

Celso Silva Caldas

**ESCURECIMENTO DO AÇÚCAR BRANCO:
INFLUÊNCIA DO PROCESSO E
DO TEMPO DE ARMAZENAMENTO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Nutrição do Centro de Ciências da Saúde da Universidade Federal de Pernambuco, para obtenção do título de Doutor em Nutrição.

Orientadora: **Dr^a Nonete Barbosa Guerra**

Professora Titular do Departamento de Nutrição –UFPE

Co - orientadora: **Dr^a Samara Alvachian Andrade**

Professora Adjunto do Departamento de Engenharia Química - UFPE

Recife
2012

Caldas, Celso Silva

Escurecimento do açúcar branco: influência do processo e do tempo de armazenamento / Celso Silva Caldas. – Recife: O Autor, 2012.

90 folhas: il., fig.; 30 cm.

Orientador: Nonete Barbosa Guerra

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCS. Nutrição, 2012.

Inclui bibliografia.

1. Açúcar. 2. Armazenamento de substâncias, produtos e materiais. 3. Fenóis. I. Guerra, Nonete Barbosa. II. Título.

664

CDD (20.ed.)

UFPE
CCS2012-043

Celso Silva Caldas

**ESCURECIMENTO DO AÇÚCAR BRANCO:
INFLUÊNCIA DO PROCESSO E
DO TEMPO DE ARMAZENAMENTO**

Tese aprovada em: 02 de março de 2012

- Nonete Barbosa Guerra – Prof^a. Dr^a. da UFPE (Titular)
- Samara Alvachian Andrade – Prof^a. Dr^a. da UFPE (Titular)
- Tânia Lucia Montenegro Stamford – Prof^a. Dr^a. UFPE (Titular)
- Djalma Simões Neto- Prof^o. Dr. da UFRPE (Titular)
- Cecília Dantas Vicente – Prof^a. Dr^a. da IFAL (Titular)

Recife
2012

À esposa Abigail e aos filhos Amadeus e Aman,
pelo incentivo e compreensão dos momentos
de ausência em nosso Lar.

Agradecimentos

- A Deus, pela presença constante nos meus pensamentos e ações.
- Aos meus familiares, pelo incentivo, compreensão e doação.
- À Prof^a Nonete Barbosa Guerra, que acreditou neste projeto e com sua sabedoria e dedicação fez com que alcançássemos os objetivos desta pesquisa.
- À Professora Samara Alvachian Andrade, pela grande amizade, incentivo e co-orientação.
- À amiga Emanuella Paiva pelo apoio e amizade ao longo deste curso.
- Aos colegas da Coordenação de Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Alagoas, pelo incentivo e substituição nas docências de minhas disciplinas.
- A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram pela realização deste trabalho.

“Se o mecanismo da formação da cor pudesse ser melhor descrito,
ou os precursores identificados, poderia então ser possível interromper
o mecanismo para salvaguardar a sacarose
ou, de outro modo, reagir os intermediários para evitar a cor”

Margaret Clarke e Earl Roberts, 1975

Resumo

O escurecimento do açúcar durante seu armazenamento acarreta elevadas perdas econômicas aos produtores e ao país. Esta constatação motivou a realização desta pesquisa para identificar os precursores do escurecimento, avaliar a influência do processo e do tempo de armazenamento sobre a alteração da cor do açúcar branco. O material foi constituído por dois lotes, ambos contendo 2.000 sacos, de açúcar cristal e refinado, produzidos por duas usinas localizadas no estado de Alagoas – Brasil e estocados em armazém sob temperatura média de 26,5°C e 80% de umidade relativa. As amostras coletadas, aleatoriamente, após a montagem dos lotes (dia 1) e em intervalos de 30 dias durante 04 meses de armazenamento, totalizando 07 amostragens, foram avaliadas por métodos oficiais validados quanto aos parâmetros físico-químicos de qualidade e precursores do escurecimento. Os açúcares diferiram significativamente, entre si, quanto aos parâmetros avaliados, principalmente a cor ICUMSA e o teor de ferro que no cristal atingiram valores superiores ao do refinado, demonstrando a ineficácia da sulfitação do açúcar cristal na redução da cor. Um progressivo escurecimento do açúcar ocorreu durante o armazenamento, tendo como precursores os compostos fenólicos. Os resultados possibilitaram o estabelecimento de equações de regressão com os valores da cor ICUMSA e da refletância (cor visual) que permitem predizer, nas condições em que foi realizada esta pesquisa, o grau de variação da cor do açúcar em função do tempo de estocagem.

Palavras chave: açúcar; armazenamento de substâncias, produtos e materiais; fenóis

Abstract

The browning during storage of sugar causes high economic losses to producers and the country. This finding motivated this research to identify the precursors of browning, evaluate the influence of process and storage time on changing the color of white sugar. The material consisted of two lots, both containing 2,000 bags of cristal sugar and refined, produced by two plants located in the state of Alagoas - Brazil and stored in storage under average temperature of 26.5 ° C and 80% relative humidity. The samples collected at random, after assembly of lots (day 1) and at intervals of 30 days during 04 months of storage were analyzed by official methods validated for the physico-chemical quality and browning precursors. The sugars differ significantly among themselves as to the parameters evaluated, especially ICUMSA color and iron content in the crystal that reached values higher than the refined, demonstrating the ineffectiveness of sulfitation sugar crystal in color reduction. A progressive darkening of the sugar occurred during storage, and phenolic compounds as precursors. The results enabled the establishment of regression equations with the values of ICUMSA color and reflectance (color vision) that allow to predict, in conditions in which this research was conducted, the degree of color variation of sugar depending on storage time.

Keyword: sugar, storage of substances, materials and products; phenols

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – Mapa mundi com os países produtores de cana-de-açúcar	15
FIGURA 2 – Composição tecnológica da cana-de-açúcar	16
FIGURA 3 – Esquema operacional para produção do açúcar cristal	18
FIGURA 4 – Esquema das operações de refino açúcar escuro para obtenção do açúcar refinado	18
FIGURA 5 – Limpeza e preparo da cana e extração do caldo	20
FIGURA 6 – Tratamento do caldo para fabricação de açúcar	21
FIGURA 7 – Sistema de evaporação do caldo	21
FIGURA 8 – Cozimento do xarope, cristalização da sacarose e centrifugação da massa cozida e cristalizada	22
FIGURA 9 – Armazenamento dos lotes de açúcar, Maceió- AL	32

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Composição química média de cana madura, normal e sadia	17
TABELA 2 – Constituintes polifenólicos nos produtos da cana de açúcar determinados por LC – MS	27
TABELA 3 – Valor Indicador (VI) dos corantes do açúcar	29

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento
VHP – Very High Pol
VVHP – Very Very High Pol
COPERSUCAR – Cooperativa dos Produtores de Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo
FIFO – First In First Out
INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
pH – Potencial hidrogeniônico
% – Percentagem
S – Saccharum
°N – Graus Norte
°S – Graus Sul
m – Metros
ART – Açúcares Redutores Totais
IPT – Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de São Paulo
°C – Graus Centígrados
Kcal – Quilos Calorias
Aw – Atividade de Água
Da – Daltons
HMF – Hidroximetilfurfural
PPO – Polifenoloxidase
LC – Cromatografia Líquida
MS – Espectrofotometria de Massa
CLAE – Cromatografia Líquida e Alta Eficiência
UV-VIS – Ultravioleta Visível
GPA – Gel Permutation
HADP – Produtos de Degradação Alcalina de Hexoses
ICUMSA – International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis
VI – Valor Indicador
CRPAAA – Cooperativa Regional dos Produtores de Açúcar e Álcool de Alagoas
Pol – Polarização
°Z – Graus Zuker
MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
GS – General Subject
UI – Unidades ICUMSA
IR – Índice de Refletância
SO₂ – Dióxido de Enxôfre
AR – Açúcares Redutores
EDTA – Etileno Diamino Tetra Acético
CTF – Compostos Fenólicos Totais
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
N – Nitrogênio
OH – Hidróxido
Fe – Ferro
R² – Coeficiente de Determinação
ACP – Análises de Componentes Principais
CRQ – Conselho Regional de Química

SUMÁRIO

1. Apresentação	12
2. Revisão da Literatura	14
2.1 Produção de açúcar	14
2.1.1 Matéria-prima: constituição e composição química	14
2.1.2 Processo industrial de fabricação de açúcar: fluxograma operações unitárias, equipamentos e armazenamento	18
2.1.2.1 Processo tradicional para produção de açúcar branco tipo cristal	19
2.1.2.1.1 Limpeza e preparo da cana	19
2.1.2.1.2 Extração	19
2.1.2.1.3 Tratamento do caldo: aquecimento e clarificação	20
2.1.2.1.4 Evaporação	21
2.1.2.1.5 Cristalização e centrifugação	22
2.1.2.1.6 Secagem	23
2.1.2.2 Processo de refino	23
2.1.2.3 Embalagem e armazenamento	23
2.2 Precursores do escurecimento do açúcar	24
2.2.1 Tipos e mecanismos de ação	24
2.2.2 Avaliação da natureza dos corantes	26
2.3 Conclusão	29
3. Métodos	31
3.1 Delineamento experimental	31
3.2 Métodos analíticos	33
3.2.1 Parâmetros de qualidade	33
3.2.2 Parâmetros relacionados ao estudo do escurecimento	34
3.3 Validação dos métodos analíticos	36
3.4 Métodos para análise estatística	36
4. Resultados	37
Artigo 01: Influence of the Fabrication Process on Characteristics of Crystal and Refined White Sugar	37
Revista Química Nova: Submissão temporária – tmp 9560	58
Artigo 02: The Effect of Storage Time on Browning of White Sugar: Crystal and Refined	59
Revista Química Nova: Submissão temporária – tmp 9561	83
5. Considerações finais	84
Referências	85

1. APRESENTAÇÃO

A forma mais comum de açúcar é a sacarose em seu estado sólido e cristalino. Quimicamente a sacarose é definida como um dissacarídeo ($C_{12}H_{22}O_{11}$) formado pelo processo da fotossíntese a partir dos monossacarídeos e isômeros funcionais de glicose ($C_6H_{12}O_6$) e frutose ($C_6H_{12}O_6$), sendo amplamente encontrada nas plantas superiores como a cana-de-açúcar (*Sacharum officinarum*) e beterraba (*B vulgaris*) (ALLINGER et al, 1978).

A extração, concentração, cristalização e refino do açúcar contido na cana são efetuados por meio de processos mecanizados que resulta em um produto de grande pureza - 99,0 a 99,8% de sacarose. Da produção mundial de açúcar, 74% são obtidas a partir da cana. Neste cenário destacam-se o Brasil representando 44% deste mercado, e a Índia (CONAB, 2011).

No Brasil industrialmente são produzidos cinco tipos de açúcar, sendo três escuros: demerara, VHP (*very high pol*) e VVHP (*very very high pol*), e dois tipos brancos: cristal e refinado. Nas fábricas é utilizado um fluxograma básico que envolve diversas operações unitárias, acrescido como no caso do açúcar cristal da sulfitação ou de outro sistema de clarificação do caldo para minimizar o desenvolvimento de cor e acúmulo de impurezas.

Conforme a Cooperativa de Produtores de Cana de Açúcar e Álcool do estado de São Paulo – COPERSUCAR - a comercialização do açúcar produzido pelas usinas, dependendo do planejamento de vendas internas e da programação de embarques para o exterior, requer a estocagem do açúcar em armazéns que em sua maioria são mal dimensionados e/ou simplesmente adaptados para esta finalidade. Dentre os principais aspectos negativos destes locais destacam-se a deficiente circulação de ar que contribui para elevar a temperatura ambiente, favorecendo o escurecimento do açúcar, e a dificuldade de operacionalização do FIFO¹. Como consequência há um aumento do tempo de estocagem do açúcar e alteração de sua cor, principal e mais exigido parâmetro de qualidade (COPERSUCAR,1987).

Pesquisa realizada em 1999 pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – INMETRO, com nove marcas de açúcar branco à venda nas diferentes regiões do Brasil, constatou que 33,3% delas não atendiam aos padrões de

¹ First in, first out

qualidade - coloração mais escura- e às expectativas do consumidor (DIAS et al, 2007; INMETRO, 2008). O escurecimento do açúcar durante o armazenamento, enfatiza Dias et al, (2007), acarreta elevação dos custos no refino do açúcar e causa sérios problemas de comercialização.

Desde 1988 a COPERSUCAR alertava para o problema da não conformidade do açúcar com o padrão da cor ICUMSA, exigido pelos principais compradores - indústrias de bebidas, refrigerantes e medicamentos – que o adicionam em produtos que em sua maioria são incolores (COPERSUCAR, 1988).

Com relação aos compostos envolvidos nesta alteração decorrentes do processamento e armazenamento do açúcar, a literatura existente informa que além dos produtos de degradação das hexoses, na própria matéria-prima são encontrados aminoácidos, pigmentos e compostos fenólicos que durante o processo industrial reagem com outros constituintes, desenvolvendo coloração amarela a marrom escuro, na dependência de fatores como: temperatura, pH, concentração dos precursores e de impurezas (BENTO, 2008). A presença destas impurezas coloridas é de considerável significância para a indústria do açúcar, pois além dos problemas supracitados, interfere no processo de cristalização da sacarose (JIMENNEZ & SAMANIEGO, 1981).

. A relevância deste problema e a carência de estudos conclusivos e atuais sobre o tema evidenciam a necessidade de implementar pesquisas voltadas para o monitoramento da qualidade do açúcar durante o seu processamento e armazenamento, com vistas a identificar os principais corantes envolvidos na cor final. Desta forma, poderá se exercer um maior controle sobre a sua formação e/ou remoção durante o processamento, e ainda sobre as condições de armazenamento, tendo em vista garantir a qualidade do produto e minimizar os prejuízos econômicos acarretados à economia da Região.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - Produção do Açúcar

O pioneirismo na produção do açúcar na forma cristalizada é atribuído aos persas (COPERSUCAR, 1988) e, aos árabes e egípcios a sua expansão, estabelecendo na Europa durante o século X a “rota do açúcar” para a sua comercialização entre os países asiáticos e africanos. Nos séculos seguintes, além dos árabes, os chineses promoveram a expansão da indústria do açúcar nas regiões do Mar Mediterrâneo e do Oceano Índico. (BARBOSA-FILHO et al, 2000).

Dois fatores foram decisivos para desenvolvimento do setor açucareiro no mundo: a descoberta da América cujo clima, relevo e distribuição pluvial favorecem a cultura da cana-de-açúcar; e a revolução industrial pela introdução de máquinas a vapor, evaporadores e cozedores a vácuo, culminando com as centrífugas de açúcar (COPERSUCAR, 1988).

No Brasil as usinas de açúcar foram inicialmente instaladas no Nordeste, de onde a lavoura da cana-de-açúcar foi disseminada a partir do final do século XIX para a região Centro/Sul (COPERSUCAR, 1988), que atualmente detém 83,65% da área plantada, destacando-se o estado de São Paulo com 52,6%, graças as suas condições edafoclimáticas (CONAB, 2011).

Atualmente o Brasil é o maior produtor mundial de açúcar com produção no ano de 2012 de 37.069 milhões de toneladas, ou 741,376 milhões de sacas de 50kg, com a região Centro/Sul sendo responsável por 83,76% da produção brasileira de açúcar. Mais uma vez destaca-se o estado de São Paulo com uma produção 21.239 milhões de toneladas de açúcar (57,30%), que além das condições favoráveis de solo, relevo e clima, conta com parcerias de institutos de pesquisas e a proximidade dos principais centros consumidores. Este cenário consolida o Brasil como um importante agente no mercado internacional, respondendo por 44% do comércio mundial de açúcar (CONAB, 2011).

2.1.1 – Matéria- prima: Constituição e Composição Química

A cana-de-açúcar, principal matéria-prima para fabricação de açúcar, pertence à família das gramíneas e ao gênero *Saccharum*, sendo cultivada desde a antiguidade.

Embora as variedades pertençam à espécie *officinarum*, existem quatro espécies adicionais: *S. berberie*; *S. sinense*; *S. spontaneum* e *S. robustum* (CASTRO & ANDRADE, 2007).

Cultivada ao redor do mundo numa ampla faixa de latitude - desde o paralelo 36,7°N a 31°S -, conforme figura 1, 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.

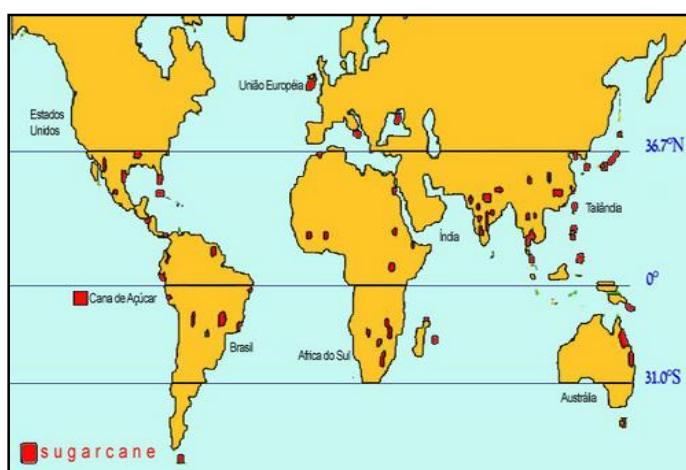


FIGURA 1 – Mapa mundi com os países produtores de cana-de-açúcar

FONTE: <http://www.sugarcane crops.com/p/introduction/>

A cana-de-açúcar é formada por colmos, cuja composição varia extremamente em função de diversos fatores dentre os quais: idade cronológica e fisiológica; variedade; estágio de corte e florescimento; sanidade das plantas; condições climáticas; maturação; adubação e fertirrigação e tipo de solo. Do ponto de vista industrial, os colmos são, conforme figura 2, constituídos de fibra (10 a 16%) e caldo (84 a 90%) que diferem entre si quanto aos seus constituintes (STUPIELLO, 1987).

