

Na sulfitação do caldo, primeiramente o enxofre, geralmente em escamas, é submetido à combustão em fornos que, segundo Hugot (1969, p.461) “ alcançam temperaturas entre 320 a 350° C. Esse gás sai dos fornos entra em uma câmara de sublimação, e segue caminho até um aparelho de sulfitação”.

De acordo com o manual técnico de sulfitação desenvolvido pela empresa Engenho Novo Tecnologia (2012) existem três tipos de sulfitação:

Colunas de Sulfitação: Nessas colunas o caldo é introduzido na parte superior do equipamento, fluindo em contra corrente com o gás sulfuroso que é alimentado na parte inferior do vaso. No interior da coluna existem pratos perfurados, através dos quais o gás é borbulhado no caldo, fluindo de prato em prato. Um esquema deste equipamento é mostrado na Figura 1.

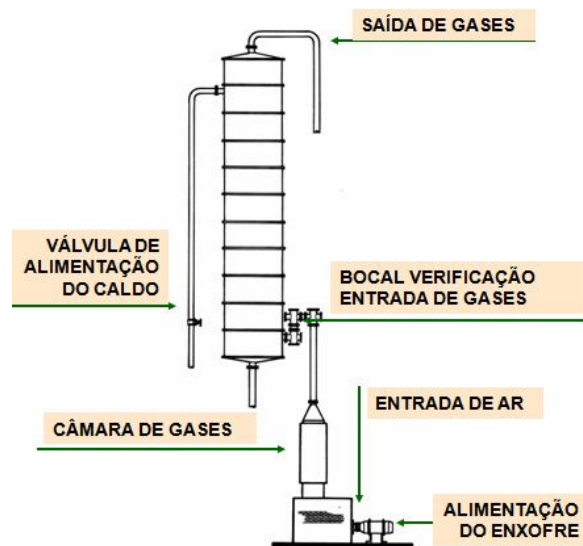


Figura 1 - Coluna de Sulfitação
Fonte: Eba Consultoria Empresarial (2002).

Sistema de sulfitação por Multi-Jato: É munido de um sistema de vácuo baseado no princípio de Venturi e utiliza o próprio caldo de cana na diminuição da pressão que succiona o SO_2 misturando-se ao meio e proporcionando também o ar necessário para queima do enxofre.

Air-Jet: O processo que consiste em bicos ejetores de mistura líquido-gás, proporcionando o ar necessário para a queima do enxofre nos fornos e também garantindo a mistura controlada do gás sulfuroso com o caldo. As imagens das Figuras 2 e 3 ilustram estes sistemas de sulfitação.



Figura 2 - Bicos ejetores de gás.
Fonte: Engenho Novo Tecnologia ([2012])

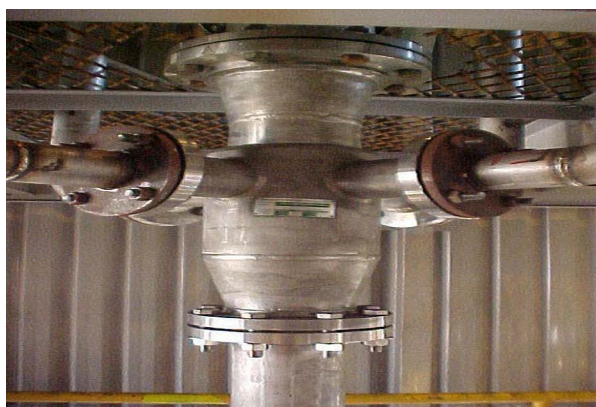


Figura 3 - Câmara de vácuo.
Fonte: Engenho Novo Tecnologia ([2012])

Em resumo, todos esses processos têm como finalidade fazer com que o gás sulfuroso (SO_2) seja misturado ao caldo, e conforme Araujo (1999, p. 201) “esse gás controla o escurecimento não enzimático e a ação microbiana atuando como agente redutor de açúcares, exercendo o papel de clarificante”.

Segundo Payne (2010, p. 87):

A ação do dióxido de enxofre além de exercer um efeito secundário na melhoria das características do processo de cozimento, também exerce uma ação complexa na cor das massas, pois envolve a conversão de compostos coloridos em incolores, impedindo a formação de cor pela reação de escurecimento entre os açúcares redutores e aminoácidos.

Salinas (2002) também define que a adição de dióxido de enxofre produz inibição de enzimas hidrolíticas e certo grau de despigmentação.

Já Albuquerque (2010, p. 61) diz que “o SO₂ tem efeito inibidor no amarelecimento do açúcar por bloqueio dos grupos carbonílicos, essenciais para formação de melanoidinas” e Araújo (1999, p. 337) complementa que “o dióxido de enxofre é eficiente no controle da reação de Maillard, pois atua como inibidor, bloqueando a carbonila e prevenindo a condensação destes grupos pela formação irreversível de sulfonatos e a consequente formação da melanoidina”, conforme Figura 4.

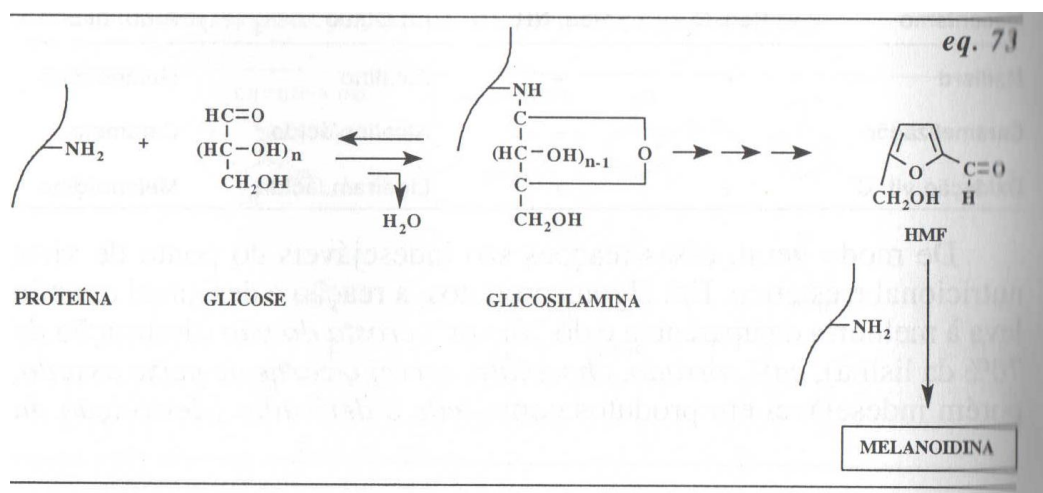


Figura 4 - Reação de Maillard
Fonte: Araújo (1999)

Albuquerque (2010) alerta que a ação descolorante do sulfito é temporária, pois o caldo pode ganhar novamente sua cor original pela oxidação com o ar, porém segundo este autor a propriedade descolorante se manifesta na presença de água, pois é baseada na reação do hidrogênio livre com SO₂, e consequente formação de ácido sulfuroso.

Com isso, Albuquerque (2010, p. 62) afirma que “o hidrogênio reduz as substâncias corantes (compostos orgânicos), com formação de compostos incolores e quando a acidez do caldo é conservada a descoloração é mantida”.

Posteriormente, esse caldo sulfitado é tratado em meio alcalino, com uma solução de caldo clarificado + leite de cal (sacarato), atingindo posteriormente pH até 7,0 – 7,2 (HAMERSKI, 2009).