No que diz respeito à composição química e a cor, o caldo da cana é considerado uma rica solução de açúcares e não açúcares (Tabela 1). Ressalta-se que embora seja semelhante qualitativamente, apresenta significativa variabilidade em termos quantitativos, função da idade e da variedade (PATON, 1978; IPT, 1990).

Independentemente da sua destinação - fabricação de açúcar ou álcool - a sacarose é o mais importante dos açúcares da cana-de-açúcar, pois além de se cristalizar, pode ser convertida em glicose e frutose e, posteriormente, em álcool pelo processo enzimático de fermentação alcoólica.

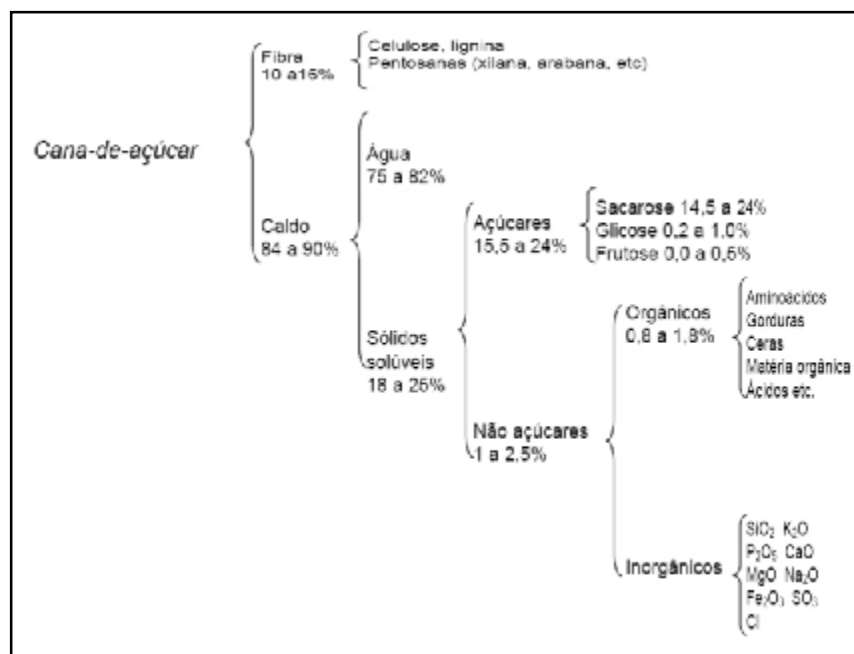


FIGURA 2 – Composição tecnológica da cana-de-açúcar

Fonte: STUPIELLO, 1987

TABELA 1 – Composição química média de cana madura, normal e sadia

<i>Substâncias</i>	<i>Porcentagem</i>
Água	74,5 (65,0 – 75,0)
Açúcares	14,0 (12,0 – 18,0)
Sacarose	12,5 (11,0 – 18,0)
Glicose	0,9 (0,2 – 1,0)
Levulose	0,6 (0,0 – 0,6)
Fibras	10,0 (8,0 – 14,0)
Celulose	5,5
Lignina	2,0
Pentosana (Xilana)	2,0
Goma da Cana (Arabana)	0,5
Cinzas	0,50 (0,40 – 0,80)
SiO ₂	0,26
K ₂ O	0,12
P ₂ O ₅	0,07
CaO	0,02
SO ₃	0,02
Na ₂ O	0,01
MgO	0,01
Cl	Traços
Fe ₂ O ₃	Traços
Matérias Nitrogenadas	0,40 (0,30 – 0,60)
Aminoácidos (como ácido aspártico)	0,20
Albuminóides	0,12
Amidas (como asparagina)	0,07
Ácido Nítrico	0,01
Amoníaco	Traços
Corpos Xânticos	Traços
Gorduras e Ceras	0,20 (0,15 – 0,25)
Substâncias Pépticas, gomas e mucilagens	0,20 (0,15 – 0,25)
Ácidos Combinados	0,12 (0,10 – 0,15)
Málico	
Succínico etc.	

FONTE: IPT, 1990

2.1.2 - Processo Industrial de Fabricação de Açúcar: Fluxograma, Operações Unitárias, Equipamentos e Estocagem

Os açúcares tipo cristal e tipo refinado são obtidos pelos processos tradicionais de industrialização da cana de açúcar e refino de açúcar escuro, conforme esquemas mostrados nas figuras 3 e 4 respectivamente.

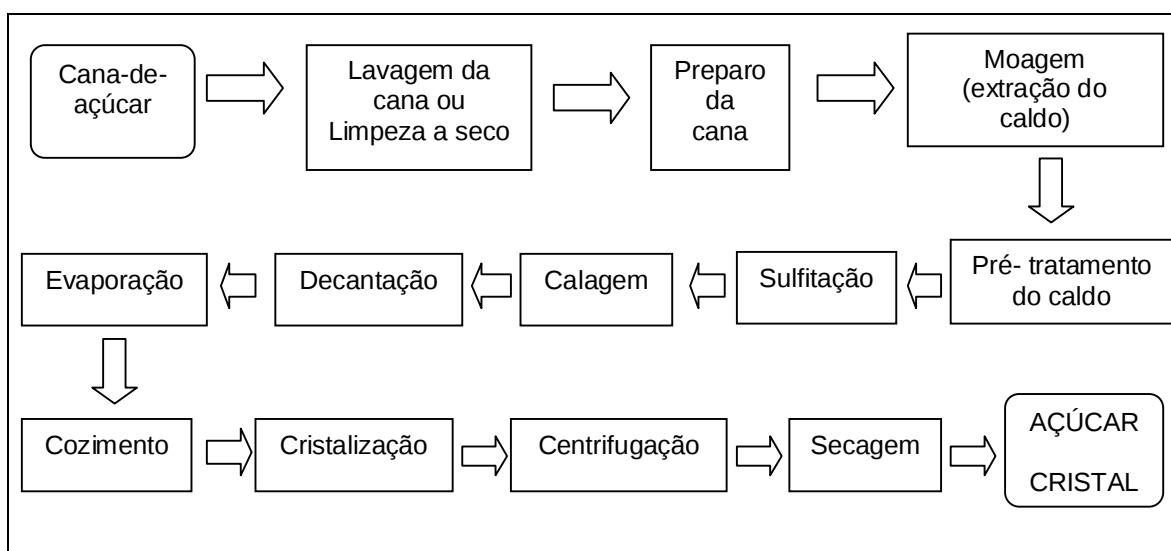


FIGURA 3 – Esquema operacional para produção do açúcar cristal

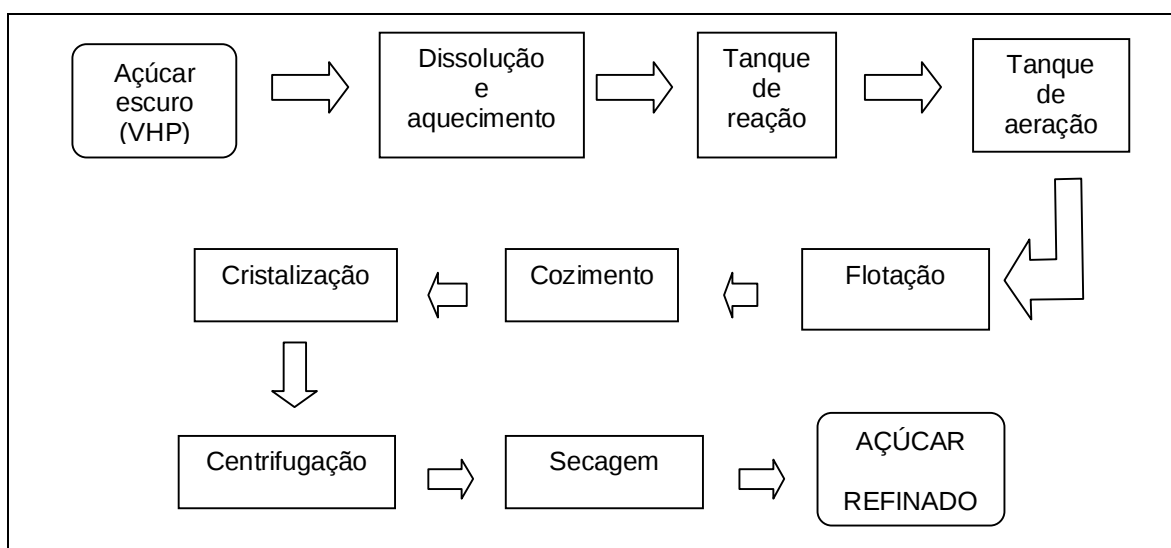


FIGURA 4 – Esquema das operações de refino açúcar escuro para obtenção do açúcar refinado

2.1.2.1 - Processo Tradicional para Produção do Açúcar Branco Tipo Cristal

Neste processo, após pesagem da cana para obtenção de dados que permitam calcular as eficiências industriais e a remuneração do fornecedor de cana, são efetuadas coletas de amostras para serem analisadas em laboratório quanto aos parâmetros de qualidade. O parâmetro mais utilizado para cálculo das eficiências e também para o sistema de pagamento de cana é o ART – açúcares redutores totais, ou seja, parâmetro que contempla a sacarose invertida, glicose e frutose (FERNANDES, 2011).

2.1.2.1.1 – Limpeza e Preparo da Cana

Após o descarregamento da cana é realizada sua limpeza, comumente etapa que precede o preparo, efetuada com água para remover parte da areia, palha, seixos e outras impurezas carregadas mecanicamente junto com a cana para a indústria (CASTRO, 2007). Algumas indústrias optam por realizar uma limpeza a seco. Após esta etapa, a cana é desintegrada por meio de facas, ou navalhas rotativas, e de desfibradores com objetivo de facilitar a extração do caldo e obter maior uniformidade do colchão de cana, melhorando a alimentação da moenda. Por consequência, a eficiência de extração será maior (MEDEIROS, 2009). Na figura 5 é observada a limpeza da cana por lavagem e o preparo por conjunto de picadores e desfibrador.

2.1.2.1.2 - Extração

O caldo da cana pode ser extraído em difusores ou em moendas, como é observado na maioria das usinas. As moendas são formadas por um conjunto de 3 cilindros chamados ternos de moenda. O número de ternos varia de 4 a 7, dependendo da capacidade de moagem da usina. No primeiro é obtido cerca de 70% de extração do caldo e o bagaço resultante segue para os demais ternos. Para aumentar a extração do caldo é adicionada à moenda água de embebição, embora a eficiência de extração dependa do número de ternos, mas é sempre com valores acima de 94% (MEAD & CHEN, 1977). Durante esta operação ocorre a incorporação ao caldo de pigmentos solúveis (corantes) encontrados nas palhas e casca da cana, entre estes compostos fenólicos, responsáveis por sua coloração e pelas reações de escurecimento (SMITH, 1976; CLARKE et al, 1985;

BUCELLI & ROBINSOS, 1994). Ainda no esquema da figura 5 está mostrada a extração do caldo em uma moenda de 05 ternos.

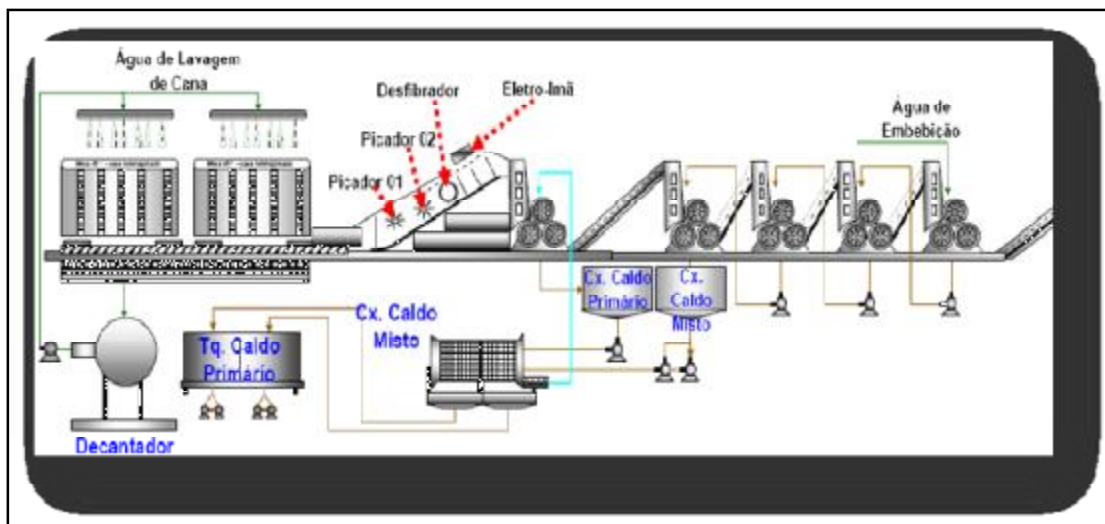


FIGURA 5 – Limpeza e preparo da cana e extração do caldo

Fonte: IPT, 1990

2.1.2.1.3 - Tratamento do Caldo: Aquecimento e Clarificação

Uma grande parte das impurezas no caldo (areia, palha, pedaços de cana, bagaço) é eliminada através de peneiramento (tamização) originando um caldo de melhor qualidade. O caldo peneirado segue para uma coluna de sulfitação onde em contracorrente é borbulhado o dióxido de enxofre (SO_2), que devido à sua propriedade redutora tem ação descorante (IPT, 1990). Como esta operação o pH do caldo baixa para 3,8 a 4,3 (HONIG, 1974), procede-se a caleação (adição de leite de cal) para elevá-lo para 7,0. O caldo neutralizado é então aquecido a $100^\circ\text{--}105^\circ\text{C}$ e enviado ao decantador (HUGOT, 1969). Estas etapas de peneiramento, sulfitação, caleação e decantação estão no esquema da figura 6, que ainda mostra a recuperação de caldo existente no lodo do decantador, que depois de filtrado é chamado de torta de filtro e segue para o campo como adubo orgânico.

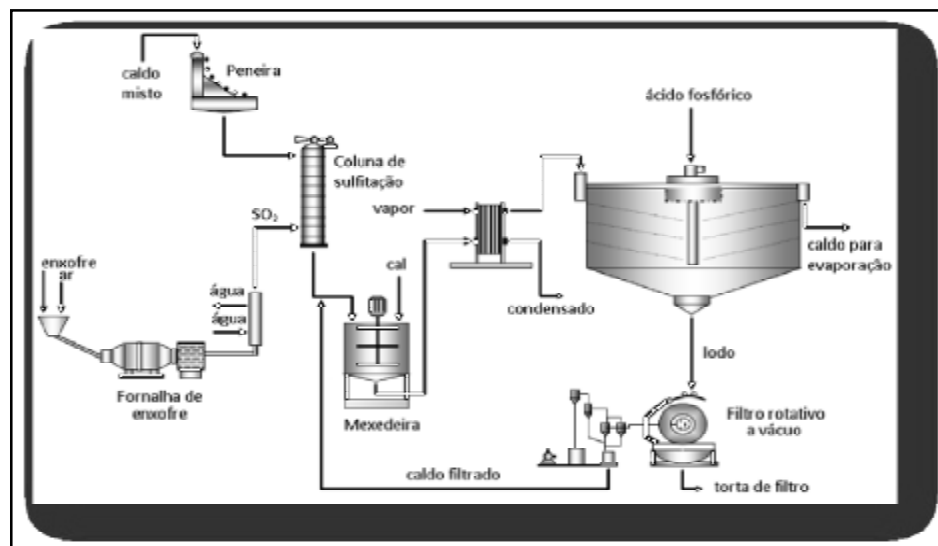


FIGURA 6 – Tratamento do caldo para fabricação de açúcar

Fonte: IPT, 1990

2.1.2.1.4 - Evaporação

A evaporação, primeiro estágio da concentração do caldo da cana, é efetuada em um sistema de evaporadores com múltiplos efeitos, em corrente paralela (CASTRO & ANDRADE, 2007). A água é eliminada sob forma de vapor e ao final deste sistema é obtido o xarope que pode ser definido como uma solução concentrada de açúcar com aproximadamente 65° Brix, sem, contudo, apresentar qualquer indício de cristalização de sacarose (MEDEIROS, 2009). Na figura 7 está o esquema de evaporação com 04 efeitos.

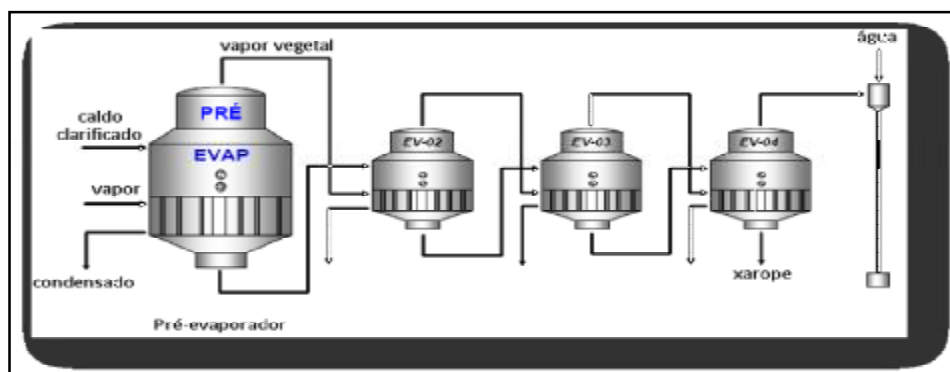


FIGURA 7 – Sistema de evaporação do caldo

Fonte: IPT, 1990

2.1.2.1.5 – Cristalização e Centrifugação

Como a elevada viscosidade do xarope não permite a sua concentração em evaporadores comuns, esta operação é efetuada em tachos a vácuo, denominados cozedores (MEAD & CHEN, 1977). A massa resultante do cozimento, chamada de massa de primeira, segue para cristalizadores abertos, onde é concluído o processo de cristalização da sacarose. O licor-mãe obtido da centrifugação da massa cozida e cristalizada é chamado de mel de primeira e, a parte sólida, de açúcar de primeira (Figura 8). Considerando que o mel de primeira ainda contém alta concentração de sacarose passível de ser cristalizada, ele é utilizado no cozimento de uma nova massa, denominada massa de segunda, cujo licor-mãe obtido de sua centrifugação é denominado mel de segunda. Esta sequência pode se repetir para produção da massa de terceira com a finalidade de um maior esgotamento do mel, ou seja, maior quantidade de sacarose cristalizada (HONIG, 1974). Os cristais de sacarose do açúcar apresentam: densidade de $1,5879 \text{ g/cm}^3$ a 15°C ; atividade ótica ao longo de dois dos seus três eixos, devido à presença de carbonos assimétricos; ponto de fusão igual 186°C (embora possam ser fundidos entre 160 a 180°C em função do efeito de impurezas) e solubilidade em água igual a $211,5 \text{ g/100mL}$ a 20°C (ALLINGER et al, 1978).

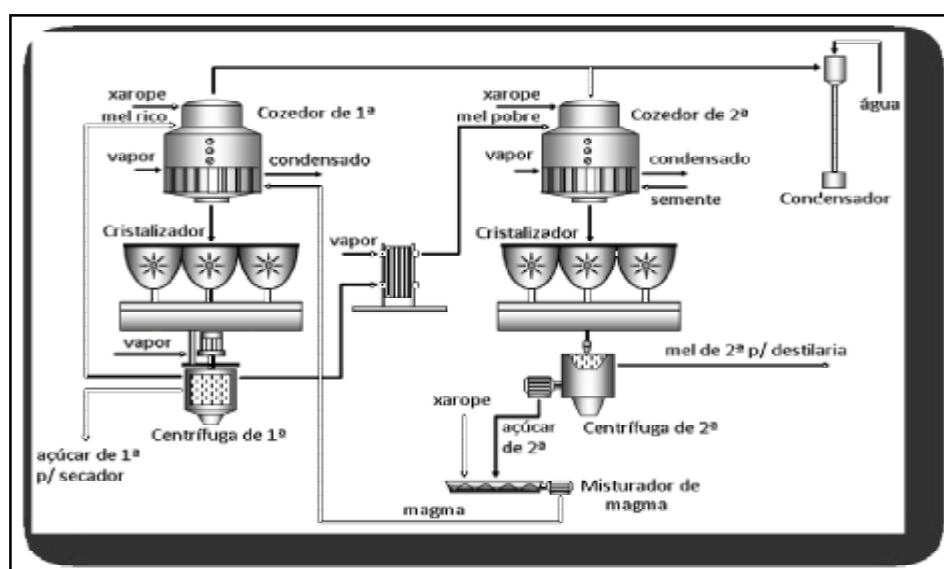


Figura 8 – Cozimento do xarope, cristalização da sacarose e centrifugação da massa cozida e cristalizada

Fonte IPT, 1990

2.1.2.1.6 - Secagem

O açúcar de primeira por apresentar umidade indesejável à sua comercialização passa por um secador rotativo (granuladores de tambor) para reduzi-la a aproximadamente 0,05%. Nesta condição, o açúcar é ensacado e comercializado.

2.1.2 2 - Processo de Refino

A fabricação do açúcar refinado engloba duas etapas: a obtenção do açúcar escuro e o refino. A primeira segue o esquema utilizado na produção de açúcar direto ou cristal (Figura 3), com exceção da etapa da sulfitação. O açúcar escuro produzido é enviado diretamente para a refinaria onde se inicia o processo de refino mediante sua dissolução até obtenção de um licor bruto com concentração de 60 – 65 °Brix. Ainda nas câmaras de dissolução, este licor é pré-aquecido até 75°C e em seguida adicionado, sob agitação de 300 rpm, o descorante cloreto de metil alquil até uma dosagem final de 400 – 480 ppm. Em continuidade, o licor segue para o tanque de reação onde recebe ácido fosfórico e sacarato (mistura de leite de cal com licor flotado, a uma concentração de 17°Brix) para sua neutralização até pH 7,0. O licor, agora chamado de tratado, recebe aeração para que ocorra a flotação. Este licor flotado apresenta uma redução de 70% de sua cor inicial, quando segue para os cozedores. A esta etapa se sucedem as demais semelhantes às anteriormente descritas no processo de produção do açúcar cristal, ou seja, cristalização, centrifugação e secagem que culminam com a obtenção do açúcar refinado para comercialização. As características deste açúcar dependem da qualidade do açúcar escuro utilizado como matéria-prima, do tipo e quantidade dos agentes descorantes e dos procedimentos operacionais.

Conforme informação nutricional apresentada nos rótulos das embalagens, uma porção de açúcar que corresponde a cinco gramas contém apenas 5g de sacarose (carboidrato), portanto um valor calórico total de 20 Kcal.

2.1.2.3 - Embalagem e armazenamento

O açúcar consumido no mercado interno é vendido imediatamente após sua produção, enquanto o destinado à exportação é ensacado e empilhado em armazém até o momento do embarque. Durante o armazenamento devem ser tomados cuidados especiais quanto à temperatura e a umidade relativa do ar no interior dos armazéns para evitar alterações como: o empedramento em decorrência da supersaturação da sacarose existente na película de mel que envolve o cristal, devido à perda de água para o meio intercrystalino ou para atmosfera; e o escurecimento ou amarelecimento do açúcar acarretado por impurezas coloridas, ou compostos precursores que podem interagir enzimática e/ou quimicamente, resultando em compostos coloridos (LOPES, 2008).

2.2 – Precursores do Escurecimento do Açúcar

2.2.1 – Tipos e Mecanismos de Ação

O termo corante do açúcar é utilizado para designar compostos precursores de cor que representam impurezas no processamento do açúcar, os quais se encontram divididos em duas categorias: os produzidos pela degradação das hexoses e, os que são encontrados na própria cana (aminoácidos, pigmentos e fenólicos). Ambos podem formar corantes de elevado peso molecular durante o processamento (BENTO, 2008).

O aumento da cor durante a evaporação e cristalização e seu desenvolvimento após o armazenamento origina-se, conforme Clarke et al, (1985), e Baunsgaard et al, (2001), de reações não enzimáticas, causadas por degradação térmica do açúcar com ou sem a participação de aminoácidos. Pelo menos quatro tipos de mecanismos contribuem para a formação da cor durante a produção do açúcar (KORT, 1978):

A – Reação de Maillard (melanoidinas) - Pigmentos escuros de alto peso molecular e coloração marrom, produzidos via reação de Maillard que se desenvolve, preferencialmente, em meio neutro a alcalino (pH 8 a 10) e concentrações de açúcar superiores a 65° Brix, a exemplo do xarope resultante da evaporação do caldo de cana (LAROQUE, 2007). Esta reação é influenciada pela natureza e concentração dos açúcares e compostos amina; atividade de água (A_w); temperatura e tempo da reação. Convém ressaltar que embora não sejam, necessariamente, os compostos mais coloridos do caldo e do xarope, as melanoidinas são de difícil remoção (CARPENTER et al, 1975).

B - Produtos da degradação de hexoses (HADP) - Polímeros de ácidos carboxílicos, de cor amarelada a marrom, formados mediante degradação alcalina e reações de condensação de monossacarídeos em condições alcalinas que apresentam peso molecular entre 1.000 e 5.000 Da (Dalton) (FENNEMA, 2000; BENTO, 2008). Trata-se de reação bastante complexa com diversos produtos intermediários, o que dificulta a caracterização dos constituintes da cor. Em pH entre 6 e 8 a degradação das hexoses pode ser catalisada pelo ferro (RIFFER, 1988). Como o caldo contém elevado teor de açúcares invertidos, este mecanismo poderia explicar a formação de corantes escuros durante o processamento. Entretanto, dada a complexidade do material colorido formado durante a produção do açúcar, nada se encontra completamente elucidado até o momento.

C – Caramelização (degradação térmica e reações de condensação dos açúcares) - Os caramelos são compostos de peso molecular elevado (5.000 a 50.000 Da), baixa carga aniônica, sendo resultantes da decomposição térmica da sacarose (pirólise acima de 185°C) na ausência de proteínas e aminoácidos. São formados por polímeros de hidroximetilfurfural (HMF) que exibem intensa coloração (BENTO, 2008). Esta reação que pode ocorrer tanto em meio ácido como alcalino requer temperaturas superiores a de seu ponto de fusão (185 °C). Trata-se de reação mais lenta que as anteriores e que pouco contribui para a cor do caldo e do xarope. (AHARI & GENETOLE, 1964).

D – Reações oxidativas de compostos fenólicos – Fenóis, como o ácido clorogênico, podem ser oxidados não enzimaticamente por meio de reações químicas. Embora estas reações sejam mais lentas que as enzimáticas, sua velocidade pode ser acelerada sob pH e temperaturas elevadas (PATON & DUONG, 1992). Fenóis também formam complexos com o ferro por vias não enzimáticas, particularmente, durante a extração do caldo nas moendas, (SMITH & HALL, 1972; BUCHELLI & ROBINSOS, 1994) e compostos escuros de cor amarela nos cristais de açúcar. Complexos de ferro com catecol de baixo peso molecular são tidos como responsáveis pelo esverdeamento de alguns açúcares escuros (GODSHALL & LEGENDRE, 1988; GODSHALL, 2008). Concentrações de fenólicos superiores a 50 mg.kg⁻¹ já acarretam o amarelecimento do açúcar (COPERSUCAR, 1998). Por outro lado, teores de ferro acima de 0,5 mg.kg⁻¹ são considerados críticos por tomarem o escurecimento do açúcar praticamente inevitável

devido a formação de quelatos (SMITH & HALL, 1972). Os ácidos fenólicos esterificados com polissacarídeos quando envolvidos em reações de escurecimento enzimático podem formar ligações cruzadas, resultando complexos de cor muito escura e de elevado peso molecular. As ligações entre os ácidos ferúlicos e polissacarídeos são de difícil hidrólise e fazem com que estes compostos persistam durante todo o processo de fabricação do açúcar (CLARKE, et al, 1985). Ademais, os derivados do ácido cinâmico são de difícil remoção durante a extração e refino, motivo pelo qual alcançam o produto final, a exemplo do ácido clorogênico (FARBER & CARPENTER, 1972).

Os fenólicos respondem por 60 – 75% da coloração do caldo da cana por via enzimática como substrato para reação de escurecimento catalisada pelas polifenoloxidades – PPO (SMITH, 1976; CLARKE et al, 1985; BUCHELLI & ROBINSOS, 1994). A oxidação dos compostos fenólicos para quinonas, quimicamente mais reativas, ocorre enzimaticamente durante o processo de extração quando as células da cana são desintegradas. Resultados de pesquisas sobre a inibição e inativação térmica da PPO sugerem que o escurecimento enzimático contribui, significativamente, para a formação da cor do açúcar de cana, uma vez que redução de 47% da média de cor do caldo foram obtidas por Smith (1976) após aquecimento da cana a 80 - 90°C, antes de sua desintegração, e por Tu (1977) no caldo e no açúcar após alcalinização do caldo. Segundo Qudsieh et al, (2002), a PPO é inativada nas seguintes condições: em pH 4; sob temperatura de 70 a 90 °C e adição de compostos redutores - ácido ascórbico, sulfitos e tióis. Os redutores previnem o escurecimento reduzindo as quinonas e regenerando o substrato fenólico. Embora disponíveis, as canas transgênicas com menores concentrações de PPOs ainda não são utilizadas comercialmente (VICKERS et al, 2005). Ademais, conforme Buchelli e Robinsos (1994) há diferenças entre as variedades quanto à susceptibilidade ao escurecimento de seus caldos.

2.2.2 - Avaliação da natureza dos corantes

Como os compostos coloridos encontrados na cana permanecem durante o processamento do açúcar, é importante conhecer e identificar os parâmetros envolvidos no seu escurecimento, tendo em vista desenvolver tecnologias adequadas à sua remoção e/ou como prevenção de ulterior formação nas etapas subseqüentes.

Neste contexto, tem-se a pesquisa efetuada por Faber e Carpenter (1972), que identificaram vinte um composto fenólico na cana de açúcar. Em 1985, Smith e Paton destacaram, entre os fenólicos presentes no caldo, os flavonóides, e dentre estes as antocianinas, flavonas, flavonóis (catequinas), flavonols e as chalconas que se encontram quimicamente relacionadas a estes compostos, cujas estruturas apresentam em comum a seqüência carbônica C₆-C₃-C₆. Em contraposição, Bertrand Payet, Alayn Sing e Jacqueline Smadja (2006), constataram que os ácidos fenólicos eram os principais componentes dos materiais em processo e do açúcar (Tabela 2), ao utilizarem cromatografia líquida acoplada com espectrofotômetro de massa (LC-MS) que permite a detecção simultânea de diversas classes de polifenóis, e que as catequinas e outros flavonóides não foram achados nos extratos avaliados.

TABELA 2 – Constituintes polifenólicos nos produtos da cana de açúcar determinados por LC – MS^a

<i>Compostos</i>	<i>Caldo</i>	<i>Xarope</i>	<i>Massa</i>	<i>Mel</i>	<i>Mel</i>	<i>Mel</i>	<i>Açúcar</i>
	<i>Clarificado</i>		<i>Cozida</i>	<i>Final A</i>	<i>Final B</i>	<i>Final C</i>	
Ácido protocateico	6,3	8,5	19,4	42,9	71,2	102,3	0,4
Ácido p-hidroxibenzóico	15,8	16,4	27,6	45,1	68,3	107,9	--
Ácido clorogênico	--	--	--	8,1	13,1	14,3	--
Ácido vanílico	--	2,2	7,5	7,1	26,1	41,8	--
Ácido caféico	8,3	57,0	25,2	82,1	147,7	88,3	0,6
Ácido siringico	5,0	11,1	13,5	37,7	54,8	70,8	--
Vanilin	8,1	10,3	14,5	33,1	44,2	46,3	--
Ácido p-coumárico	125,8	140,9	144,7	289,1	424,6	423,1	10,2
Ácido ferúlico	69,8	114,4	71,3	168,4	255,1	169,5	11,2
Ácido benzóico	--	--	2,1	47,8	128,4	71,1	--
TOTAL	249,2	360,9	325,6	761,4	1.233,4	1.135,5	22,4

^a Expressos em mg/kg de amostra em base seca

FONTE: PAYET, et al, 2006

Nas duas últimas décadas alguns autores têm utilizado sistemas modelos de corantes direcionados a uma ou outra reação de escurecimento para obter informações mais precisas sobre a natureza desses corantes. Em 1994, Javad Keramat e Harry Nursten compararam os compostos coloridos do caldo prensado da cana de açúcar com os formados pela reação de

Maillard (sistemas: alanina e glicose, alanina e frutose), pela degradação alcalina destes monossacarídeos e pela caramelização da sacarose, sob condições que simulavam às obtidas na carbonatação. Os resultados demonstraram que todos eles, principalmente os da reação de Maillard, se assemelhavam aos compostos coloridos do caldo prensado. Neste mesmo ano, Carolin Buchelli e Simon Robinson evidenciaram que a polifenoloxidase (PPO) contribui, significativamente, para o escurecimento enzimático do caldo da cana de açúcar.

Estudo conduzido por Dorrit Baunsgaard, Lars Norgaard e Mary An Godshall (2001), para elucidar a natureza dos componentes da cor no xarope de cana de açúcar e de beterraba utilizaram uma série de modelos de corantes preparados sob condições alcalinas leves, capazes de reproduzirem os tipos de corantes formados durante o processamento do açúcar. A avaliação de desenvolvimento da cor foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e fluorescência. Os resultados, obtidos por este último método em ultravioleta (UV) demonstraram que os corantes fluorescentes do xarope da cana situaram-se no comprimento de onda mais elevado, indicando presença de corantes muito escuros, cuja formação foi atribuída ao elevado nível de açúcares invertidos durante o processamento da cana. Em revisão sobre componentes de cor formados no processamento do açúcar de beterraba, Monica Coca et al, (2004), recomendam a cromatografia de “gel permeation” (GPA) como uma técnica analítica sensível para separar os corantes do caldos da cana de açúcar e para determinar seus pesos moleculares. Os compostos coloridos da beterraba podem ser caracterizados por seu espectro ultravioleta – visível (UV-Vis) com detector de fotodiodo. De acordo com estes autores, antes da descoloração do caldo, foram identificadas pela análise espectral substâncias corantes com peso molecular que varia de 400 a valores maiores do que 100.000 Da (Dalton), as quais foram confirmadas como melanoidinas, e produtos de degradação de hexoses (HADPs).

Ademais, a literatura apresenta resultados de pesquisas sobre a influência de processos de descoloração sobre o peso molecular e distribuição dos corantes do açúcar durante o processo de refino; sobre compostos de elevados pesos moleculares e formação de cor no açúcar e no caldo a partir da carbonatação, por meio de cromatografia em gel, realizadas por Bento (1999), e Bento e Sá (1998). Resultados preliminares e apresentados por B. Barker e S Davis (2002) demonstram que a aplicação do processo SPARAC, um tipo de processo de remoção de cor com carbono ativo granulado, ficou abaixo do esperado.

Em revisão sobre os corantes do açúcar, Bento (2008) informou que estes normalmente são caracterizados por sua composição química; cor (UV - Vis); peso molecular (MW); carga; polaridade e variação de cor com o pH (VI – Valor Indicador) determinado pela relação entre cor ICUMSA a pH 9,0 e cor ICUMSA a pH 4,0. Clarke et al, (1985) reportaram que a intensidade de cor no açúcar é função do pH e como suas mudanças não são lineares, a sensibilidade de cada componente bem como sua participação nos compostos coloridos podem ser utilizados para estimar a contribuição das diferentes classes de compostos na cor do açúcar, conforme Tabela 3. Desta forma o valor indicador é considerado um modo simples para a obtenção de indícios sobre a natureza dos corantes do açúcar.