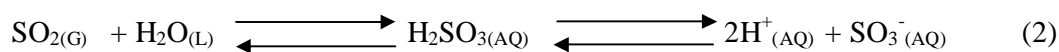
Essa neutralização do caldo sulfitado segundo (HAMERSKI, 2009) conduz à formação de um precipitado pouco solúvel, o sulfito de cálcio, atuando na absorção dos compostos coloridos e outras impurezas. Após esse processo, o caldo é aquecido a uma temperatura entre 100 – 105°C, passa por balões de Flash para que sejam eliminadas as bolhas formadas no caldo devido a alta vazão empregada no transporte do caldo e após essa etapa, o caldo é conduzido até os decantadores para remoção de outros compostos precipitados, onde posteriormente esse precipitado é enviado para a filtração resultando em uma massa chamada torta de filtro, sendo posteriormente utilizada como fertilizante na lavoura. Este precipitado, geralmente chamado de lodo, é encaminhado para filtros rotativos a vácuo ou filtros-prensa para que se extraia o caldo filtrado que será reutilizado novamente no processo de sulfitação. O caldo sem o precipitado que sai dos decantadores é chamado de caldo clarificado e segue para as etapas de pré-evaporação e evaporação.

3.1.1 Principais Reações

Honig (1953 apud HAMERSKI, 2009) apresenta as principais reações envolvidas no processo de sulfitação. Primeiramente, com a queima do enxofre em seu estado elementar é obtido o dióxido de enxofre, conforme reação (1).



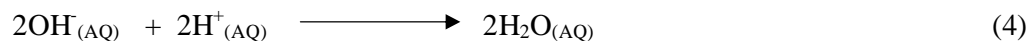
Em uma forma reduzida, podemos descrever o processo de sulfitação, inicialmente com o SO₂ ao ser borbulhado no caldo e absorvido pela água até atingir o ponto de equilíbrio formando o ácido sulfuroso, acidificando o meio segundo a reação (2).



Com a adição do hidróxido de cálcio, os íons Ca²⁺ e OH⁻ são dissociados de acordo com a reação (3).



Finalizando (FAVERO, 2011) comenta que nesse meio, tem-se em conjunto uma reação de ácido-base levando a neutralização da acidez, anteriormente formada, e a obtenção do precipitado sulfito de cálcio, conforme reação (4) e (5):



Chen e Chou (1993 apud FAVERO, 2011, p. 36) relatam que “a sulfitação pode ser conduzida de diferentes maneiras em função da ordem de adição dos reagentes CaO e SO₂, em função de temperatura e de modo de operação do reator, sendo ele de regime contínuo ou descontínuo”.

4 OUTROS CLARIFICANTES

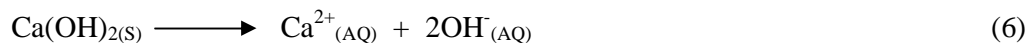
4.1 CALAGEM DO CALDO

Esse processo consiste na adição de cal hidratada na proporção suficiente para neutralizar os ácidos orgânicos presentes no caldo, e é o mais antigo dos processos existentes para purificação do caldo de cana-de-açúcar. Em geral são utilizadas 500 a 800g de cal por tonelada de cana, de modo a obter o pH do caldo entre 7,0 e 7,5. (HAMERSKI, 2009, FAVERO, 2011).

O efeito da reação dos constituintes do caldo de cana-de-açúcar com o cálcio tende a aglutinar as partículas que com o aumento do peso e o ligeiro aumento da densidade, tendem a precipitar (FAVERO, 2011). Esse precipitado absorve e arrasta grande parte do material suspenso no caldo, sendo posteriormente separado por decantação. (HUGOT, 1969).

Para o preparo é aconselhável que o CaO seja dissolvido em água, pois em seguida essa solução será misturada ao caldo e a sua difusão será mais rápida e regular.

Segundo Souza (1988 apud FAVERO, 2011, p. 35) o modelo reacional de formação do principal composto na etapa de calagem do caldo ocorre basicamente em duas etapas. Inicialmente com a dissociação do CaO de acordo com a reação (6) e após a dissociação, o íon cálcio em presença de fósforo, contido no caldo, forma o principal composto formado na calagem, o que pode ser o maior responsável pela centralização das aglutinações coloidais, de acordo com a reação (7).



Para a remoção das substâncias coloidais dispersas, as concentrações de fósforo e cálcio são significativas, assim como a temperatura.

Além dos métodos de clarificação, citados anteriormente, as usinas produtoras de açúcar também se valem da Fosfatação, da Carbonatação e de métodos físicos para este fim. Devido à escassez de fontes bibliográficas que expliquem detalhadamente esses métodos, as dissertações de mestrado “Clarificação do caldo de cana de açúcar pelo processo de

carbonatação” de (FAVERO, 2011) e “Estudo de Variáveis no Processo de Carbonatação do Caldo de cana de Açúcar” de (HAMERSKI, 2009) serviram de recurso para a discussão abaixo que trata de esclarecer estes procedimentos de clarificação.

4.2 FOSFATAÇÃO

A Fosfatação combinada com a calagem consiste em um processo auxiliador na clarificação de caldos deficientes em fosfatos. Esta espécie química atua como suplemento assegurando melhor formação de flocos de fosfato de cálcio e conseqüentemente, a maior eficiência do processo de clarificação, como defende Payne (2010).

Esse processo consiste na adição de ácido fosfórico, no intervalo de concentração entre 50 a 200ppm (dependendo do conteúdo de fosfato já presente no caldo) expressos em teor de pentóxido de fosfato, (P_2O_5). No geral o processo de fosfatação é utilizado antes da calagem para que o ácido crie condições de precipitação de parte das partículas coloidais, enquanto que, o óxido de cálcio tem a função de neutralizar o meio permitindo a formação de flocos de fosfato de cálcio, agregando as impurezas coloidais e absorvendo os compostos coloridos. Os precipitados são posteriormente separados por decantação ou por flotação.

El-Kader, Mansour e Yassin (1983 apud HAMERSKI, 2009, p. 40) comentam que o desempenho da fosfatação é superior à sulfitação, removendo maior quantidade de cinzas, ceras, gomas e proteínas restando menor percentual de óxido de cálcio no caldo clarificado resultando cor menos intensa. Mas se considerado a carbonatação, a velocidade de decantação é menor com maior dificuldade na filtração do precipitado.

Payne (2010, p.87) relata que “o excesso de fosfato natural (cerca de 0,09%) no caldo resulta em baixa velocidade de decantação e grande volume de lodo”.

4.3 CARBONATAÇÃO

Outro processo existente para a clarificação do açúcar é a carbonatação. Esse processo consiste em adicionar o CaO e borbulhar o CO_2 ao caldo de cana-de-açúcar, em condições controladas, ocorrendo a formação de um precipitado cristalino de carbonato de cálcio.

O precipitado cristalino de carbonato de cálcio absorve e incorpora grande parte da matéria coloidal e insolúvel e as substâncias que conferem cor ao caldo. Na sequência o precipitado é separado do caldo clarificado por filtração.

A carbonatação pode ser conduzida de diferentes maneiras, destacando-se a dupla carbonatação, carbonatação do caldo intermediário e carbonatação contínua, descritas resumidamente a seguir.

4.3.1 Dupla Carbonatação

Na Dupla Carbonatação (também conhecida como processo de Hann) o caldo misto é aquecido a 55°C e acrescenta-se leite de cal até se atingir um valor de pH entre 10,5-11. Nesta etapa são formados os sais insolúveis de cálcio. No primeiro carbonatador o CO₂ é borbulhado e adiciona-se leite de cal até pH entre 9,5-9,8. Em seguida o caldo é filtrado aquecido a 70°C é encaminhado a um segundo carbonatador, recebendo novamente o CO₂ até atingir pH entre 8,2-8,5. Novamente esse caldo passa por um processo de filtração e posterior decantação. Nesse processo o caldo filtrado é submetido a sulfitação até atingir pH entre 7,0-7,5 é encaminhado para a etapa de concentração.