TABELA 3 – Valor Indicador (VI) dos corantes do açúcar

<i>Tipo de Corante</i>	<i>Valor Indicador (VI)</i>
Melanoidina	1,0 – 2,0
Caramelos	1,0 – 1,5
Degradação alcalina da frutose	1,5 – 3,2
Compostos fenólicos e flavonóides	5,0 – 40,0*

Fonte Clark *et al*, 1985

(*) Smith & Paton, 1985

2.3 – Conclusão

Ao demonstrar avanços no que tange ao conhecimento dos mecanismos enzimáticos e não enzimáticos envolvidos no escurecimento do açúcar durante seu processamento, e dos métodos analíticos para identificar os compostos participantes e seus produtos, esta revisão deixa patente a complexidade e a carência de pesquisas científicas sobre o tema, no país. O conhecimento de que mesmo após purificação do caldo são encontradas substâncias corantes de intensa cor e elevado peso molecular - melanoidinas, HADPs, melaninas – que tendem a permanecer ao longo do processamento do açúcar, demonstra que a alteração da cor deste produto no armazenamento constitui um reflexo das características da matéria prima e do processo utilizado na sua obtenção. Estas constatações evidenciam a importância de conhecer os parâmetros que contribuem para o escurecimento do açúcar

produzido em Alagoas - BR, tendo em vista obter dados que permitam o desenvolvimento de tecnologias apropriadas à sua remoção e reduzir riscos de sua formação nas etapas subsequentes.

3. MÉTODOS

3.1 – Delineamento Experimental

Na elaboração do plano de amostragem foram consideradas as seguintes etapas:

- Caracterização do problema a ser estudado
- Identificação no universo do qual a amostra será coletada
- Definição do plano de amostragem mais adequado para a pesquisa
- Procedimento de coleta das sub-amostras
- Preparação da amostra composta destinada aos ensaios analíticos

Definida a caracterização do problema - **escurecimento do açúcar branco: influência do processo e do tempo de armazenamento**, foram selecionados como universo do estudo dois tipos de açúcar branco: cristal e refinado, obtidos pelo processo tradicional de industrialização da cana de açúcar e pelo refino do açúcar escuro, conforme esquemas apresentados nas figuras 3 e 4, respectivamente, ambos produzidos por duas usinas integrantes da Cooperativa Regional dos Produtores de Açúcar e Alcool de Alagoas – CRPAAA. A pesquisa foi realizada a partir de um piloto, formado por dois lotes com 2.000 sacos de 50kg, de cada tipo de açúcar. Os lotes (Figura 9) foram formados no interior de um armazém típico de açúcar, pertencente à CRPAAA, localizado no município de Maceió - AL. Os registros relativos ao monitoramento da umidade relativa do ar e temperatura no interior do armazém foram mensurados por um termo higrômetro digital marca TEXTO, cujas leituras são armazenadas a cada 30min.



FIGURA 9 – Armazenamento dos lotes de açúcar, Maceió- AL

Para a amostragem, efetuada no dia 01 referente ao estudo de caracterização dos açúcares, bem como aos 30, 60 e 90 e 123 dias para avaliar suas estabilidades durante o armazenamento, foi considerada a regra geral, ou seja, coletar um número de amostras correspondente a $\sqrt{(n+1)}$, sendo “n” o número de sacos do lote (MURADIE & PENTEADO, 2007). Considerando o total de 2.000 sacos/lote, de cada foi coletado um total de 44 (quarenta e quatro) amostras, quantidade que atende ao disposto no item 3 da Instrução Normativa N° 13 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil (MAPA, 2004). Tendo em vista garantir a aleatoriedade durante as coletas, foram retiradas amostras de 4 sacos no interior do lote, 8 sacos em cada uma das laterais e na parte superior. (MURADIE & PENTEADO, 2007).

Partindo do pressuposto que a maioria das amostras apresentava as mesmas características e o fenômeno estudado, de cada saco foram retiradas sub-amostras de 100g para composição de uma amostra composta por tipo de açúcar. As amostras individuais foram homogeneizadas e reduzidas em quarteador de Jones até a obtenção de 2kg de amostra composta para cada tipo de açúcar, que foram encaminhadas para o laboratório da Central Analítica LTDA, em Maceió – AL, credenciado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil - MAPA, e creditado na ISO 9001/2008, para realização dos ensaios analíticos relacionados aos parâmetros de qualidade e ao estudo do escurecimento do açúcar.

3.2 - Métodos Analíticos

Para realização de um estudo com a amplitude proposta neste trabalho, se faz necessária a utilização de várias determinações. Todas foram realizadas em triplicatas quanto aos seguintes parâmetros, por meio de métodos oficiais, validados.

3.2.1 - Parâmetros de Qualidade

- **Pol**

Este parâmetro define a concentração de sacarose em °Z (graus zucker), expressa em percentagem em massa, cujos valores para os tipos de açúcar branco (cristal e refinado) são sempre maiores do que 99,7°Z. Açúcares utilizados como matéria-prima para posterior refino apresentam resultados de pol inferiores a 99,5°Z, exceto o açúcar mascavo que tem valores ainda menores. Este parâmetro é determinado pela técnica da polarimetria a partir de uma solução com concentração de açúcar igual a 26g/100cm³ (ICUMSA GS 2/3-1, 2005).

- **Umidade**

Indica a quantidade de água existente no açúcar e se torna um item de grande importância para qualidade do açúcar, já que açúcares úmidos não têm a preferência de consumidores. Açúcares destinados ao consumo direto apresentam resultados menores do que 0,05%_{m/m}, sendo este parâmetro determinado por gravimetria através de secagem, com resultados expressos em %_{m/m} (ICUMSA GS 2/1/3-15, 2005).

- **Cinzas Condutimétricas**

Determina indiretamente a quantidade de substâncias inorgânicas no açúcar. No método analítico é medida a resistividade elétrica de uma solução de açúcar com concentração igual a 28g/100g, cujos resultados em %_{m/m} expressam o teor de sais dissociados no açúcar, ou cinzas condutimétricas (ICUMSA GS 2/3-17, 2005).

- **Cor ICUMSA**

Este é o principal parâmetro de qualidade do açúcar, cujo resultado é obtido de uma equação matemática estabelecida pela *International Commission for Uniform Methods of*

Sugar Analysis – ICUMSA, dado em Unidades ICUMSA (UI). A escala ascendente do resultado indica o amarelecimento dos cristais de sacarose. Na análise é medida a maior ou menor capacidade da passagem da luz através de uma solução açucarada com faixa de 20-50°Brix (20-50%_{m/m}), preparada com uma solução tampão chamada MOPS (ácido morfolino propano sulfônico). A transmitância é lida em espectrofotômetro ajustado a um comprimento de onda igual 420nm, após filtração da solução em membrana com 0,45 µm de abertura (ICUMSA GS 9/1/2/3-8, 2005).

- **Índice de Refletância (IR)**

Este parâmetro é usado para indicar a cor aparente do açúcar. Tem sua importância para o consumidor doméstico que escolhe entre as marcas de açúcar branco o de cor mais clara e que apresenta melhor aspecto visual. Para as indústrias é também importante principalmente para as que utilizam o açúcar na sua forma sólida. Os resultados do índice de refletância são adimensionais e expressam a percentagem de luz refletida por uma superfície de amostra, medida em um fotômetro de reflexão (ICUMSA GS 2-13, 2005).

3.2.2 - Parâmetros Relacionados ao Estudo do Escurecimento

- **Sulfitos**

Este parâmetro está relacionado ao uso do enxofre como agente de clarificação do caldo da cana durante a produção do açúcar, embora haja atualmente uma preocupação ou tendência para sua eliminação devido ao seu efeito alérgico, sentido por uma pequena parcela da população. Por este motivo existem movimentos internacionais para reduzir o atual teor máximo de sulfito em açúcar branco de 15 mg.kg⁻¹ SO₂. O método usado para sua determinação foi do reagente pararosalina, ou fucsina básica, com leitura em espectrofotômetro a 560nm e resultados expressos em mg.kg⁻¹ (ICUMSA GS 2/1/7-33, 2009).

- **Ferro**

O ferro participa de reações secundárias de amarelecimento do açúcar, sendo um reagente bastante ativo nas reações com compostos fenólicos, formando quelatos coloridos. É um dos parâmetros solicitados por consumidores de açúcar para produção de bebidas transparentes ou aqueles que têm na ausência de cor o seu marketing. Foi usado o método

espectrofotométrico com o reagente 1,10-fenantrolina, com os resultados obtidos a partir das absorvâncias lidas em 490nm através da curva padrão de ferro e expressos em mg.kg^{-1} (ICUMSA GS 2/3/7/8 – 31, 2005).

- **pH**

O pH é uma importante medida no estudo do escurecimento do açúcar, pois os precursores de cor variam de sensibilidade em diferentes pH. Seus resultados são adimensionais e para esta determinação foram preparadas soluções aquosas de açúcar com concentrações de 50g/100g (ICUMSA GS 1/2/3/4/7/8 – 23, 2005).

- **Açúcares Redutores (AR)**

Os açúcares redutores glicose e frutose são monossacarídeos existentes no açúcar em pequena quantidade, porém, como reagem com aminoácidos para formação de melanoidinas (reação de Maillard) e ainda poderem ser degradados em condições alcalinas, são importantes no estudo do escurecimento do açúcar. Foram determinados pelo método volumétrico Knight e Allen, com EDTA. Os resultados foram expressos em $\%_{m/m}$ (ICUMSA GS 2/3 – 5, 2005).

- **Compostos Fenólicos Totais (CFT)**

Os compostos fenólicos são precursores de cor, estando diretamente relacionados com as reações de escurecimento do açúcar. O método usado é espectrofotométrico, conhecido como Folin – Ciocalteu, bastante simples e rápido, porém nestas aplicações os resultados são superestimados pela presença de sacarose, glicose, frutose e produtos da reação de Maillard ocorrida no processo de produção, já que estes compostos também absorvem a coloração azul. A curva padrão foi elaborada a partir das absorvâncias dos padrões de ácido gálico, lidas em espectrofotômetro aferido em 650nm. Os resultados das amostras foram expressos em mg.kg^{-1} de ácido gálico (SPRI, 1985; BSES, 1991).

- **Valor Indicador (VI)**

A intensidade de cor no açúcar é função do pH e suas mudanças não são lineares, de modo que a sensibilidade de cada componente e suas participações nos compostos coloridos podem ser usadas para estimar a contribuição de diferentes classes na cor do açúcar. O termo Valor Indicador (VI) é aplicado para uma razão da cor ICUMSA a pH 9,0

e pH 4,0. Assim, usando os mesmos procedimentos da cor ICUMSA foram determinadas as cores com os pH das soluções açucaradas ajustados para 9,0 e 4,0. Os resultados são adimensionais (ICUMSA GS 9/1/2/3-8, 2005; CLARKE, et al, 1985; COPERSUCAR, 1987; BENTO, 2008).

- **Fenólicos**

Os fenólicos são importantes compostos para o estudo do escurecimento do açúcar por serem seletivos em algumas reações. A identificação destes compostos foi realizada usando a técnica da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). As amostras foram solubilizadas com hexano e os fenólicos extraídos com alíquotas de 150mL de água/metanol (70:30). Foram usados padrões dos seguintes ácidos fenólicos: benzóico; vanílico; p-coumárico; clorogênico; cafeíco; aconítico e gálico. Ainda foram usados padrões da catequina e vanilim. Foi usada uma coluna RP – 18, fase reversa, e usado solvente isocrático água/ácido orto fosfórico 1%. O detector usado foi de UV-VIS com comprimento de onda igual a 280nm, sendo os volumes injetados iguais a 20µL. Os resultados foram expressos em mg.kg⁻¹.

3.3 - Validação dos Métodos Analíticos

Os métodos adotados pela *International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis* – ICUMSA, são validados pela precisão através da repetibilidade e da reprodutibilidade estabelecidas para cada determinação. Os métodos de determinação dos compostos fenólicos totais (CFT) e fenólicos foram validados pela linearidade através do coeficiente de correlação (r) (ANVISA,2003).

3.4 – Métodos para Análise Estatística

Para análises estatísticas foram aplicados o teste de t de Student, teste de Correlação de Pearson, regressão linear e Análises de Componentes Principais (ACP). O programa usado foi o Statistic for Windows.

4. RESULTADOS

ARTIGO 01

**Influence of the Fabrication Process on Characteristics of
Crystal and Refined White Sugar**

**Influence of the Fabrication Process on Characteristics of
Crystal and Refined White Sugar**

Celso Silva Caldas*

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Alagoas, R. Mizael Domingues, 75,
57020-600, Centro – Maceió – AL, Brasil

Samara Alvachian Andrade

Universidade Federal de Pernambuco – Programa de Pós-graduação em Nutrição. Av. Prof.
Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, Recife - PE

Nonete Barbosa Guerra

Universidade Federal de Pernambuco – Programa de Pós-graduação em Nutrição. Av. Prof.
Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, Recife - PE

Fernando Almeida Santos

Universidade Federal de Viçosa, Av. Peter Henry Rolfs, s/n, 36570-000 Viçosa – MG,
Brasil

Influence of the Fabrication Process on Characteristics of Crystal and Refined White Sugar

Abstract –Problems caused by browning of white sugar affects its commercialization resulting in financial losses to producers and national industry. This study was performed to obtain knowledge on the compounds involved and to evaluate the influence of the production processes on browning. The study material consisted of samples of crystal and refined white sugar produced in the state of Alagoas - Brazil. The sugars differed significantly, especially with regards to ICUMSA color and iron. Results obtained allowed for establishment of linear regression equations to estimate the visual color and ICUMSA color, and highlighted the importance of phenolic compounds as precursors of sugar browning.

Keywords: sucrose, quality of consumer products, phenols

INTRODUCTION

The most common form of sugar is sucrose in its solid, crystal state, with characteristic odor and flavor, and white color.¹ Two types of white sugar are industrially manufactured: **crystal**, produced directly for consumption, and **refined** produced from a darker sugar.

The development of color, also referred to as browning of the sugar, is a common problem in this industry. Formation of brown pigments during processing of sugarcane begins in the extraction of juice and proceeds until sugar crystallization, resulting in a lower quality product that does not meet the requirements of various consumers.²

The chemical compounds responsible for browning of the sugar can be found in the sugarcane itself (extremely variable raw material due to the considerable territorial extent of the planted regions and the diversity of climate, soils and topography) or originate from the production processes.³ Therefore, increased browning during processing depends not only on the quality of raw material, but the unit operations and the types of colorants in the juice. Knowledge of its origin, formation, destruction and removal during sugar processing are issues whose elucidation is of great importance to the productive sector.⁴

To meet the maximum and minimum requirements of the consumer market, the processes may be adjusted. Application of reducing compounds is a procedure commonly employed by crystal sugar producing plants in the Brazilian northeast to reduce this alteration. According to Davis⁵, this process is more effective for the formation of color than discoloration. In a review of the browning of sugar during processing, Bento⁴ cited the results of the action of sulfur dioxide to inhibit the formation of caramels and melanoidins, and bisulfite to inhibit formation of flavonoids, which are considered precursors of this alteration. However, in practice it appears that despite sulfitation, crystal sugar browns during processing and storage.

Other alternatives for clarification of sugarcane juice are used industrially, such as ozonation and double carbonation, however these methods include higher costs, operational difficulties and resultant products restricted to specific markets, therefore sulfitation is generally preferred.⁶

Recrystallization of a brown sugar to obtain a much clearer sugar, called refined, is an option often used in sugar production, especially to meet the most demanding classes of consumers and food industries that use sugar in its original state. However, refining increases production costs by introducing new unit operations and consumption of chemical products specific to this process.⁷

Given the lack of information and the problems that browning has on the marketability of sugar, generating financial losses for producers and national industry, this study was developed to evaluate the influence of production processes on the quality of white sugar – crystal and refined, and obtain better understanding of the compounds involved in browning.

MATERIAL AND METHODS

The material in this study consisted of two types of white sugar – crystalized and refined – produced according to the diagrams illustrated in Figures 1 and 2, by two industrial units randomly selected from the members of the Regional Cooperative of Sugar and Alcohol Producers of Alagoas – CRPAAA.