4.3.2 Carbonatação do Caldo Intermediário

Nesse processo o caldo é aquecido a 55°C e tratado com cal até atingir pH 7,5. Em seguida, sem a remoção do precipitado, o caldo é concentrado a 40° Brix. É denominado de caldo intermediário. No primeiro carbonatador, é adicionado cal ao caldo intermediário até a elevação do pH a 10,5-11 e borbulha-se CO₂ até atingir pH 9,5. Em seguida, esse caldo é submetido a filtração e segue para o segundo carbonatador recebendo CO₂ até atingir pH entre 8,2-8,5. Novamente o caldo é filtrado e é conduzido para sulfitação até apresentar pH de 7,5.

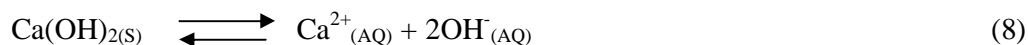
4.3.3 Processo Contínuo

Nesse processo adiciona-se simultaneamente CO₂ e caldo caledado em condições controladas de alcalinidade e temperatura. Habitualmente é utilizado floculantes para auxiliar na decantação dos precipitados.

4.3.4 Principais Reações do Processo de Carbonatação

De acordo com Honig (1953 apud HAMERSKI, 2009, p. 45), as reações envolvidas no processo de carbonatação e que descrevem o princípio deste método são apresentadas a seguir.

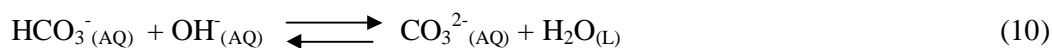
Ao adicionar inicialmente cal em forma de leite de cal, os íons Ca²⁺ e OH⁻ estão dissociados, conforme reação (8), e são introduzidos no caldo.



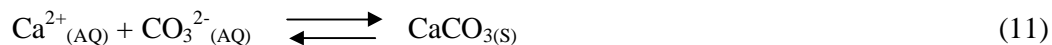
O gás carbônico ao ser borbulhado no meio alcalinizado é absorvido havendo a formação de íon bicarbonato, de acordo com a reação (9).



Em meio alcalino o íon bicarbonato se decompõe em íon carbonato, neutralizando o meio, de acordo com a reação (10).



Na seqüência da reação o precipitado carbonato de cálcio é formado, de acordo com a reação (11)



As vantagens do processo de carbonatação segundo Araújo (2007) são “menor agressividade ao meio ambiente, aumento da pureza do caldo, maior tempo de estocagem e maior facilidade na remoção das incrustações”.

4.4 PROCESSO DE BICARBONATAÇÃO

O processo de bicarbonatação do caldo é realizado através da decomposição do bicarbonato de cálcio por aquecimento produzindo o carbonato de cálcio (muito solúvel) e com a adição de CO₂ essa solução irá reagir produzindo mais carbonato de cálcio. Esse método de bicarbonatação possui várias vantagens e proporciona melhor qualidade ao açúcar produzido. As vantagens são: diminuição de perdas no processo, produção menos agressiva ao meio ambiente e mais saudável aos seres humanos. (ARAÚJO, 2007).

4.5 PROCESSOS FÍSICOS DE CLARIFICAÇÃO

De acordo com Umebara (2010 apud FAVERO, 2011, p. 39) além dos processos químicos citados acima, existem também processos físicos de clarificação, como por exemplo, a separação por membranas. Este processo apresenta uma série de vantagens tais como economia de energia, seletividade, simplicidade de operação e redução no consumo de insumos como o enxofre, cal, ácido fosfórico e polieletrólitos.

Porém, o custo das membranas e o volume pequeno de produção quando comparado a processos que utilizam clarificação com produtos químicos, inviabiliza a utilização de processos físicos na clarificação do caldo.

4.6 OZÔNIO

Uma nova tecnologia utilizada como método alternativo para clarificação do caldo é a aplicação de Ozônio. A ozonização é uma técnica sugerida recentemente na literatura como potencial alternativo para a descoloração do caldo e é citado no artigo “Aplicação da produção mais limpa no processo de clarificação do caldo de cana de açúcar” dos autores Silva et al(2008).

Nesse processo para branqueamento do açúcar em substituição ao enxofre, é indispensável a utilização de um catalisador eletrolítico para a formação de um radical hidroxila. Trata-se de um equipamento para eletrosíntese de ozônio, utilizados em oxidação de compostos orgânicos no tratamento de clarificação do caldo de cana de açúcar.

No artigo de Silva et al. (2008), são demonstradas algumas vantagens na utilização de ozônio como substituto do enxofre, porém o alto custo para instalação do processo de ozonização inviabiliza investimentos para essa nova tecnologia, forçando as usinas a utilizarem a sulfitação como principal clarificante.

Após apresentação e discussão dos métodos de clarificação abordados, pode-se verificar que a sulfitação do açúcar é o processo que embora tenha a inconveniência de presença de sulfito no produto final apresenta maior viabilidade devido ao baixo custo em relação aos demais processos conforme defendido no artigo “Impacto dos itens da especificação do açúcar na indústria alimentícia dos autores Oliveira, Esquiaveto e Silva Junior (2007).

5 A IMPORÂNCIA DO CONTROLE DOS TEORES DE SULFITO NO AÇÚCAR CRISTAL BRANCO PARA CONSUMO DIRETO OU COMO MATÉRIA PRIMA PARA OUTROS PROCESSOS INDUSTRIAIS

O açúcar cristal branco é uma matéria prima muito utilizada nas indústrias alimentícias. A maioria das usinas que produzem esse tipo de produto utiliza como principal processo de clarificação do caldo a sulfitação, devido ao seu poder de remoção de agentes que conferem cor ao caldo e posteriormente no produto acabado. Porém, Araujo (2007) em seu artigo publicado na Revista Ciência & Tecnologia deixa bem claro que o processo de sulfitação utilizado nas usinas resulta em um residual de sais de enxofre no açúcar. Estes sais residuais são prejudiciais à saúde, e o próprio dióxido de enxofre usado no processo é uma substância muito tóxica.

Devido à toxicidade do sulfito, existe uma preocupação muito grande por parte das usinas no controle do residual desse composto no produto acabado. A queima do enxofre na sulfitação é realizada em fornos de maneira controlada a fim de que esse residual não ultrapasse os limites aceitáveis, tornando o produto seguro para o consumo humano. Nas usinas que seguem as diretrizes da cooperativa de açúcar Copersucar, a cada duas horas é realizada a coleta do açúcar produzido e esse produto é submetido a diversas análises classificatórias. Uma dessas análises é a quantificação de residual de dióxido de enxofre. Esses resultados classificatórios são lançados em um software que de acordo com os dados inseridos, realiza automaticamente a classificação do açúcar. Se o residual de SO₂ apresentar elevação considerável e o açúcar for classificado como um produto de menor qualidade, a alimentação de enxofre nos fornos é regulada de modo a ocasionar uma diminuição desse composto no produto acabado, conferindo maior segurança para o consumo.

Vale ressaltar que existem diversos tipos de açúcar cristal branco, considerando uma escala de maior qualidade para a de menor qualidade, assim temos os tipos: 1, 2A, 2B, 2C, 2D, 3A, 3B, 3C, VHP e VVHP segundo especificação técnica da Copersucar (2012). Cada tipo de açúcar tem seu uso pretendido, parte dessa classificação é destinada para empacotamento e consumo direto e outra parte é destinada para ser utilizada como matéria prima em indústrias alimentícias.