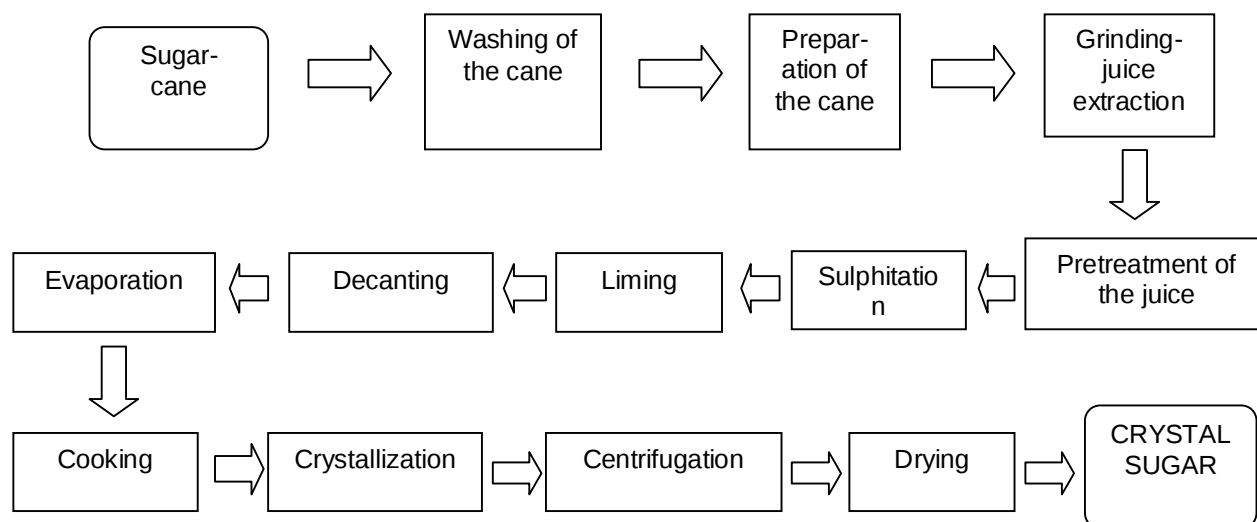


Figure 1 – Production flowchart of crystal sugar

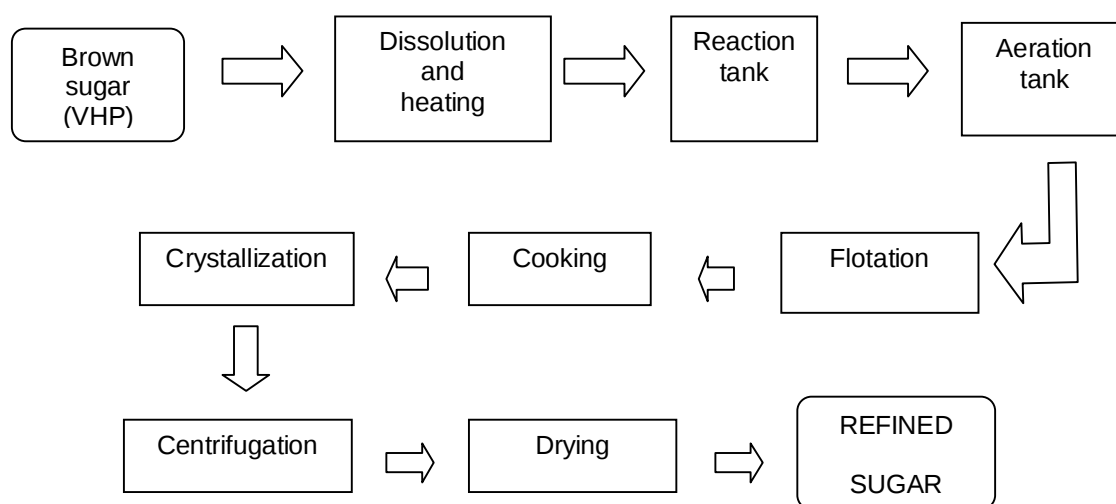


Figure 2 – Flowchart of brown sugar refining

Sample size was established according to the general rule of sampling, i.e., equivalent to $\sqrt{n+1}$, where “n” is the number of sacks of sugar on each pallet that resulted in a total of forty-four sacks and were randomly selected as follows: 4 sacks from the center of the pallet, 8 sacks from each of the sides and the top.^{8,9}

Assuming that most of the samples showed the same characteristics, from each sack sub-samples of 100g were removed for the composition of the different sugar types. The individual samples were homogenized and reduced using a Jones splitter to obtain a composite sample of 2 kg for each sugar type, which were then sent to a laboratory accredited by the Ministry of Agriculture, Livestock and Food Supply – MAPA which met the requirements of the ISO 9001/2008, to perform analytical testing related to the quality parameters and study of sugar browning.

Official validated methods were used for chemical analyses of the following variables: **POL** - equivalent to the amount of sucrose, determined by the polarimetry technique using a sugar solution with concentration equal to 26g/100cm³ and the international scale of sugar whose results are expressed in %_{w/w} or °Z (ICUMSA GS 2/3-1, 2005); **moisture content**, determined by drying, with results expressed as %_{w/w}¹⁰, **conductivity ash**, whose results in %_{w/w} express the content of dissociated salt in a sugar solution with a concentration equal to 28g/100g¹⁰; **ICUMSA color**, where the result obtained from a mathematical equation established by the International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis – ICUMSA, given in IU - ICUMSA units, is calculated from the absorbance of a sugar solution at 50°Brix in a spectrophotometer at 420nm after filtration with a 0.45 µm membrane and pH correction to 7.0¹⁰; **sulfite**, determined in a spectrophotometer adjusted to 560nm, using the reagent pararosaniline or basic fuchsin, with results expressed in mg.kg⁻¹; ¹¹ **iron (Fe)**, determined by the spectrophotometric method with the 1,10-phenanthroline reagent and results obtained from measurements of absorbance at 490nm with results expressed in mg.kg⁻¹; ¹⁰ **pH**, determined in aqueous sugar solutions with concentrations of 50g/100g, whose results are dimensionless; ¹⁰ **reducing sugars (RS)**, determined by the Knight and Allen method with EDTA. The results were expressed in %_{w/w} reducing sugars; ¹⁰ **reflectance**, indirectly indicates the visual color of the sugar, in

which the dimensionless results express the degree of light scattering when focused on a sugar sample;¹² **total phenolic compounds (TPH)** determined by spectrophotometry at 650 nm using the Folin-Ciocalteu reagent and the results are expressed in mg.kg^{-1} , according to the protocol of the Bureau of Sugar Experiment Stations;¹³ **indicator value (IV)**, indicates a relationship between the ICUMSA colors at pH 9.0 and pH 4.0 according to Clarke et al¹⁴ whose resulting value corresponds to participation and contribution of different types of coloring of the sugar (Table 1); and **polyphenols** determined by high performance liquid chromatography - HPLC, with results in mg.kg^{-1} . The HPLC was equipped with a refractive index detector and sample volumes of 20 μL were injected. Standards used were of the following phenolic acids: benzoic, vanillic, p-coumaric, chlorogenic, caffeic, and gallic aconite. Also used were catechin and vanillin.

The methods published by the *International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis – ICUMSA* are validated with regards to precision by repeatability and reproducibility established for each determination. Methods for determination of total phenolic compounds (TFH) and polyphenols were validated by linearity of the coefficient of determination (R^2).¹⁵

The following methods were used for statistical analysis: Student's test, Pearson's correlation test, linear regression and Principal Component Analysis (PCA).

Table 1 – Indicator Value (IV) of the sugar pigments

<i>Type of Colorant</i>	<i>Indicator Value (IV)</i>
Melanoidins	1.0 – 2.0
Caramels	1.0 – 1.5
Alkaline degradation of fructose	1.5 – 3.2
Phenolic compounds and flavonoids	5.0 – 40.0*

Source¹⁵
(*)¹⁶

RESULTS AND DISCUSSION

The significant differences between results of the physico-chemical parameters of the two types of white sugar, as detailed in Table 2, clearly demonstrate the influence of processing on sugar quality.

Of the parameters assessed that which stands out is the ICUMSA color index, in which the crystal sugar was three times high than refined sugar. Although the nature of the colorants in the sugar is not informed, this analysis is considered the key measure of its quality to be directly related to aesthetic, sensory, and intuitively properties, as well as product purity.¹⁷ This parameter has a great influence on the decision to purchase of the consumer.¹⁸

Table 2 – Quality parameters of the crystal and refined sugars

<i>Parameters</i>	<i>Crystal Sugar</i>	<i>Refined Sugar</i>
Pol (°Z)	99.82 ± 0.01b	99.90 ± 0.01a
Moisture (%)	0.028 ± 0.001a	0.026 ± 0.001b
Conductivity ash (%)	0.024 ± 0.001a	0.010 ± 0.0b
ICUMSA color (IU)	218.33 ± 2.082a	71.67 ± 2.082b
Iron (mg/Kg)	2.27 ± 0.03a	1.37 ± 0.05b
Sulfite (mg/Kg)	4.52 ± 0.06a	0.00 ± 0.00b
pH	6.70 ± 0.02a	6.60 ± 0.02b

*The same letters in the rows do not statistically differ at the significance level of 5% by the Student's t-test

The fact that crystal sugar has a greater honey film surrounding the sucrose structures explains the difference in moisture content in relation to the refined sugar, which in turn has a higher POL content since the refining process increases its purity. Because this process removes almost all impurities from the sugar cane juice, it was expected that it present significantly lower levels of iron and conductivity ash than crystal sugar. Iron levels presented by both sugars were 3-4 times higher than 0.5 mg.kg^{-1} , considered critical for the browning of sugar by Smith & Hall,¹⁹ due to formation of insoluble complexes. Moreover the presence of iron catalyzes the formation of hexose alkaline degradation products (HADP).²⁰

The presence of sulfite in crystal sugar is due to sulfitation, commonly applied for treatment of the juice. This operation is followed by neutralization, known as liming, which neutralizes the medium and leads to the formation of calcium sulfite, an insoluble salt that absorbs impurities and colored compounds of the juice, forming flakes which are then decanted.²¹ This explains the fact that the pH of crystal sugar is slightly more basic than refined sugar.

As for the formation of color during processing, it is known to vary with conditions of the medium, temperature, concentration and presence of precursors and impurities that act to catalyze or inhibit browning. According to Bento,⁴ the different colorants encountered during the processing of sugar originate from browning reactions - enzymatic and non-enzymatic - of the reducing sugars and phenolic compounds, respectively, involving heating and various reagents: N, OH and Fe compounds. The products of these reactions tend to remain in the sugar crystals during crystallization, which negatively affects the quality of white sugar.²²

Processing also influences the precursors to browning of white sugar (Table 3). The significant differences between the results obtained for the parameters related to this

alteration demonstrate that the crystal sugar had the highest concentrations of reducing sugars and total phenolics, while the refined sugar exhibited the highest reflectance and indicator values. In a study on the precursors and colorants in beet and sugarcane liquor, Clacker & Legendre²³ and Baunsgaard et al²⁴ reported that the latter contains a higher amount of invert sugar, a characteristic that could favor the alkaline degradation of sugars and explain the formation of very dark colors during the processing of sugarcane. Sucrose and invert sugars can react during the process of sugar extraction and refining.⁴

Table 3 – Parameters related to browning of sugar

<i>Parameters</i>	<i>Crystal Sugar</i>	<i>Refined Sugar</i>
Reducing Sugars (%w/w)	0.026±0.002a	0.010±0.00b
Reflectance Index	58.93±1.56b	65.60±1.20a
Total Phenolic Compounds (mg/kg)	25.33±0.58a	22.33±0.58b
Indicator Value	5.84±0.52b	6.73±0.10a

OBS: The same letters in the rows do not statistically differ at the significance level of 5% by the Student's t-test.

Decreasing values of reflectance (measured using the appropriate scale) correspond to darker sugars. The difference registered (11.32%) between sugars with regards to this parameter corroborate with the results of ICUMSA color for crystal sugar (Table 2), where values greater than 4% are perceived visually.¹⁷

Results of the indicator value point to phenolic compounds as the main precursors to browning, independent of the sugar type (Table 1). The total content of these compounds (Table 3) in the final product was higher than that found by Payet et al,²⁵ who reported an increased content of polyphenols with antioxidant activity during processing of sugar. When identifying and quantifying the constituents of polyphenols by liquid chromatography coupled with mass spectrometer (LC-MS), these authors found that

phenolic acids were the main components of the extracts and that *p*-coumaric and ferulic acid were predominant. In the sugars of the present study only vanillic and *p*-coumaric acids were identified and quantified (Table 4 and Figure 3). The presence of these acids in the final product corroborates with Faber and Carpenter²⁶ with regard to the difficulty for their removal during extraction and refining. Normally these acids are linked to other phenols or polysaccharides by ester bonds forming molecular complexes, which because they are not removed in the majority of manufacturing and refining processes, appear in white sugar.¹⁴ These compounds reduce the efficiency of the refining process, increase energy consumption of the process and affect the quality of sugar.

Table 4 – Concentration of polyphenols in crystal and refined sugars

<i>Parameters</i>	<i>Crystal Sugar</i>	<i>Refined Sugar</i>
Vanillic acid (mg.kg ⁻¹)	0.80	0.84
P-coumaric acid (mg.kg ⁻¹)	8.26	9.15

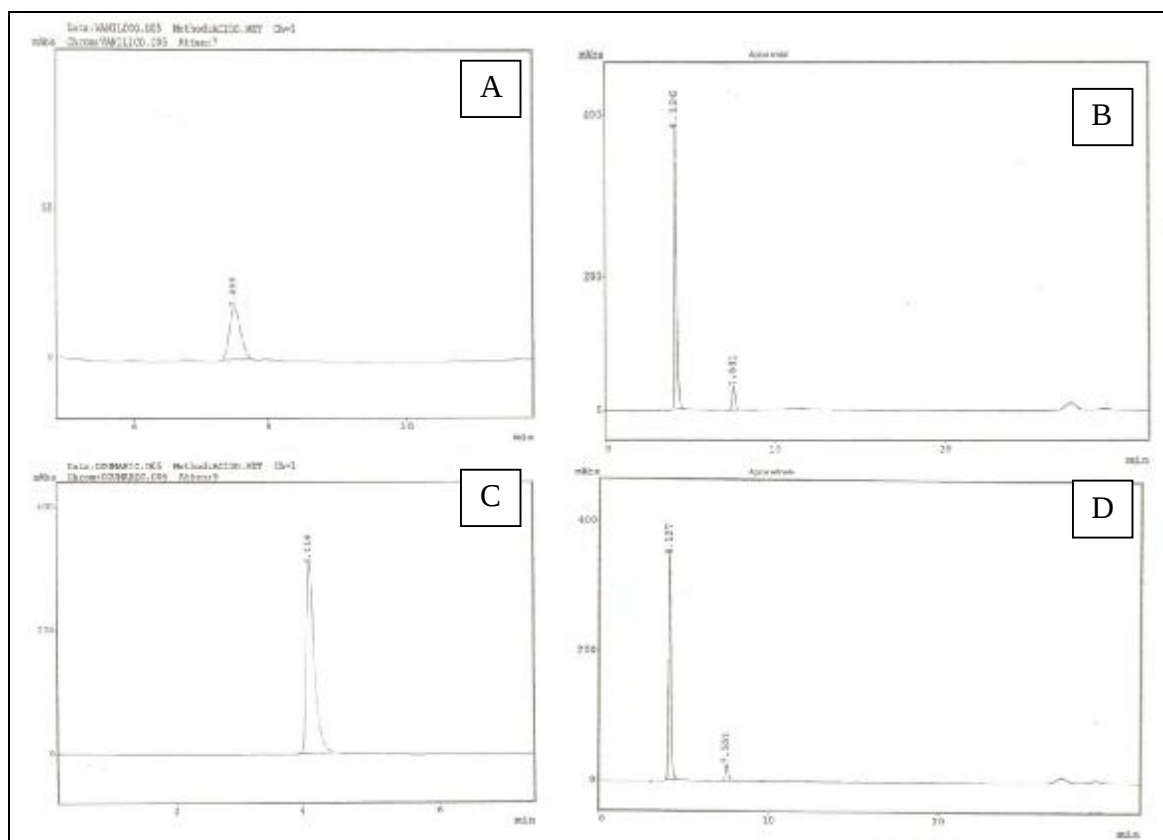


Figure 3 – (A) vanillic acid standard; (B) p-coumaric acid standard; (C) results of the crystal sugar, and (D) results of the refined sugar

Phenolic compounds can be oxidized non-enzymatically through chemical reactions and form complexes with iron.⁴ These complexes cause an increase in the yellowing of the sugar crystals, affecting its color. Although Smith & Paton¹⁶ and Riffer²⁷ referred to phenol concentrations greater than 50 mg.kg⁻¹ causing the yellowing of sugar, in the present study this change was observed with significantly lower values.

By means of the Pearson correlation applied to the results previously discussed, elevated correlation were observed between high iron content and ICUMSA color (Table 5), probably due to the formation of iron/phenol complexes, and also between the reflectance and indicator value (IV) in crystal sugar.

Table 5 – Pearson correlation between the quality parameters of crystal sugar

<i>Parameters</i>	<i>Moisture</i>	<i>Pol</i>	<i>Cond. Ash</i>	<i>ICUMSA Ash</i>	<i>Sulfite</i>	<i>Iron</i>	<i>pH</i>	<i>RS</i>	<i>Reflectance</i>	<i>TPH</i>	<i>IV</i>
Moisture	1	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
Pol		1	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
Cond. Ash			1	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
ICUMSA Color				1	NS	1	NS	NS	NS	NS	NS
Sulfite					1	NS	NS	NS	NS	NS	NS
Iron						1	NS	NS	NS	NS	NS
pH							1	NS	NS	NS	NS
RS								1	NS	NS	NS
Reflectance									1	NS	1
TPH										1	NS
IV											1

NS: Non significant ($p > 0.05$)

Linear regressions determined between these parameters showed excellent coefficients of determination (R^2) equal to 0.973 for the iron and ICUMSA color, and 0.987 for reflectance and the indicator value according to Figure 4, respectively. These results allow for predicting the ICUMSA color from the iron concentration using the following equation: $\text{ICUMSA Color} = 34.108 + 81.08 \times \text{iron}$, and also of visual color - reflectance - from the indicator value as follows: $\text{Reflectance} = 41.509 + 2.977 \times \text{IV}$.