Considerando o uso pretendido do açúcar nas indústrias alimentícias, é importante enfatizar que o rigor no controle dos teores de residual de SO_2 se reflete em toda a cadeia produtiva, pois alimentos produzidos a partir de um açúcar com altos teores de sulfito podem prejudicar um grupo de indivíduos que possuem intolerância a esse composto. Há então, grande preocupação e uma forte tendência mundial em atender as normas de segurança alimentar, que garantem a diminuição desse alergênico em produtos industrializados, a fim de garantir uma vida mais saudável aos indivíduos que possuem alergia a esse composto.

6 O SULFITO COMO AGENTE CAUSADOR DE INTOLERÂNCIA

Embora seja comum se dizer “sulfito causa alergia”, (SICKLICK; GOLDSTEIN, 2007 apud FAVERO, 2011, p. 43) defendem que as reações causadas pelo dióxido de enxofre são caracterizadas como intolerâncias e não como alergias, classificando como intolerância quando o organismo tem deficiência em digerir determinado alimento e diferentemente a alergia é causada pela percepção de uma substância estranha pelo sistema imunológico, mas existem alguns autores que definem as reações causadas pelo consumo de dióxido de enxofre com alergias.

Favero (2011) relata que no ser humano o SO₂ pode provocar anafilaxia, urticária, angioedema, hipotensão, náusea, dores de cabeça, erupções cutâneas, diarreia e crise asmática em indivíduos asmáticos sensíveis a sulfitos, sendo esse exemplo e a urticária os responsáveis pelos maiores índices de intolerância ao dióxido de enxofre.

Sulfitos e agentes sulfitantes têm uma longa história de uso como ingredientes de alimentos e o primeiro caso de intolerância ao sulfito foi registrado em 1976, em um indivíduo não asmático com urticária e angioedema após o consumo de uma refeição em um restaurante conforme demonstrado por Peroni; Boner (1995 apud POPOLIM, 2009, p. 35), porém no artigo “Asma Brônquica” o autor (TELLES FILHO, 2012) relata que, em 1973, foi descrita pela primeira vez uma possível correlação entre sulfitos e asma em criança que apresentava crise asmática após a ingestão de frutas secas.

Em 1982 o FDA (*Food and Drug Administration*) iniciou uma revalidação do status GRAS, que é um termo utilizado por esta instituição como classe de produto seguro. Em 1985 a FASEB (*Federation of American Societies for Experimental Biology*) verificou a ligação entre os sulfitos e diversas enfermidades tais como dispnéia, urticária e o choque anafilático, porém concluiu que os sulfitos causam intolerância somente a uma pequena parcela da população podendo causar consequências inesperadas para os asmáticos e hipersensíveis a este preservativo alimentar. A partir desse cenário se faz necessário o constante aperfeiçoamento das ações de controle deste insumo na área de alimentos, com visão na segurança do consumo da população, onde se tornou indispensável estabelecer regulamentos técnicos sobre aditivos em alimentos no intuito de minimizar os riscos a saúde humana. (TELLES FILHO, 2012).

No Brasil, conforme o artigo “*Estimate of dietary exposure to sulphites using Brazilian students as a sample population*” os autores (POPOLIM; PENTEADO, 2005) citam

que os dados brasileiros sobre sulfito em alimentos e informações sobre seu consumo pela população são escassos, diferente de outros países, que monitoram esse composto, levando em consideração os fatores que são desencadeados em indivíduos que possuem intolerância ao SO_2 , causando transtornos no trato respiratório, principalmente em asmáticos (TAYLOR & BUSH, 1987, apud POPOLIM, 2009, p. 2).

Durante o metabolismo de qualquer aminoácido que contenha enxofre ocorre a geração de sulfito. O sulfito é oxidado *in vivo* para sulfato, através da rápida reação catalisada pela enzima sulfito-oxidase localizada no espaço intermembranoso mitocondrial. Na Figura 5, é resumida a via metabólica endógena da produção intracelular do sulfito.

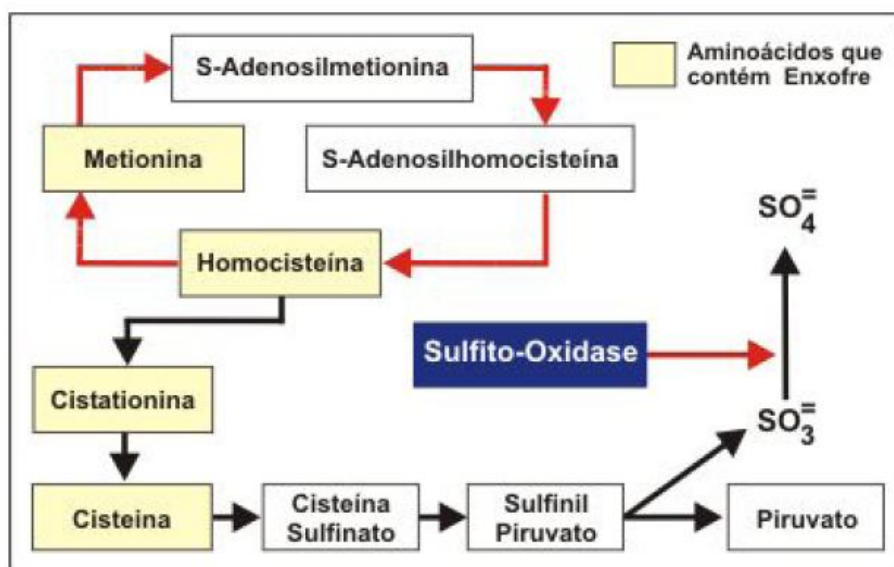


Figura 5 - Via metabólica endógena da produção intracelular do sulfito
Fonte: Telles Filho (2012)

Supõe-se que alguns pacientes asmáticos com deficiência da enzima sulfito-oxidase, embora capazes de oxidar sua produção endógena de sulfitos, não conseguem metabolizar sobrecargas de sulfito no ar, nos alimentos e nos produtos alimentícios (TELLES FILHO, 2012).

7 A LEGISLAÇÃO BRASILEIRA E INTERNACIONAL DE SULFITO EM ALIMENTOS

No Brasil desde 1965 está regulamentado o emprego de aditivos em alimentos, por meio do decreto nº 55.871. Mas com o passar dos anos e buscando a melhoria contínua, em 1988 a Resolução CNS/MS nº 04/88 revisa as tabelas anexas a esse decreto. Desde então, foram feitas diversas atualizações na legislação Brasileira no emprego de aditivo em alimentos (POPOLIM, 2009).

A Portaria SVS/MS nº 540/97 de 27 de Outubro de 1997 define que aditivo alimentar é qualquer ingrediente adicionado intencionalmente aos alimentos, sem o propósito de nutrir e com objetivo de modificar características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais, durante a fabricação, processamento, preparação, tratamento, embalagem, acondicionamento, armazenamento, transporte ou manipulação de um alimento. Ao ser agregado ao processo de fabricação os aditivos assim como os seus derivados se convertam componentes de tal alimento. Sendo assim o sulfito se enquadra na categoria de aditivo alimentar.

Segundo (POPOLIM, 2009) a regulamentação dos aditivos para a área de alimentos baseia-se em três aspectos:

- A necessidade de constante aperfeiçoamento das ações de controle sanitário da área de alimentos visando proteger a saúde da população;

- Importância de compatibilizar a legislação nacional com base nos instrumentos harmonizados ao Mercosul, levando em conta as premissas dos organismos internacionais, principalmente aqueles ligados à Organização Mundial de Saúde (OMS);

- Demandas geradas por novas tecnologias e novos conhecimentos.

A legislação brasileira não cita o teor máximo permitido de sulfito em açúcar cristal branco, porém a Resolução CNS/MS nº 04 de 24 de Novembro de 1988 da Anvisa estabelece o valor máximo desse aditivo de 0,002g/100g e cita também o residual máximo permitido de dióxido de enxofre para diversas classes de alimentos.

A falta de legislação específica no Brasil para teor de sulfito em açúcar cristal branco faz com que o setor busque em normas internacionais as diretrizes para controle desse aditivo, utilizando referência normativa o *Codex Alimentarius*.

7.1 CODEX ALIMENTARIUS

Em uma conferência na cidade de Genebra em 1962, foi criada uma comissão permanente entre membros da FAO (Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação) e da OMS (Organização Mundial da Saúde), tendo como objetivo criar padrões alimentícios internacionais, a partir desta conferência foi criado então o *Codex Alimentarius*, que tem como finalidade estabelecer normas internacionais aplicáveis aos alimentos e destinadas a proteger a saúde do consumidor, mediante a aceitação dos governos, equalizando os conceitos Codex com as legislações nacionais (SIMÃO, 1985).

No Brasil para o controle de sulfito no açúcar cristal branco é utilizado como referência normativa o Codex Stan 212 de 1999, e é estabelecido o valor máximo de 20mg/Kg de residual de dióxido de enxofre.

8 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL

No mercado de espectrofotômetros existem diversos modelos dos mais variados preços para atender às mais diversas necessidades e alguns desses equipamentos são projetados para operarem com fontes que emitem radiação eletromagnética nas regiões do ultravioleta e do visível, que se estende de 165 até 1000nm. O espectrofotômetro é um aparelho para análise instrumental de espécies químicas permitindo resultados de alcance quali e quantitativo tendo como sinal analítico a absorção da radiação eletromagnética. (RODRIGUES, 2010)

O espectrofotômetro de absorção UV/VIS é composto de uma fonte de radiação eletromagnética, um seletor de comprimento de onda, um porta amostra, um detector de radiação e um dispositivo para medir a magnitude do sinal elétrico.

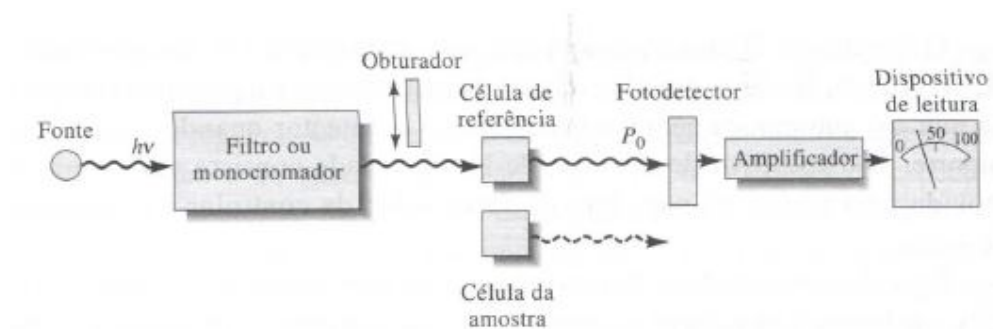


Figura 6 - Espectrofotômetro de feixe único
Fonte: Skoog et al. (2008)

8.1 FONTES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

As fontes de radiação eletromagnética consistem de materiais com potencial de serem excitados a altos estados energéticos por meio de aquecimento elétrico ou descargas de elevada voltagem. No retorno aos estados energéticos mais baixos, os referidos materiais emitem fótons com energias correspondentes às diferenças entre as energias dos estados excitados e as dos estados fundamentais. (OHLWEILER, 1974).

Em um instrumento de espectroscopia as fontes de radiação eletromagnética operam emitindo em regiões específicas do espectro, como por exemplo, a da luz visível, a da radiação ultravioleta e a do infravermelho.

Conforme Skoog et al. (2008), as fontes mais utilizadas na espectroscopia de absorção, são as lâmpadas com filamentos de tungstênio que cobrem uma faixa entre 320 a 2500nm atingindo uma temperatura de 2900K. Já para a espectroscopia de absorção na região do UV-VIS, técnica analítica que será usada neste trabalho, são utilizadas lâmpadas de deutério para a emissão dos comprimentos de onda exigidos.

8.2 SELETORES DE COMPRIMENTOS DE ONDA

Também conhecidos como monocromadores, os seletores de comprimentos de onda são instrumentos que restringem a radiação que está sendo emitida pela fonte, a fim de melhorar a seletividade e sensibilidade do instrumento.

Para Skoog et al (2008, p. 711) “Os monocromadores geralmente possuem uma rede de difração para dispersar a radiação em seus comprimentos de onda constituintes”, como mostrado na Figura 7.

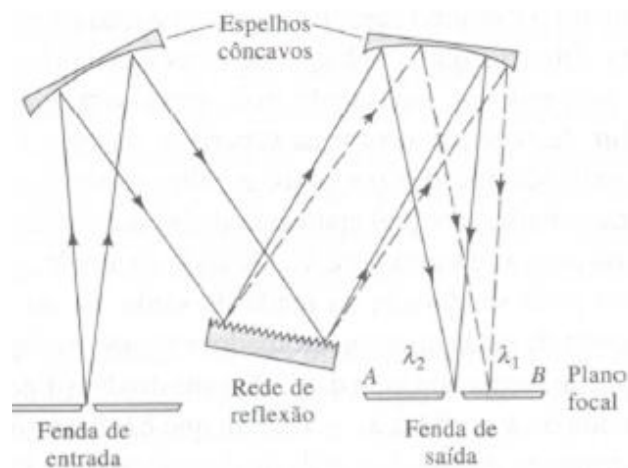


Figura 7 - Monocromador de rede Czerny-turner
Fonte: Skoog et al. (2008)

8.3 PORTA AMOSTRA

Geralmente conhecidos como células ou cubetas, os porta amostras devem ser transparentes na região espectral de interesse. As células de melhor qualidade possuem janelas que são perpendiculares à direção do feixe de maneira a minimizar as perdas por reflexão. É comum a utilização de cubetas de quartzo ou sílica fundida, porém por questões de custo também são utilizadas cubetas de vidro silicato ou células de plástico. (SKOOG et al., 2008).

Comenta Silverstein (1994, apud RODRIGUES, 2010, p. 17) que as células utilizadas na determinação de espectros em solução possuem um caminho óptico que varia de 1cm até 10 cm.

A Figura 8 mostra algumas células típicas para UV/ visível.

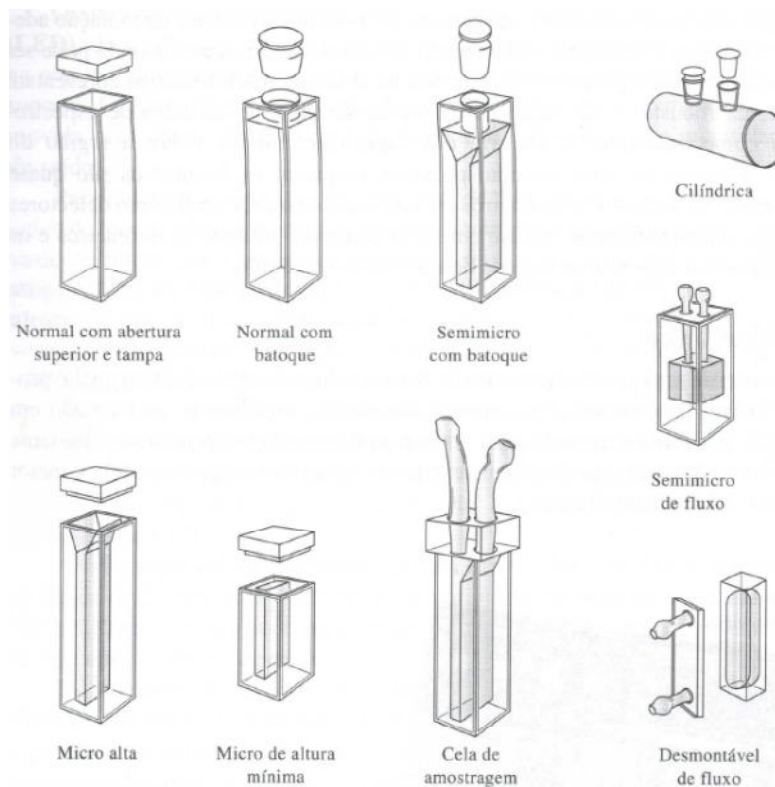


Figura 8 - Tipos de células disponíveis comercialmente para a região do UV/Visível
Fonte: Skoog et al. (2008)

8.4 DETECTORES

Segundo Skoog et al. (2008, p. 722), “os tipos de detectores de fótons mais empregados incluem os fototubos, os tubos fotomultiplicadores, os fotodiodos de silício e o arranjo de fotodiodos”.