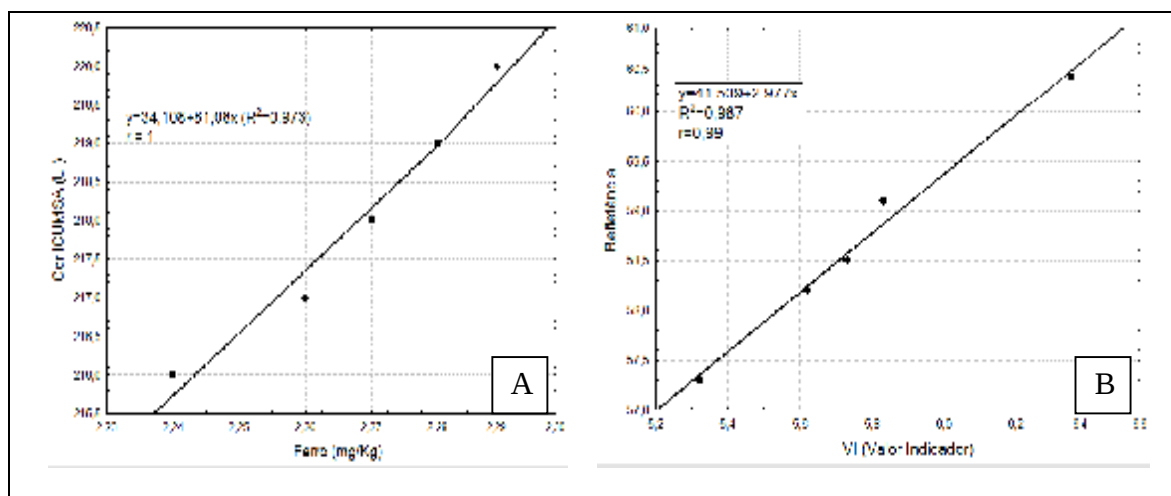


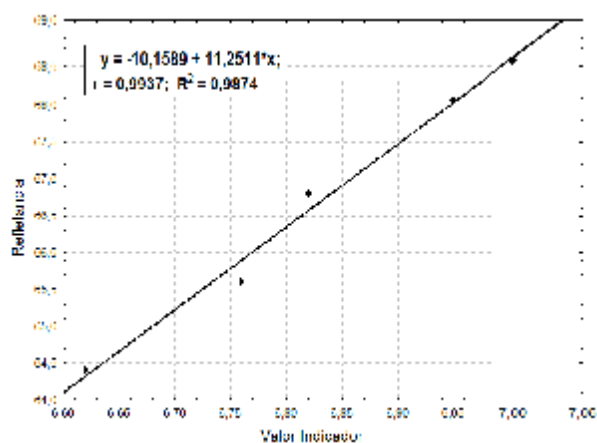
Figure 4 – Correlations for crystal sugar between: (A) iron and ICUMSA color and (B) indicator value (IV) and reflectance

When referring to the parameters of refined sugar, the results of the Pearson correlation (Table 6) showed significance (0.97) only between reflectance and the IV. Calculation of regression between the two resulted in a coefficient of determination (R^2) equal to 0.9874, indicating a perfect correlation between the reflectance and the indicator value (Figure 5). This result allows for the prediction of reflectance (visual color) using the following equation: Reflectance = 11.2511 x indicator value – 10.1589. The low levels of iron eliminated in recrystallization of sucrose explain its lack of correlation with ICUMSA color.

Considering that this study involves a set of multivariate data, a Principal Component Analysis (PCA) was performed whose projections are shown in Figure 6. Upon analysis of the first principal component that reproduces 92.00% of the total variability, it appears that the pol, reflectance index (RI) and indicator value (IV) with positive scores characterize the refined sugar, while the moisture, ash, ICUMSA color, sulfide, iron, pH and reducing sugars with negative scores, characterize the crystal sugar. This analysis clearly confirms the interference of the processes on parameters of quality and browning precursors of white sugar.

Table 6 - Pearson correlation between the quality parameters of refined sugar

Parameters	Moisture	Pol	Cond. Ash	ICUMSA Ash	Sulfite	Iron	pH	RS	Reflectance	TPH	IV
Pol	1	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
Cond. Ash		1	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
ICUMSA Color			1	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
Sulfite				1	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
Iron					1	NS	NS	NS	NS	NS	NS
pH						1	NS	NS	NS	NS	NS
RS							1	NS	NS	NS	NS
Reflectance								1	NS	NS	NS
TPH									1	NS	0,97
IV										1	NS
Pol											1

NS: Non significant ($p > 0.05$)**Figure 5** – Correlation between the indicator value and reflectance for refined sugar

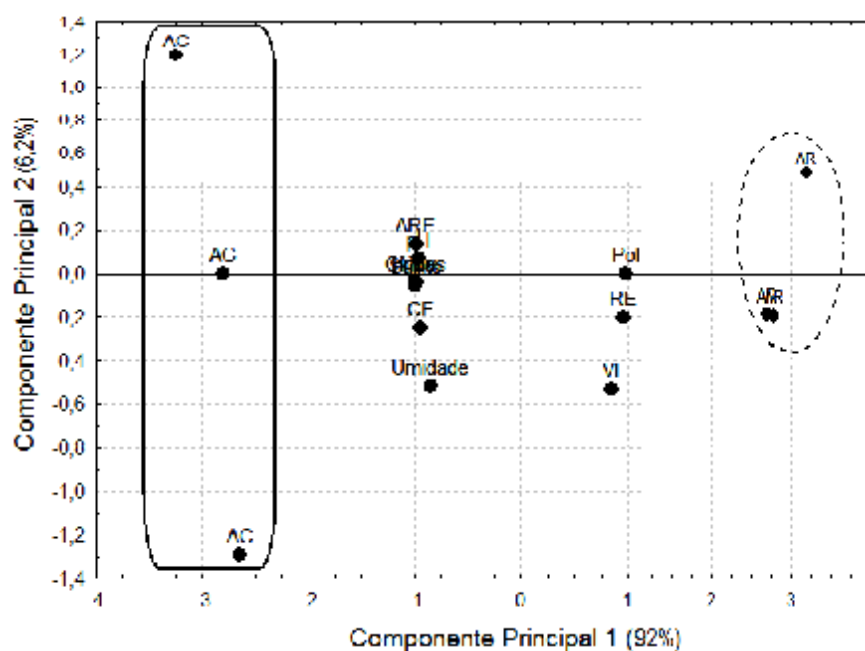


Figure 6 – Projection of the sugar samples and parameters of quality related to the browning of sugar in the two first principal components. AC: crystal sugar; AR: refined sugar; RE: Reflectance; CF: phenolic compounds; VI: Indicator value; ARE: reducing sugar.

CONCLUSIONS

The quantitative differentiation between the quality characteristics and precursors to browning of the two types of white sugar demonstrates the influence of processes used in its production. Correlations obtained from the results of this study allow us to predict the visual color and ICUMSA color of these types of sugars. Establishment of the importance of phenolic compounds, especially the acids as precursors to browning of sugar and the ineffectiveness of sulfitation of the crystal sugar to reduce ICUMSA color to levels required by more demanding consumers and industries should be observed in the production and refining of white sugar, considering the importance of color on sugar quality.

REFERENCES

- 1.MIOCQUE, J. Y. J. & CESNIK, R. Melhoria da Cana-de-açúcar: Marco Sucroalcooleiro no Brasil. Embrapa Informação Tecnológica. Brasília, 2004.
- 2.HON-JUN, F. White sugar quality improvement in China. International sugar journal. vol. 97, nº1158, pp. 272-274, 1995.
- 3.CLARKE, M.A. & LEGENDRE, B.L. Sugarcane quality: impact on sugar yield and quality factors. The south African sugar Technologist Ass. Durban, 1996. Proceedings, n. 70, p.16-19, 1996.
- 4.BENTO, L. S. Colourants through cane sugar production and refining.. Proc. SPRI Conf., 2008.
- 5.DAVIS, S. B. The chemistry of colour removal: a processing perspective. Proc. South Afr. Sug. Tec. Ass., 75; 328-336, 2001.
- 6.IPT – Instituto do Açúcar e Alcool do Estado de São Paulo. Conservação de Energia na Indústria do Açúcar e Alcool. São Paulo, 1990.
- 7.LOPES, C. H. Problemas de qualidade do açúcar na armazenagem. Revista Alcoolbrás, edição 105, 2008.
- 8.MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa Nº 13. Diário Oficial da União, Nº 34, Brasília, 2004.

9.MURADIE, L. B. de A. & PENTEADO, M. De V. C. Vigilância Sanitária – Tópicos sobre Legislação e Análise de Alimentos. Guanabara Koogan. Rio de Janeiro, 2007.

10.ICUMSA - International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis. Methods Book. London, 2005.

11.ICUMSA - International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis. Methods Book. London, 2009.

12.ICUMSA - International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis. Methods Book. London, 1998.

13.BSES - Bureau of Sugar Experiment Stations. The Standart Manual for Australian Sugar Mills. Brisbane, 1991.

14.CLARKE, M. A.; BLANCO, R. S.; GODSHALL, M. A. & TO, T. B. T. Color components in sugar refina ry process. Sugar Industry Technologist Annual Meeting, 44, Saint John, 1985. Proceeding. Martinez, 1985, p 53-88.

15.ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitário. Resolução nº 899 de 29 de maio de 2003 – Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos, 2003.

16.SMITH, P & PATON, N. H. Sugar cane flavonois. Sugar Industry Reviews, v. 12, n. 2-3, p. 117-142, 1985.

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

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

19.SMITH, P. & HALL, P. Sugar cane anthocyanins as colour precursors and phytoalexins. International Society of Sugar Cane Technologist Congress, 14, Louisiana, Proceedings. Louisiana, 1972, p. 1139-1146.

20.KORT, M. J. Colour in the Sugar Industry, in Sugar. Science and Technology, Ed. G. G. Birch, K, J. Parker, Applied Science Pub. Ltd., London, 1978.

21.COCA, M., GARCIA, M. T., GONZÁLEZ, G., PENA, M. & GARCIA, J. A. Study of coloured components formed in sugar beet processing. Food Chem., 2004.

22.CASTRO, S. B de & ANDRADE, S. A. C. Tecnologia do Açúcar. Editora Universitária – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2007.

23.CLARKE, M.A. & LEGENDRE, B.L. Sugarcane quality: impacto sugar yield and quality factors. The south African sugar Technologist Ass. Durban, 1996. Proceedings, n. 70, p.16-19, 1996.

24.BAUNSGAARD, D., NORGAARD, L. & GODSHALL, M. A. Specific screening for color precursors and colorants in beet and cane sugar liquors in relation to model colorants using spectrofluorometry evaluated by HPLC and multiway data analysis. J. Agric. Food Chem. 49, 1687 – 1694, 2001.

25.PAYET, B., SING, A. S. C., & SMADJA, J. Comparison of the concentrations os phenolic constituents in cane sugar manufacturing products with their antioxidant activities. J. Agric. Foof. Chem. 7270 – 7276, 2006.

26.FARBER, L. & CARPENTER, F. G. Plant pigments as colorants in cane sugar. Tech Session Cane Sugar Refining Research, Lousiana, 1971, Proceedings. Lousiana, 1972, p. 23-31.

27. RIFEER, R. The nature of colorants in sugarcane and cane sugar manufacture. Chemistry and processing of sugar beet and sugarcane. In: CLARKE, m. a.; Godshall, M. A. (Eds), Elsevier Science Publishers, New York, Cap 13, p. 186-207, 1988.

[QN] - Submissão Temporária - tmp tmp_9560

sbqedit@iq.usp.br <sbqedit@iq.usp.br>

7 de fevereiro de 2012 13:40

Para: celso@centralanalitica.com.br

REF.: tmp tmp_9560

Prezado Prof. CALDAS, CELSO

Obrigado por submeter seu manuscrito "Influence of the Fabrication Process on Characteristics of Crystal and Refined White Sugar " para publicação na Química Nova, QN.

O NÚMERO TEMPORÁRIO é: tmp_9560 tmp.

Assim que o seu arquivo PDF for verificado, o seu manuscrito será inserido no sistema, e você receberá um outro e-mail com o NÚMERO DE REFERÊNCIA, confirmando assim a submissão.

Caso você tenha alguma outra dúvida a respeito desta submissão, por favor, entre em contato com a Gerente Editorial da QN no e-mail: sbqedit@iq.usp.br.

Atenciosamente,

Pricila Gil
SBQ - gerente editorial
Caixa Postal: 26037
05513-970 São Paulo - SP

Tel.: [+55.11.30322299](tel:+551130322299)
Fax.: [+55.11.38143602](tel:+551138143602)
web: <http://quimicanova.sbq.org.br/>
e-mail : sbqedit@iq.usp.br

ARTIGO 02

The Effect of Storage Time on Browning of White Sugar:

Crystal and Refined

The Effect of Storage Time on Browning of White Sugar: Crystal and Refined

Celso Silva Caldas*²

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Alagoas, R. Mizaél Domingues, 75,
57020-600, Centro – Maceió – AL, Brasil

Samara Alvachian Andrade

Nonete Barbosa Guerra

Universidade Federal de Pernambuco – Programa de Pós-graduação em Nutrição. Av. Prof.
Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, Recife - PE

Fernando Almeida Santos

Universidade Federal de Viçosa, Av. Peter Henry Rolfs, s/n, 36570-000 Viçosa – MG,
Brasil

² *e-mail: celso@centralanalitica.com.br

The Effect of Storage Time on Browning of White Sugar: Crystal and Refined

Abstract - The browning of white sugar during storage causes considerable economic losses to producers and the country. To evaluate the effect of storage time on browning and establish equations able to predict this change, this research was conducted with two types of white sugar, refined and crystallized, produced in the state of Alagoas - Brazil. The results showed significant differences between the qualities of sugars and showed a progressive darkening attributed to phenolic compounds. Moreover, it was possible to establish linear regression equations that permit prediction of ICUMSA color and visual color (reflectance) in the different storage periods

Keywords: sugar; storage of substances, materials and products; phenols

INTRODUCTION

The increase in color intensity of sugar during storage, also referred to as browning, causes serious economic problems to the individual sugar producers and national sugar production due to elevated costs for refining of raw sugar, and also has negative effects on marketing of white sugar since products with lighter color are preferred by consumers.^{1,2}

The colorants involved in this alteration originate from the sugarcane itself - chlorophylls, xanthophylls, carotenoids and polyphenols - and from the degradation of hexoses. The first, with the exception of phenolic compounds given their insolubility in water, are easily removed by decantation during the juice clarification process. Soluble phenolic compounds, which are incorporated to the juice through enzymatic and non-enzymatic reactions with other compounds such as N, OH, and Fe upon heating, form dark pigments of different molecular weights during sugar processing.³ Upon identification and quantification of polyphenols present in sugar by liquid chromatography coupled to mass spectrometry (LC-MS), Payet,⁴ found that phenolic acids were the main components of the extracts. Usually these acids are found linked to other phenols or polysaccharides by ester bonds, forming molecular complexes that are not removed as the majority of production and refining processes, thus appearing in white sugar.⁵ The products of these reactions, according to Coca,⁶ tend to remain in the sugar crystals during crystallization, depreciating the quality of white sugar.

According to Clarke⁵ & Dorrit,⁷ the increase in color during evaporation and crystallization, and its development after storage originates from non-enzymatic reactions, caused by thermal degradation of the sugar with or without the participation of amino acids.

To reduce browning or yellowing of sugar due to the presence of colored impurities and/or various precursors, special care must be taken with respect to temperature and

relative humidity inside warehouses. In addition to this change, the sugar may present hardened clods during storage due to supersaturation of sucrose present in the honey film that surrounds the crystal, caused by loss of water to the inter-crystalline medium or the atmosphere.⁸ Climatic conditions of the Atlantic Forest in the Brazilian Northeast during summer present average temperature and relative humidity of 28°C and 52%,⁹ which is the period of harvest and processing of sugar cane. Sugar warehouses, large buildings with areas typically between 5,000 and 10,000 m², should present adequate internal conditions for preserving the characteristics of this product, especially concerning ventilation that prevents excessive increases in temperature, and allows for FIFO - first in, first out, which reduces the product storage period. Such conditions are not always verified due to inadequate design and use of warehouses originally built for storage of other products, often non-food and non-perishable products.¹

Considering the economic importance of the sugar industry to the Brazilian Northeast and the lack of information on minimization of product browning, this study was conducted to assess the alterations in color of white sugar - refined and crystallized, as a function of storage time. Another objective of this study was also to establish linear regression equations for prediction of increased ICUMSA color and visual color (reflectance) during the storage period, in order to ensure product quality at the time of marketing.

MATERIAL AND METHODS

The material for this study consisted of two lots³ of white sugar, each with 2,000 sacks weighing 50kg each. One of crystal sugar and the other refined sugar, produced by two plants located in the state of Alagoas, Brazil. The lots (Figure 1) were setup inside a typical sugar warehouse belonging to the Regional Cooperative of Sugar and Alcohol Producers of Alagoas, located in the city of Maceió, Alagoas.

Sample size was determined according to the general sampling rule, i.e., collecting a number corresponding to $\sqrt{n+1}$ where “n” is the total number of sacks of the experimental unit.¹⁰ Considering the lot with 2,000 sacks, from each a total of 44 (forty four) sacks were randomly collected, including 04 (four) from the interior, 08 from each side and 08 (eight) from the top. This number is in accordance with Standard Method No. 13 of the Ministry of Agriculture, Livestock and Supply.¹¹ Samples were collected at the moment the lots were setup (day 1) and at monthly intervals for a period of 06 (six) months.

Based on the assumption that most units contain the studied phenomenon, from each bag individual sugar samples of 100g (one hundred grams) were removed to prepare a composite sample.¹⁰ The individual samples were homogenized and reduced in a Jones splitter to obtain 2 kg composite samples which were sent to the Central Analytical Laboratory LTDA, CRQ⁴ N° 17.55.00.157/17th Region, accredited at the Ministry of Agriculture, Livestock and Supply - MAPA and certified by the *BRTUV Quality Control LTDA* according to the standard ISO 9001:2008, where analytical tests were performed regarding quality and browning of sugar as follows: **POL**, equivalent to the quantity of sucrose, determined by the polarimetry technique using a sugar solution with concentration

³ The lot is understood as sacks of the product manufactured under essentially the same process conditions and manufacture time.