Ohlweiler (1991 apud RODRIGUES, 2010, p. 18) cita que o papel do detector é converter a energia radiante transmitida em um sinal elétrico e deve ser bastante sensível para baixos níveis de potência radiante, responder rapidamente, produzir um sinal elétrico podendo ser ampliado e apresentar ruído relativamente fraco.

8.5 DISPOSITIVO ELETRÔNICO

“Atualmente usa-se como dispositivo eletrônico mensurado para a leitura das amostras no UV/VIS um computador acoplado ao aparelho para a conversão do sinal elétrico do detector em gráficos e números de absorvância por comprimento de onda”.(RODRIGUES, 2010, p. 18)

Nos equipamentos modernos, podem-se encontrar tipos de processadores de sinais que podem efetuar operações matemáticas no sinal, como diferenciação, integração ou conversão logarítmica. (SKOOG ET AL. 2008).

9 METODOLOGIA UTILIZADA NA DETERMINAÇÃO DE SO₂

O teor de sulfito em açúcar cristal branco é determinado através do método GS2/7-33 (2009) Icumsa (*International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis*). A amostra é dissolvida em água adicionando solução de fucsina e aldeído fórmico que formam um complexo com o sulfito presente, desenvolvendo uma coloração que é medida através de espectroscopia de absorção na região do visível a 560nm. Essa metodologia também é indicada para análise em açúcar refinado amorfo, açúcar refinado granulado, açúcar VHP, açúcar VVHP e açúcar orgânico.

O residual de sulfito é normalmente expresso em mg de SO₂ em um quilo de açúcar cristal.

Para confiabilidade na análise foi aplicado uma metodologia oficial internacional ICUMSA.

9.1 MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO

Materiais

- Espectrofotômetro
- Balança analítica
- Balão Volumétrico
- Mesa agitadora
- Becker de vidro
- Microdestilador
- Cubeta de vidro, caminho ótico de 10mm
- Pipeta graduada
- Pipeta volumétrica
- Dispensador
- Espátula
- Bureta graduada
- Tubo de ensaio



Figura 9 - Balança Analítica.
Fonte: Elaborado pelo autor

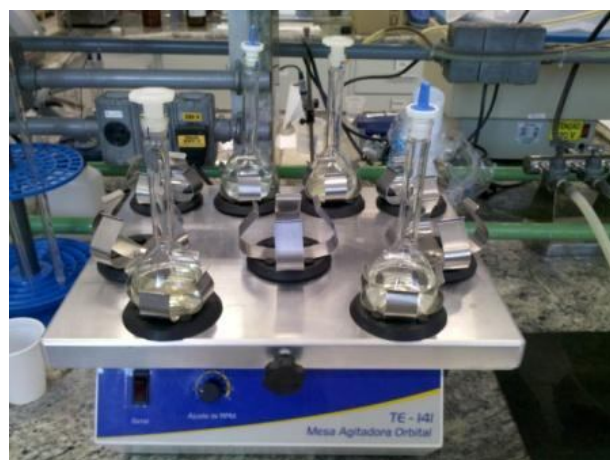


Figura 10 - Mesa Agitadora.
Fonte: Elaborado pelo autor



Figura 11 - Espectrofotômetro.
Fonte: Elaborado pelo autor

Reagentes

- Solução diluída de Sulfito de Sódio 0,0002 mol/L
- Fucsina Descorada
- Formaldeído 0,2%
- Solução de Hidróxido de Sódio 0,1N
- Solução de Hidróxido de Sódio 0,1 mol/L

9.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES

Devido às análises terem sido realizadas no laboratório de uma Usina produtora de açúcar, foram utilizadas às soluções em estoque. Foram verificados os prazos de validade de cada solução e todas estavam aptas para o uso.

10 RESULTADOS E DISCUSSÃO

10.1 PREPARO DE REAGENTES, CURVA DE CALIBRAÇÃO E MANUSEIO DE AMOSTRAS

Com o uso de uma metodologia oficial para análise de sulfito através da técnica de espectroscopia de absorção na região do visível, este trabalho teve como foco a determinação de sulfito, na forma de SO_2 . Para as análises foram utilizadas amostras de cinco marcas de açúcar cristal comercializadas, na cidade de Lençóis Paulista (SP), e o objetivo foi comparar os teores de sulfito com os teores permitidos na comissão do *Codex Alimentarius*.

Para realização das análises do presente trabalho, foram utilizadas as instalações de um laboratório de uma usina de cana de açúcar onde se dispunha de toda a estrutura necessária para desenvolvimento das análises. Durante todo o uso do laboratório e dos equipamentos, a empresa disponibilizou um analista responsável para auxiliar no decorrer das análises e acompanhar todo o processo.

Mesmo com toda infraestrutura do laboratório, foram enfrentadas algumas dificuldades e limitações para o atendimento da metodologia.

A primeira dificuldade encontrada foi a limitação imposta pela empresa cedente dos equipamentos e materiais em relação ao preparo dos reagentes. A liberação para a realização das análises foi mediante a condição de utilizar os reagentes em estoque, pois nesse período estava sendo realizado um monitoramento de sulfito nos armazéns e estavam disponíveis todas as soluções necessárias para essa análise. Assim, devido às questões internas da empresa (custos e segurança) e com o propósito também de não comprometer a demanda de análises do laboratório, tendo em vista o tempo e disponibilidade de equipamentos, esta pesquisa foi realizada obedecendo restritamente às condições estabelecidas com a usina.

Também visando atender às exigências da empresa – fundamentalmente a otimização de custos e das condições de segurança de trabalho – foi utilizada, nas análises desta pesquisa, a mesma curva de calibração obtida no processo de monitoramento do teor de sulfito nos armazéns. Vale ressaltar que todos os passos para a confecção da curva de calibração foram acompanhados por este autor, de modo que sua importância e caracterização ficaram claras e explícitas.

Durante o manuseio das amostras e as análises não houve maiores dificuldades, pois o analista responsável pelo laboratório acompanhou e monitorou todo o roteiro analítico de modo a diminuir a ocorrência de possíveis fontes de erro.

No conjunto de todas as análises realizadas, ocorreu, em uma das duplicatas, uma diferença significativa entre os resultados de absorvância. A fonte do erro pode ter ocorrido no momento de adição de algum reagente. Essa amostra foi novamente analisada em duplicata e os resultados de absorvância se mostraram mais precisos, com desvios desprezíveis.

10.2 CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA DE CALIBRAÇÃO PARA AS AMOSTRAS

Técnica

Para cada um de oito balões volumétricos de 100mL, foram transferidos $10,0g \pm 0,1g$ de sacarose P.A com aproximadamente 60mL de água deionizada. Foram adicionados os volumes as soluções indicadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Concentração dos padrões, em PPM.