². Conselho Regional de Química (Regional Chemistry Council)

equal to $26\text{g}/100\text{cm}^3$ and the international scale of sugar whose results are expressed in $\%_{\text{w/w}}$ or $^{\circ}\text{Z}$ (ICUMSA GS 2/3-1, 2005); **Moisture content**, determined by drying, with results expressed as $\%_{\text{w/w}}$ (ICUMSA GS 2/1/3-15, 2005); **Conductivity ash**, whose results in $\%_{\text{w/w}}$ express the content of dissociated salt in a sugar solution with a concentration equal to $28\text{g}/100\text{g}$;¹² **ICUMSA color**, which is calculated from a mathematical equation established by the International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis – ICUMSA, based on absorbance of a sugar solution at 50°Brix measured in a spectrophotometer at 420nm after filtration through a $0.45\ \mu\text{m}$ membrane and pH correction to 7.0,¹² **Reflectance index (RI)**, whose dimensionless results express the degree of light scattering when focused on a sugar sample, measured in a reflectance photometer;¹³ **Sulfite**, determined in a spectrophotometer adjusted to 560nm, using the reagent pararosaniline or basic fuchsin, with results expressed in mg.kg^{-1} ;¹⁴ **pH**, determined in aqueous sugar solutions with concentrations of $50\text{g}/100\text{g}$, whose results are dimensionless;¹² **Reducing Sugars (RS)**, were determined by the Knight and Allen method with EDTA. Results were expressed in grams of reducing sugars per 100 grams of the sample;¹² **Total Phenolic Compounds (TPH)** determined by spectrophotometry at 650 nm using the Folin-Ciocalteu reagent. Results are expressed in mg.kg^{-1} ;¹⁵⁻¹⁷ and finally the **Indicator Value (IV)** which provides a relationship between the ICUMSA color in solutions of pH 9.0 and pH 4.0.

Methods of the *International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis – ICUMSA* were validated for accuracy by tests of repeatability and reproducibility for each analysis. The method used for quantification of total phenolic compounds (TPH) was validated by the linearity of the coefficient of determination (R^2).¹⁸

Statistical analyses included the Duncan test, Students test, Pearson correlation, linear regression and Principal Component Analysis (PCA).

RESULTS AND DISCUSSION

Monitoring of relative humidity and temperature inside the warehouse was performed using a digital hygrometer, brand TEXT, whose readings were stored every 30 minutes. The data obtained during this study are summarized in Figure 2 which also shows the respective trend lines - increase in relative humidity of the air and decrease in temperature along the experimental period – typical of the end of summer and early winter in the Brazilian Northeast.

When analyzing the influence of climatic variations on sugar quality (Table 1), it appears that different from the pol and conductivity ash, moisture content showed no significant differences between sugars types. The evolution of this quality parameter during storage, although significant in the crystal sugar after 57 days and at 92 days in the refined sugar, was not sufficient to cause appearance of hardened clods. Regarding the differences between samples, the refined sugar presented higher and lower values of pol and conductivity ash, respectfully, due to its greater purity. It should be noted that both the pol value of the crystal sugar and levels of conductivity ash of the refined sugar remained stable during the experimental period. From an analytical point of view, the variations of these parameters are within the limits for validation of the methods and the results are in accordance with the standards for production plants, not compromising sugar quality during storage.

With respect to the parameters involved in the browning of sugar, the results are presented in Tables 2, 3 and 4. The progressive and significant increase in ICUMSA color up to 57 days, a characteristic on which sugar is classified, indicates the influence of storage time on browning and also demonstrates a tendency to stabilize. Upon analyzing the

results it is verified that despite presenting a smaller color increase (15 IU) during storage, the percentage of browning in refined sugar (20,92%) during storage was higher than that of crystal sugar.

This lower percentage of browning in crystal sugar may be explained by the presence of sulfide (Table 2), a residue of sulphitation performed during the clarification of the juice from this type of sugar; however, according to Davis,¹⁹ sulfitation actually increases color more than it contributes to clarification. Additionally, the 8.8% reduction of this compound after the first month of storage may have been due to its volatilization because it is a volatile oxide.

Although the reflectance index did not present significant alteration as a function of time, the slight decrease observed indicates a tendency that these sugars are visually darker. It should be noted that because the difference in sugar types (mean of 12%) is greater than 4%, it can be perceived visually by the human eye.¹

The pH values presented in Table 3 demonstrate that both sugars have a slightly acidic character, which together with a slight increase in moisture content disfavor the formation of melanoidins, after the formation of sucrose crystals. Moreover, the reducing sugar concentration that differed ($p < 0.05$) between sugar types remained stable up to 92 days after storage.

Considering that sugar color intensity is a function of pH and its changes are not linear, and also considering sensitivity as well as the participation of each precursor in colored compounds, measurement of the indicator value – VI in accordance with Clarke,⁵ is a simple method to estimate the nature and contribution of the various types of precursors to sugar browning. The average results – 5.84 and 7.19 – shown in Table 4, although not evaluated in function of the storage time, differed significantly between samples of crystal and refined sugars, respectively, and indicated that phenolic compounds are the main

precursors of browning observed in this study. These low molecular weight compounds (<2,500 Dalton) which include flavonoids, phenolic acids, other monomeric compounds and reaction products of polyphenols with iron,²⁰ have high indicator values that can exceed 30.²¹ This table also reports the levels of phenolic compounds which increased by 88,16% and 74,65%, respectively, during storage of both sugar types. This increase may result from the chemical affinities between flavonoids and glycosides, as in the case of flavones which when associated with sucrose tend to be included in the sugar crystals. Similarly, phenolic acids were difficult to remove during extraction and crystallization, and when present in the final product can contribute to enhance browning of white sugar. These acids can also react with iron to form highly stable dark soluble complexes, such as the complex of iron with catechol, considered responsible for the green halos in browned sugars²² Results of the IV obtained in this study are consistent with characteristics of white sugar - low water activity, acidic pH and increased reducing sugars, as well as sucrose concentrations above 99.80% (Table 1) which do not favor the formation the other types of precursors such as melanoidins by non-enzymatic browning, caramels and fructose alkaline degradation products during storage.

Results of the parameters involved in the browning of both sugars were submitted to Pearson correlation tests in order to determine possible regression equations capable of predicting the browning of the sugar during a determined storage period. The results expressed in Tables 5 and 6 show highly significant correlations obtained between days of storage and both reflectance and ICUMSA color for the crystal sugar of -0.99 and 0.98, and refined sugar of -0.96 and 0.93, respectively.

Based on these results, the corresponding equations relating ICUMSA color and reflectance index to days of storage were determined for both sugar types. The equations

obtained showed high correlation coefficients for predicting the browning of sugar in function of storage time.

- Crystal sugar

$$\text{ICUMSA color} = 220.3397 + 0.2537 \times \text{days} \quad (r^2 = 0.9620)$$

$$\text{Reflectance index} = 58.8853 - 0.0128 \times \text{days} \quad (r^2 = 0.9854)$$

- Refined sugar

$$\text{ICUMSA color} = 74.289 + 0.1188 \times \text{days} \quad (r^2 = 0.8617)$$

$$\text{Reflectance index} = 65.4646 - 0.0100 \times \text{days} \quad (r^2 = 0.9167)$$

Figures 3 and 4 show the correlations for ICUMSA color and reflectance index with the days of storage, respectfully, for the crystal and refined sugars.

Of the other correlations obtained, with respect to crystal and refined sugar, also highlighted is that between ICUMSA color and phenolic compounds with values of 0.96 and 0.93 for the crystal and refined sugars, respectfully. Figure 5 shows the graphs of these correlations for crystal sugar (A) and refined sugar (B), where good coefficients (r^2) are observed equal to 0.9221 and 0.8627, respectively. The equations for predicting the ICUMSA color from the concentration of phenolic compounds, the main factor responsible for browning of sugar, can be written as:

$$\text{Crystal sugar: ICUMSA color} = 188.53 + 1.3435 \times \text{Phenolic Comp.}$$

$$\text{Refined sugar: ICUMSA color} = 59.93 + 0.6943 \times \text{Phenolic Comp.}$$

Establishment of these equations to predict browning of sugar during storage is of utmost importance for the marketing of sugar, since they provide an indication of browning intensity within the acceptable limits of color for domestic consumption and/or exports at the time of sale.

To verify the influence of storage time, the data was subjected to a multivariate analysis technique – the principal component analysis (PCA). The two types of sugar were

clearly separated by principal components one (PC1) and two (PC2), shown in figure 6 which explain 97.82% of the variability in the parameters used. By analyzing PC1 which reproduced the majority (82.73%) of the total variance, it appears that the crystal sugar with higher positive scores was best represented by the ICUMSA color, phenolic compounds (PC), sulfite and reducing sugar (RS) parameters which, with the exception of sulfite, increased during storage. Refined sugar with negative scores was best represented by the indicator value (IV) and reflectance index (RI) with different patterns of evolution - Increase and decrease – in function of storage time.

CONCLUSION

The results of this study demonstrate the existence of close correlation between storage time and browning of white sugar, an alteration in which phenolic compounds act as precursors. Equations established from these results allow for predicting the level of browning in crystal and refined sugars, measured using the ICUMSA color and reflectance index in the various time intervals. From these equations the maximum storage time of white sugar can be calculated, without causing quality losses for domestic consumption and exportation.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the Universidade Federal de Pernambuco (Federal University of Pernambuco); the Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Alagoas (Federal Institute of Education, Science and Technology of Alagoas) and the Cooperativa Regional dos Produtores de Açúcar e Álcool de Alagoas (Regional Cooperation of Sugar and

Alcohol Producers of Alagoas) for providing the white sugar and a warehouse for performing this study.

REFERENCES

1. COPERSUCAR - Cooperativa dos Produtores de Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo. Boletim Técnico – Amarelecimento de Açúcar Durante a Armazenagem. São Paulo, 11p. **1987**.
2. Dias, M.C.; Fernandes, L.G.V.; Braga, C.M.P.; Florido, F.G.; Borges, M.T.M.R; Verruma-Bernardi, M.R. Influência da cor na preferência do açúcar cristal. Congresso de iniciação Científica-Anais de eventos da UFScar, v.3, p.29, **2007**
3. Bento, L S M. Colourants Through Cane Sugar Production and Refining. SPRI, Conference **2008**.
4. Payet, B; Sing, A. S. C; Smadja, J. Comparison of the concentrations os phenolic constituents in cane sugar manufacturing products with their antioxidant activities. J. Agric. Foof. Chem. 7270 – 7276, **2006**.
5. Clarke, M. A.; Blanco, R. S.; Godshall, M. A; To, T. B. T. Color components in sugar refina ry process. Sugar Industry Technologist Annual Meeting, 44, Saint John, 1985. Proceeding. Martinez, **1985**, p 53-88.

6. Coca, M; Garcia, M. T; Gonzalez, G; Pena, M; Garcia, J. A. Study of coloured components formed in sugar beet processing. Food Chem., **2004**.
7. Baunsgaard, D; Norgaard, L; Godshall, M. A. Specific screening for color precursors and colorants in beet and cane sugar liquors in relation to model colorants using spectrofluorometry evaluated by HPLC and multiway data analysis. J. Agric. Food Chem. 49, 1687 – 1694, **2001**.
8. Lopes, C. H. Problemas de qualidade do açúcar na armazenagem. Revista Alcoolbrás, edição 105, **2008**.
9. Silva, D. F; Molion, L. C. B. AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES BIOCLIMÁTICAS PARA CRIAÇÃO DE ANIMAIS EM ALAGOAS. XII Congresso Brasileiro de Meteorologia, Foz de Iguaçu - PR, **2002**.
10. Muradiem, L. B. de A. & PENTEADO, M. De V. C. Vigilância Sanitária – Tópicos sobre Legislação e Análise de Alimentos. Guanabara Koogan. Rio de Janeiro, **2007**.
11. MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa N° 13. Diário Oficial da União, N° 34, Brasília, **2004**.
12. ICUMSA, International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis. Methods Book. London, **2005**

13. ICUMSA, International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis. Methods Book. London, **1998**.
14. ICUMSA, International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis. Methods Book. London, **2009**.
15. SPRI, Sugar Processing Research Institute. Color Components in Sugar Refinery Processes. Technical Report N° 19, **1985**.
16. IAL – Instituto Adolfo Lutz. Métodos Físico-químicos para Análises de Alimentos. IV Ed. Brasília, **2005**
17. BSES - Bureau of Sugar Experiment Stations. The Standart Manual for Australian Sugar Mills. Brisbane, **1991**
18. ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitário. Resolução n° 899 de 29 de maio de 2003 – Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos, **2003**
19. Davis, S. B. The chemistry of colour removal: a processing perspective. Proc. South Afr. Sug. Tec. Ass., 75; 328-336, **2001**.
20. Godshall, M A. HMW Colorants. www.sucropedia.com, **2008**

21. Paton, N. H; Duong, M. Sugar Cana Phenolics and First Expressed Juice Colour. Part III. Role of Chlorogenic Acid and Flavonoids in Enzymic Browning of Cane Juice. *International Sugar Journal*, v. 94, n. 1124, p. 170-176, **1992**.
22. Riffer, R. The Nature of Colorants in Sugarcane and Cane Sugar Manufacture. Chemistry and Processing of Sugar Beet and Sugarcane. In: CLARKE, m. a.; Godshall, M. A. (Eds), Elsevier Science Publishers, New York, Cap 13, p. 186-207, **1988**.

TABLE 1 - Pol, moisture content and conductivity ash

DAY S	CRYSTAL SUGAR			REFINED SUGAR		
	Pol (°Z)	Moisture (%)	Conductivity ash (%)	Pol (°Z)	Moisture (%)	Conductivity ash (%)
1	99.82±0.0 1 Ba	0.028±0.0 01 Ad	0.024±0.001 Ad	99.90±0.01 Aa	0.026±0.0 01 Ac	0.01±0 Ba
29	99.83±0.0 1 Ba	0.028±0.0 01 Ad	0.024±0.001 Ad	99.90±0.01 Aa	0.026±0.0 01 Ac	0.01±0 Ba
57	99.83±0.0 1 Ba	0.027±0.0 01 Ac	0.027±0.001 Ac	99.88±0.01 Ab	0.026±0.0 01 Ac	0.01±0 Ba
92	99.83±0.0 0 Ba	0.030±0.0 01 Ab	0.031±0.001 Ab	99.88±0.01 Ab	0.030±0.0 01 Aa	0.01±0 Ba
123	99.83±0.0 1 Ba	0.034±0.0 01 Aa	0.033±0.001 Aa	99.87±0.01 Ab	0.028±0.0 01 Ab	0.01±0 Ba

^{abcd} Identical letters in the columns do not significantly differ by the Duncan test at 5% significance. ^{AB} Identical letters in the rows for the same analysis do not significantly differ according to the Student's t-test at 5% probability.

TABLE 2 – ICUMSA color, reflectance and sulfite

DAYS	CRYSTAL SUGAR			REFINED SUGAR		
	ICUMSA color (UI)	Reflectance index	Sulfite (mg/kg)	ICUMSA color (UI)	Reflectance index	Sulfite (mg/kg)
1	218.33±2.08 Ad	58.93±1.56 Ba	4.52±0.07 Aa	71.67±2.08 Bd	65.60±1.22 Aa	0.0±0.0 Ba
29	228.33±2.08 Ac	58.53±1.46 Ba	4.21±0.06 Ab	79.33±0.58 Bc	65.00±0.51 Aa	0.0±0.0 Ba
57	237.00±1.00 Ab	58.03±2.36 Ba	4.12±0.05 Ab	83.33±1.53 Bb	64.80±0.81 Aa	0.0±0.0 Ba
92	246.00±2.65 Aa	57.70±1.87 Ba	4.17±0.01 Ab	86.33±1.15 Ba	64.70±1.10 Aa	0.0±0.0 Ba
123	248.67±0.58 Aa	57.37±1.91 Ba	4.12±0.03 Ab	86.67±1.53 Ba	64.20±0.87 Aa	0.0±0.0 Ba

^{abcd} Identical letters in the columns do not significantly differ by the Duncan test at 5% significance. ^{AB} Identical letters in the rows for the same analysis do not significantly differ according to the Student's t-test at 5% probability.

TABLE 3 - pH and reducing sugars

DAYS	CRYSTAL SUGAR		REFINED SUGAR	
	pH	Reducing Sugars (%)	pH	Reducing Sugars (%)
1	6.70±0.02 Aa	0.026±0.002Ad	6.60±0.02 Bc	0.010±0.00Bb
29	6.72±0.02 Ba	0.034±0.002Ac	6.91±0.02 Ab	0.010±0.00Bb
57	6.73±0.02 Ba	0.044±0.004Ab	6.89±0.01 Ab	0.010±0.00Bb
92	6.42±0.03 Bc	0.047±0.002Ab	6.58±0.01 Ac	0.011±0.001Bb
123	6.53±0.02 Bb	0.053±0.002Aa	6.94±0.01 Aa	0.014±0.002Ba

^{abcd}Identical letters in the columns do not significantly differ by the Duncan test at 5% significance. ^{AB}Identical letters in the rows for the same analysis do not significantly differ according to the Student's t-test at 5% probability.

TABLE 4 – Indicator value and phenolic compounds

DAYS	CRYSTAL SUGAR		REFINED SUGAR	
	Indicator value	Phenolic compounds (mg/kg)	Indicator value	Phenolic compounds (mg/kg)
1	5.84±0.52 Ba	25.33±0.58 Ad	6.73±0.10 Ab	22.33±0.58 Be
29	5.75±0.23 Ba	29.63±1.15 Ac	7.43±0.31 Aa	26.00±1.00 Bd
57	5.88±0.44 Ba	34.40±0.58 Ac	7.51±0.53 Aa	28.33±0.58 Bc
92	6.05±0.23 Ba	39.40±1.00 Ab	7.01±0.21 Aab	34.67±1.53 Ab
123	5.68±0.41 Ba	47.67±1.53 Aa	7.26±0.41 Aab	42.00±1.00 Ba

^{abcd} Identical letters in the columns do not significantly differ by the Duncan test at 5% significance. ^{AB} Identical letters in the rows for the same analysis do not significantly differ according to the Student's t-test at 5% probability.

TABLE 5 – Pearson correlation between the quality parameters of the crystal sugar

	Color	Sulfite	RS	PC	IV	Reflectance	Days
Color	1.00	NS	0.99	0.96	NS	-0.99	0.98
Sulfite		1.00	NS	NS	NS	NS	NS
RS			1.00	0.97	NS	-0.99	0.98
PC				1.00	NS	-0.98	0.99
IV					1.00	NS	NS
Reflectance						1.00	-0.99
Days							1.00

NS: non-significant at 5% significance. PF: phenolic compounds; RS: reducing sugars; IV: indicator value.

TABELA 6 - Pearson correlation between the quality parameters of the refined sugar

	Color	Sulfite	RS	PC	IV	Reflectance	Days
Color	1.00	NS	NS	0.93	NS	-0.94	0.93
Sulfite		1.00	NS	NS	NS	NS	NS
RS			1.00	NS	NS	NS	NS
PC				1.00	NS	-0.97	0.99
IV					1.00	NS	NS
Reflectance						1.00	-0.96
Days							1.00

NS: non-significant at 5% significance. PF: phenolic compounds; RS: reducing sugars; IV: indicator value.



FIGURE 1 – Lots of sugar stored in the city of Maceió, AL, BR

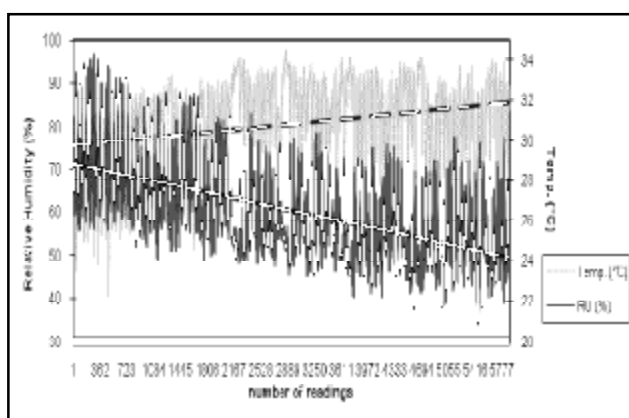


FIGURE 2 – Measurements of relative humidity and temperature inside the warehouse

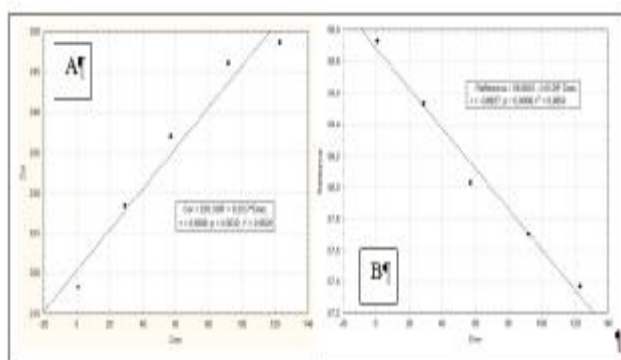


FIGURE 3 – Correlations for ICUMSA color (A) and Reflectance index (B) with days of storage for crystal sugar

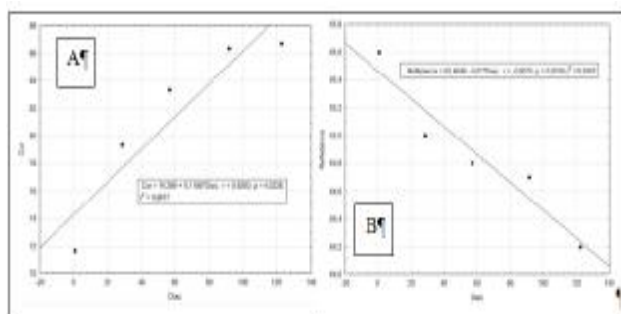


FIGURE 4 – Correlations for ICUMSA color (A) and Reflectance index (B) with days of storage for refined sugar

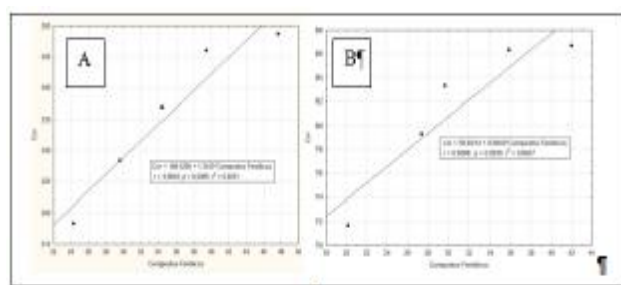


FIGURE 5 – Correlation between ICUMSA color and phenolic compounds for crystal sugar (A) and refined sugar (B)

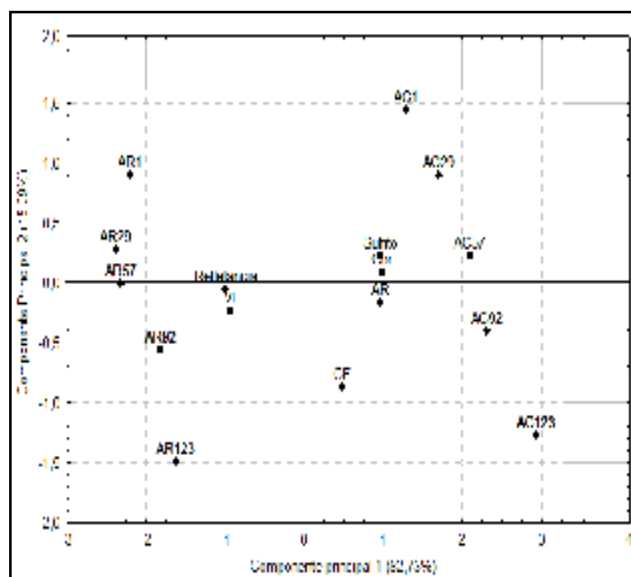


FIGURE 6 – Graphical representation of the scores and loadings of the principal component analysis (PCA) for sugar samples and the parameters related to browning. (AC) Crystal Sugar; (AR) Refined Sugar; (CF) Phenolic Compounds; (VI) Indicator Value; (AR) Reducing Sugar.

[QN] - Submissão Temporária - tmp tmp_9561

sbqedit@iq.usp.br <sbqedit@iq.usp.br>

7 de fevereiro de 2012 13:48

Para: celso@centralanalitica.com.br

REF.: tmp tmp_9561

Prezado Prof. CALDAS, CELSO

Obrigado por submeter seu manuscrito "The Effect of Storage Time on Browning of White Sugar: Crystal and Refined" para publicação na Química Nova, QN.

O NÚMERO TEMPORÁRIO é: tmp_9561 tmp.

Assim que o seu arquivo PDF for verificado, o seu manuscrito será inserido no sistema, e você receberá um outro e-mail com o NÚMERO DE REFERÊNCIA, confirmando assim a submissão.

Caso você tenha alguma outra dúvida a respeito desta submissão, por favor, entre em contato com a Gerente Editorial da QN no e-mail: sbqedit@iq.usp.br.

Atenciosamente,

Pricila Gil
SBQ - gerente editorial
Caixa Postal: 26037
05513-970 São Paulo - SP

Tel.: [+55.11.30322299](tel:+551130322299)
Fax.: [+55.11.38143602](tel:+551138143602)
web: <http://quimicanova.sbq.org.br/>
e-mail : sbqedit@iq.usp.br

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A revisão da literatura realizada para desenvolvimento desse estudo foi conclusiva no que tange a complexidade e carência de pesquisas no Brasil sobre o escurecimento de açúcar durante seu armazenamento. Por outro lado, já são observados avanços no que se referem aos conhecimentos dos mecanismos enzimáticos e não enzimáticos envolvidos na alteração da cor do açúcar durante seu processamento, e dos métodos analíticos para identificar os compostos participantes das reações de escurecimento.

Ademais, pesquisas realizadas demonstram que a alteração da cor do açúcar no armazenamento constitui um reflexo das características da matéria prima e do processo utilizado na sua produção. Esta constatação é decorrente do conhecimento de que mesmo após purificação do caldo, são encontradas substâncias corantes de intensa cor e elevado peso molecular - melanoidinas, HADPs, melaninas – que tendem a permanecer durante o processamento do açúcar, inclusive no produto final.

Os resultados obtidos neste estudo confirmaram a total influência dos processos utilizados na produção do açúcar branco, seja cristal ou refinado, nas características quantitativas dos parâmetros de qualidade e precursores de reações de escurecimento. Neste aspecto, o estabelecimento da importância dos compostos fenólicos, principalmente dos ácidos, como precursores dessas reações, além da comprovação da ineficácia da sulfitação do açúcar cristal para reduzir a cor ICUMSA a níveis requeridos pelos consumidores mais exigentes e segmentos industriais, deverão ser observados na produção e refino do açúcar branco, tendo em vista a importância da cor sobre a sua qualidade.

A estreita correlação entre o tempo de armazenamento e escurecimento do açúcar branco permite prever o nível de escurecimento dos açúcares cristal e refinado, medidos através da cor ICUMSA e índice de refletância, nos diversos intervalos de tempo. Com isto, é possível determinar o tempo máximo de armazenamento, sem prejuízo de sua qualidade, tanto para consumo interno como para exportação.

REFERÊNCIAS

ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A. & STEVENS, C.. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro, RJ. Guanabara. Dois, 1978, 981 p.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Cana de açúcar: Safra 2011/2012. Brasília, 2011.

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

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

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Portal do consumidor – açúcar**, em: [HTTP://www.inmetro.gov.br](http://www.inmetro.gov.br).

COPERSUCAR - Cooperativa dos Produtores de Açúcar e Alcool do Estado de São Paulo. **Cana, Açúcar e Alcool – A Energia que Vem do Sol**. São Paulo, 1988.

BENTO, L. S. **Colourants through cane sugar production and refining**.. Proc. SPRI Conf., 2008.

JIMENEZ, P. O & SAMANIEGO, R. L. **Enzimic browning in cane juice**. Crystallizer, v. 4. P. 10-11, 1981.

BARBOSA-FILHO, J.; PAMPLONA, F.V.; RABELO, L.A.; LEMOS, V.S.; PIUVESAM, M.P.; DE-SOUZA, M.F.V.; DA-CUNHA, E. V.L.; DA-SILVA, M.S. & MACÊDO, R.O. **Uma revisão sobre a ocorrência de sacarose no reino vegetal**. Farmácia & Química, v. 33, n. 2/3, p. 6-22, 2000.

CASTRO, S. B de & ANDRADE, S. A. C. **Tecnologia do Açúcar**. Editora Universitária – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2007.

<http://www.sugarcane crops.com/p/introduction/>

STUPIELLO, J.P. **A cana-de-açúcar como matéria-prima**. In: PARANHOS, S.B. (coord.). Cana-de-açúcar – cultivo e utilização. Campinas: Fundação Cargill, 1987. v.2, p.761-791.

PATON, N. H. **A method for the separation and identification of phenolic acids in sugar products**. International Society of Sugar Cane Technologist Congress, 16. São Paulo, 1977, Proceedings, São Paulo, 1978, p. 2635-2643

IPT – Instituto do Açúcar e Alcool do Estado de São Paulo. **Conservação de Energia na Indústria do Açúcar e Alcool**. São Paulo, 1990.

FERNANDES, A. C. **Cálculos para indústria sucroalcooleira**. Sociedade dos Técnicos Açucareiros e Alcooleiros do Brasil – STAB, Piracicaba, 2011.

ALBUQUERQUE, F. M. **Processo de Fabricação de Açúcar**. Editora Universitária – Universidade Federal de Pernambuco, Recife – 2009.

MEAD, G.P. & CHEN, J.C.P. **Cane Sugar Handbook**. John Wiley & Sons, Inc: Canada. 13 ed., 947p. 1977.

HONIG, P. **Princípios de tecnologia azucarera**. Elsevier Publishing company- Amsterdam. Vol III, 582p. 1974.

HUGOT, Emile. **Manual da Engenharia Açucareira**. Editora Mestre Jou. São Paulo, 1969.

LOPES, C. H. **Problemas de qualidade do açúcar na armazenagem**. Revista Alcoolbrás, edição 105, 2008.

CLARKE, M. A.; BLANCO, R. S.; GODSHALL, M. A. & TO, T. B. T. **Color components in sugar refinery process.** Sugar Industry Technologist Annual Meeting, 44, Saint John, 1985. Proceeding. Martinez, 1985, p 53-88.

BAUNSGAARD, D., NORGAARD, L. & GODSHALL, M. A. **Specific screening for color precursors and colorants in beet and cane sugar liquors in relation to model colorants using spectrofluorometry evaluated by HPLC and multiway data analysis.** J. Agric. Food Chem. 49, 1687 – 1694, 2001

KORT, M. J. **Colour in the Sugar Industry**, in Sugar. Science and Technology, Ed. G. G. Birch, K, J. Parker, Applied Science Pub. Ltd., London, 1978.

LAROQUE, D.; INISAN, C.; BERGER, C.; VOULAND, E & DUFOSSÉ, L. **Kinetic study on the Maillard reaction. Consideration of sugar reactivity.** . Food Chemistry, n. 111, p. 1032 – 1042, 2007.

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

FENNEMA, O. R. **Química de los alimentos.** 2º ed. Zaragoza: Acribila; 2000. 1257p.

RIFEER, R. **The nature of colorants in sugarcane and cane sugar manufacture. Chemistry and processing of sugar beet and sugarcane.** In: CLARKE, m. a.; Godshall, M. A. (Eds), Elsevier Science Publishers, New York, Cap 13, p. 186-207, 1988.

AHARI, D & GENETOLE, J. **La coloration em sucrerie: perfectionnements apportés a sa mesure.** Ind. Alimentaires et Agricoles, 742 – 747, 1964.

PATON, N. H. & DUONG, M. **Sugar cane phenolics and first expressed juice colour. Part III. Role of chlorogenic acid and flavonoids in enzymic browning of cane juice.** International Sugar Journal, v. 94, n. 1124, p. 170-176, 1992.

SMITH, P. & HALL, P. **Sugar cane anthocyanins as colour precursors and phytoalexins.** International Society of Sugar Cane Technologist Congress, 14, Louisiana, Proceedings. Louisiana, 1972, p. 1139-1146.

BUCHELI, C. S. & ROBINSON, S. P. **Contribution of enzymic browning to color in sugarcane juice.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 42, p. 257-261, 1994

GODSHALL, M. A. **HMW Colorants.** www.sucropedia.com, 2008

GODSHALL, M. A. & LEGENDRE, B. L. **Phenolic content of maturing sugar cane.** International Sugar Journal, v. 90, n. 1069, p. 16-19, 1988.

FARBER, L. & CARPENTER, F. G. **Plant pigments as colorants in cane sugar.** Tech Session Cane Sugar Refining Research, Louisiana, 1971, Proceedings. Louisiana, 1972, p. 23-31.

SMITH, N. H. **Inhibition of enzymatic browning in cane sugar processing.** International Sugar Journal, v. 78, p. 258-263, 1976.

TU, J. C., A, KONDO, & E, SLOANE. **The role of high and low molecular weight colorants in sugar color.** Proc. of ISSCT Conf., Manufact., 1393 – 1400, 1977.

QUDSIEH, H. Y. M.; YUSOF, S.; ASMAN, A. & RAHMAN, R. A. **Effect of maturity on chlorophyll, tannin, color, and polyphenol oxidase (PPO) activity of sugarcane juice (Saccharum officinarum Var. Yellow Cane).** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 50, p. 1615-1618, 2002.

VICKERS, J.E. GROF, C.P.L.; BONNETT, G.D.; JACKSON, P.A.; KNIGHT, D.P.; S.E. ROBERTS & ROBINSON, S.P. **Overexpression of Polyphenol Oxidase in Transgenic Sugarcane Results in Darker Juice and Raw Sugar.** Crop Science. Vol.45, p. 354-362, 2005.

SMITH, P & PATON, N. H. **Sugar cane flavonoids**. Sugar Industry Reviews, v. 12, n. 2-3, p. 117-142, 1985.

PAYET, B., SING, A. S. C., & SMADJA, J. **Comparison of the concentrations of phenolic constituents in cane sugar manufacturing products with their antioxidant activities**. J. Agric. Food Chem. 7270 – 7276, 2006.

KERAMAT, J. & NURSTEN, H. E. **The relationship between the coloured compounds present in the pressed liquor of cane sugar manufacture and those formed in Maillard reactions, in alkaline degradation of sugars and caramelisation**. Food Chem, 51, 417 – 420, 1994.

COCA, M., GARCIA, M. T., GONZÁLEZ, G., PENA, M. & GARCIA, J. A. **Study of coloured components formed in sugar beet processing**. Food Chem., 2004.

BENTO, L. S. M. **Study of colour formation during carbonatation in cane sugar refining using GPC with a ELS detector**. AVH Conf. 1999.

BENTO, L. S. M. & SÁ. S. **Study of HMW compounds in sugar liquors from carbonatation and ion-exchange resin using chromatography with an evaporative light scattering detector**. Proc. SPRI Conf., 1998

BARKER, B., & DAVIS, S. B. **Colour removal with the SPARAC process - Preliminary results**. Proc. Of South S. African Sugar Tec. Assoc., 490 – 494, 2002.

MURADIEM, L. B. de A. & PENTEADO, M. De V. C. **Vigilância Sanitária – Tópicos sobre Legislação e Análise de Alimentos**. Guanabara Koogan. Rio de Janeiro, 2007.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa N° 13. Diário Oficial da União, N° 34, Brasília, 2004.

ICUMSA, International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis. **Methods Book**. London, 2005

ICUMSA, International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis. **Methods Book**. London, 1998.

ICUMSA, International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis. **Methods Book**. London, 2009.

SPRI, Sugar Processing Research Institute. Color Components in Sugar Refinery Processes. Technical Report N° 19, 1985.

BSES - Bureau of Sugar Experiment Stations. The Standart Manual for Australian Sugar Mills. Brisbane, 1991

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitário. Resolução nº 899 de 29 de maio de 2003 – Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos, Brasília, 2003