Balão nº	Solução diluída de Sulfito de Sódio 0,0002 mol/L (mL)	Solução de Hidróxido de Sódio 0,1 mol/L (mL)	Água deionizada
1	0	4	Avolumar
2	1	4	Avolumar
3	3	4	Avolumar
4	5	4	Avolumar
5	7	4	Avolumar
6	10	4	Avolumar
7	12	4	Avolumar
8	15	4	Avolumar

Fonte: Elaborado pelo autor

Para cada de oito tubos de ensaio, foram transferidos 10mL de cada solução e adicionado 2,0mL da solução de fucsina descorada e 2,0mL da solução de formaldeído 0,2%. A mistura reacional foi deixada em repouso por 30 minutos, \pm 5 minutos para que o equilíbrio das reações fosse plenamente atingido. Após este tempo, foi realizada a medida da absorvância das soluções a 560nm, em célula de 10mm utilizando como branco água deionizada.

A tabela 2 mostra os valores de leitura de absorvância obtidos na construção da curva analítica de calibração em relação às concentrações de SO₂, para obtenção das leituras das concentrações de sulfito nas amostras de açúcar.

Tabela 2 - Leituras de Absorvância curva analítica de calibração.

Balão nº	Volume de Solução Padrão (mL)	Concentração Teórica ($\mu\text{g SO}_2/\text{mL}$)	Absorvância	Concentração Calculada ($\mu\text{g SO}_2/\text{mL}$)	% Residual
1	0	0	0,066	(0,01492)	(0,1)
2	1	1,255576	0,108	1,19090	-5,2
3	3	3,766728	0,193	3,63126	-3,6
4	5	6,27788	0,288	6,35872	1,3
5	7	8,789032	0,377	8,91392	1,4
6	10	12,55576	0,509	12,70366	1,2
7	12	15,066912	0,595	15,17274	0,7
8	15	18,83364	0,714	18,58924	-1,3

Fonte: Elaborado pelo autor

A partir dos valores encontrados, foi construída a Curva Analítica de Calibração.

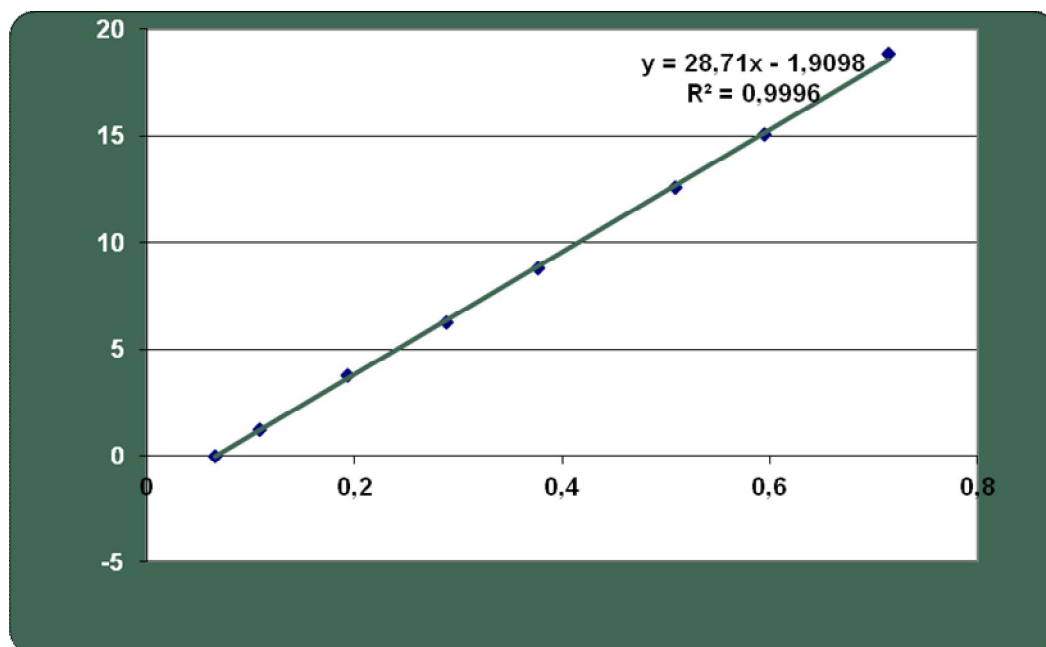


Figura 12 - Curva Analítica de calibração 30 de Dezembro 2011.
Fonte: Usina de cana de açúcar, 2011

10.2.1 Preparo das Amostras e Resultados

Foram analisadas cinco marcas de açúcar cristal branco contendo 3 lotes distintos para cada marca e para maior confiabilidade nos resultados foram preparadas duplicatas das amostras, todas elas nomeadas da seguinte forma: MIL1A1, sendo M de marca, L de lote e A de amostra.

Após as leituras realizadas no espectrofotômetro e a partir da curva de calibração, foram obtidos os seguintes resultados conforme Tabela 3.

Tabela 3 - Concentração de SO₂ em mg/Kg

Amostras	Absorvância	Concentração de SO₂ (mg/Kg)		Amostras	Absorvância	Concentração de SO₂ (mg/Kg)
M1L1A1	0,930	12,4		M3L2A1	0,601	7,7
M1L1A2	0,952	12,7		M3L2A2	0,612	7,8
M1L2A1	0,808	10,6		M3L3A1	0,640	8,2
M1L2A2	0,817	10,8		M3L3A2	0,629	8,1
M1L3A1	0,391	4,7		M4L1A1	0,078	0,2
M1L3A2	0,375	4,4		M4L1A2	0,076	0,1
M2L1A1	0,469	5,8		M4L2A1	0,218	2,2
M2L1A2	0,622	8,0		M4L2A2	0,222	2,2
RM2L1A1	0,613	7,8		M4L3A1	0,270	2,9
RM2L1A2	0,638	8,2		M4L3A2	0,276	3,0
M2L2A1	0,803	10,6		M5L1A1	0,824	10,9
M2L2A2	0,802	10,6		M5L1A2	0,823	10,9
M2L3A1	0,500	6,2		M5L2A1	0,682	8,8
M2L3A2	0,501	6,2		M5L2A2	0,674	8,7
M3L1A1	0,698	9,1		M5L3A1	0,274	3,0
M3L1A2	0,687	8,9		M5L3A2	0,285	3,1

Fonte: Elaborado pelo autor

Para as amostras M1L1A1 e M1L1A2, ambas do mesmo produtor, foram obtidos teores mais altos de dióxido de enxofre, fato este possivelmente causado por um excesso de alimentação de enxofre nos fornos rotativos, pois quanto maior a quantidade de enxofre inserido no forno, maior será a concentração de SO₂ no produto final. Para essa etapa é primordial o controle da queima, pois qualquer desvio nesse processo pode-se elevar o residual de sulfito, tornando o açúcar impróprio para consumo. Vale ressaltar que resultados mais elevados do teor de sulfito no produto final de certa marca podem constituir um fato esporádico, resultado de alterações na taxa de alimentação de enxofre nos fornos adotadas em função das características da matéria prima. Caldos com maior concentração de compostos coloridos requerem maior dosagem de sulfito e isso irá refletir na cor do produto final, assim como no teor residual deste composto. Assim, no açúcar de uma determinada marca podem ser encontrados teores bem variados de sulfito.

Para a amostra M4L1A1 e sua duplicata M4L1A2, foram obtidos os menores resultados de residual de sulfito. Esses resultados baixos podem ser creditados às condições de armazenagem desse açúcar. Pela influência de altas temperaturas, tempo de armazenagem e condições de transporte, pode ocorrer a volatilização do sulfito, reduzindo o seu teor

residual no produto. Outro dado importante é que essa amostra de açúcar estava mais tempo estocada, pois era da safra 2010/2011, e as demais amostras de açúcar eram da safra 2011/2012. É curioso notar que, em algumas situações, por causa deste fenômeno de volatilização do sulfito, ocorre a amarelecimento das embalagens de açúcar com esta tipicamente apresentada pelo enxofre. O sulfito presente no produto final também tem o papel de servir como inibidor do processo amarelecimento do açúcar. Sua volatilização pode acelerar o aumento de cor no produto.

11 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos pelo uso da Espectroscopia de absorção na região do visível prevista pela metodologia oficial Icumsa para análise de sulfito em açúcar, foi possível confirmar a presença de sulfito e também quantificar o resíduo dessa substância nas amostras.

Não foram encontradas maiores dificuldades na realização das análises, pois, como já citado, houve, em todo momento, a supervisão do analista responsável do laboratório, a fim de eliminar as fontes de erro.

Já era esperado encontrar o sulfito nas amostras de açúcar, pois no Brasil, na maior parte das usinas produtoras, esta substância é utilizada para a clarificação do caldo de cana e, conseqüentemente do próprio açúcar. Este uso frequente se dá devido ao baixo custo desse insumo e pelo fato de que este processo é o mais desenvolvido atualmente. Sem a etapa da clarificação fica impossível produzir o açúcar cristal branco vendido nos supermercados.

Nas quinze amostras analisadas, todas em duplicata, não foram encontrados resultados que ultrapasassem os limites permitidos na legislação internacional do *Codex Alimentarius*, pois estes valores estiveram entre 0,1 a 12,7 mg/kg de sulfito, demonstrando o cumprimento da norma pelos produtores tornando o açúcar seguro para o consumo ao grupo de indivíduos sensíveis a essa substância. Segundo o Codex Stan 212, os teores residuais de sulfito permitidos para o açúcar cristal branco não podem ultrapassar 20mg/Kg, e o que pode ser observado nas análises foi que, em todas as amostras, os resultados estavam dentro do permitido, de modo que os produtos não oferecem riscos ao consumidor, principalmente aos indivíduos sensíveis ao sulfito.

Embasados pelo conhecimento obtido no presente trabalho a respeito da importância do controle de sulfito na indústria de alimentos, de metodologias oficiais de análise para este composto e sua ação metabólica como agente alergênico, sugerimos, como proposta de trabalhos futuros, a utilização de uma metodologia oficial para a determinação de sulfito em refrigerantes. Justifica-se tal proposta pelo fato de que essa bebida é largamente consumida por pessoas de diversas idades e, em sua composição, é utilizado o açúcar cristal branco como a segunda matéria prima em quantidade, perdendo apenas para a água.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, F.M. **Processo de Fabricação do Açúcar**. 2 ed. Recife: Editora Universitária, 2010.
- ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos: Teoria e Prática**. 2 ed. Minas Gerais: UFV, 1999.
- BOSCARIOL, F. C. D - Dedini Refinado Direto. **Revista Opiniões**. V. 06, n. 16, 2005. Disponível em: <<http://www.revistaopinioes.com.br/aa/materia.php?id=298>>. Acesso em: 12/04/2012.
- ARAÚJO, F. A. D. Processo de clarificação do caldo de cana pelo método da bicarbonatação. **Revista Ciência e Tecnologia**. Pernambuco, Dez. 2007. p. 1 – 5.
- CANA de açúcar. **Ministério da Agricultura**, ([2012?]). Disponível em: <Cana de Açúcar. <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar>>. Acesso em 12 mar. 2012.
- CICLO econômico da Cana-de-Açúcar. **Única**, 2008. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/content/show.asp?cntCode=8875C0EE-34FA-4649-A2E6-80160F1A4782>>. Acesso em 12 mar. 2012.
- CULTIVO da cana hoje – Hoje. **Única**, 2008. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/content/show.asp?cntCode=9E97665F-3A81-46F2-BF69-26E00C323988>>. Acesso em 12 mar. 2012.
- DADOS e cotações – estatísticas. **Única**, 2008. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/dadosCotacao/estatistica/>>. Acesso em: 12 de mar. 2012.
- EBA CONSULTORIA EMPRESARIAL. **Pré-Fabricação do açúcar**. Lençóis Paulista, 2002. 109 slides.
- ENGENHO NOVO TECNOLOGIA. **Sulfitação de caldo de cana por ejetor de mistura líquido-Gás**. [2012]. Disponível em: <http://www.engenovo.com.br/pt/produtos_servicos/acucar_alcool/sc.php> Acesso em: 03 mar. 2012.

EWING, G. W. **Métodos instrumentais de análise química**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1972.

FAVERO, D.M. **Clarificação do caldo de cana-de-açúcar pelo processo de carbonatação**. 80p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

HARRIS, D.C. **Explorando a química analítica**. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

HAMERSKI, F. **Estudo de variáveis no processo de carbonatação do caldo de cana-de-açúcar**. 149p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

HUGOT, E. **Manual da Engenharia Açucareira**. 1 ed. São Paulo: Mestre Jou, 1969.

ITÁLIA. Codex Alimentarius. **Norma do Codex para Açúcar**: Codex Stan 212-1999. Itália, 1999. 5 p.

MARTINS, N.G.S. **Os fosfatos na cana-de-açúcar**. 84 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

O declínio do século XIX. **Única**, 2008. Disponível em:
<<http://www.unica.com.br/content/show.asp?cntCode=99E1D9E6-5FE2-45AB-9E18-CD1E37C6B535>>. Acesso em 12 mar. 2012.

OHLMEILER, O. A. **Fundamentos de análise instrumental**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981.

OLIVEIRA, D.T; ESQUIAVETO, M.M.M.; JUNIOR, J.F.S. Impacto do itens da especificação do açúcar na indústria alimentícia. **Ciência Tecnologia e Alimentos**, Campinas, Ago. 2007. P. 99 – 102.

OS antigos engenhos. **Única**, 2008. Disponível em:
<<http://www.unica.com.br/content/show.asp?cntCode=6D0B18FA-17A8-4FC2-B0A6-26FE59BC33C3>>. Acesso em 12 mar. 2012.

PAYNE, J. H. **Operações Unitárias na produção de açúcar de cana**. 2 ed. São Paulo: Nobel Stab, 2010.

RAMOS, J.M. **Processos de Clarificação do caldo da cana-de-açúcar**: Sulfitação, Carbonatação e Ozonização. Bauru, 2011.

SAIBA mais. **Ministério da Agricultura**, ([2012?]). Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar/saiba-mais> . Acesso em 12 mar. 2012.

SALINAS, R. D. **Alimentos e Nutrição**: Introdução à Bromatologia. 3 ed. São Paulo: Artmed, 2002.

SETOR Sucroenergético - Histórico. **Única**, 2008. Disponível em: <http://www.unica.com.br/content/default.asp?cchCode=%7BC2B8C535-736F-406B-BEB2-5D12B834EF59%7D>>. Acesso em 12 mar. 2012.

SILVA, R.B. et al. **Aplicação da produção mais limpa no processo de clarificação do caldo de cana para a produção de açúcar**. Mato Grosso, 2008. (Artigo)

SILVERSTEIN, R. M. et al. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1994.

SIMÃO, A. M. **Aditivos para alimentos sob o aspecto toxicológico**. São Paulo: Nobel, 1985.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

SILVA, R.B. Aplicação da produção mais limpa no processo de clarificação do caldo de cana para produção do açúcar. **Gepros Gestão da produção, operações e sistemas**, Mato Grosso, nº, set. 2008. Disponível em: <http://revista.feb.unesp.br/index.php/gepros/article/viewArticle/735>>. Acesso em: 10 mai. 2012.

VIAN,C. E. F. Açúcar. **Embrapa**, 2007. Disponível em: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_109_22122006154841.html>. Acesso em 12 maio 2012.