

Universidade Estadual de Campinas  
Faculdade de Engenharia de Alimentos

**Compostos fenólicos do colmo, bainha, folha  
e palmito da cana-de-açúcar**

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Rosiley de Almeida Leite, aprovada pela Comissão Julgadora em 06 de junho de 2000.

Campinas, 06 de junho de 2000.

  
Profa. Dra. Maria do Carmo S. Guedes  
Presidente da Banca

ROSILEY ALMEIDA LEITE  
Bacharel em Química Tecnológica

Profa. Dra. MARIA DO CARMO GUEDES  
Orientadora

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em Ciências de Alimentos

Campinas - S.P.  
2000

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE



200613013

UNIDADE	30
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	L536c
V.	Ex.
TOMBO BC/	42155
PROC.	06-278/00
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 00,00
DATA	19/09/00
N.º CPD	

CM-00145853-1

BIB ID 276983

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

L536c

Leite, Rosiley Almeida

Compostos fenólicos do colmo, folha, bainha e palmito da  
cana-de-açúcar / Rosiley Almeida Leite. – Campinas, SP:  
[s.n.], 2000.

Orientador: Maria do Carmo Guedes

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de  
Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Cana-de-açúcar. 2.Cor. 3.Meio ambiente. 4.Queimada.  
I.Guedes, Maria do Carmo. II.Universidade Estadual de  
Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.  
III.Título.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dra. MARIA DO CARMO GUEDES  
Orientadora



Lúcia Durrant  
Membro



Hilary Castle de Menezes  
Membro

Prof. Dr. Gil Eduardo Serra  
Membro

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

*A minha família,  
pelo amor e bençãos,  
dedico.*

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

---

## AGRADECIMENTOS

A Profa. Dra. Maria do Carmo Guedes, pela orientação e paciência.

Aos professores Gil Serra e Roberto Bovi, e também à equipe do JornalCana pelas contribuições ao estudo da problemática canavieira.

A Profa. Dra. Maria Aparecida A.P. Silva e sua equipe, e ao técnico Francisco (DEPAN) pelo auxílio nas análises.

Aos técnicos Valdeci (DTA) e Carla (DCA) pela solicitude e auxílio no uso de equipamentos.

A Copersucar pela contribuição técnica e material bibliográfico.

Ao Marcão, Marquinho, Ricardo e Jardete, da Secretaria do Departamento de Ciências de Alimentos, pelo apoio e sorrisos.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de Mestrado.

Aos companheiros de ideal e espírito pela amizade e aprendizado, principalmente Antônio C. G. Malhado, Dag Mendonça e Helias Cohen.

Agradecimentos especiais a todos os amigos da terra, entre eles, aqueles ligados ao Mutirão Agroflorestral, Movimento dos Trabalhadores Sem Terra, e Afim, que muito me ensinaram sobre as ciências naturais e sociais, para a elaboração das reflexões sobre o uso da terra e relações com a ciência.

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

Tempo virá em que a investigação diligente, cobrindo longos períodos, esclarecerá coisas que hoje estão escondidas. O tempo de uma vida, mesmo que totalmente dedicado ao estudo do céu, não seria suficiente para a investigação de tão vasto tema (...) Por isso, esse conhecimento terá de desenvolver-se ao longo de gerações sucessivas. Tempo virá em que os nossos descendentes se surpreenderão por não sabermos coisas que são tão óbvias para eles (...) Muitas descobertas estão reservadas às gerações vindouras, quando a lembrança da nossa existência já estiver apagada. O nosso universo seria uma coisa insignificante se não ouvesse sempre nele algo a ser investigado por todas as gerações que vão surgindo (...) A nossa natureza não revela os seus mistérios de uma só vez.

Seneca, Questões Naturais, livro 7, século I

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

As coisas não são muitas  
que vou encontrando neste caminho  
Tudo planta de cana  
nos dois lados do caminho;  
e mais plantas de cana  
nos dois lados dos caminhos  
por onde os rios descem  
que vou encontrando neste caminho;  
e outras plantas de cana  
há nas ribanceiras dos outros rios  
que estes encontraram  
antes de se encontrarem comigo.  
Tudo planta de cana  
e assim até o infinito;  
tudo planta de cana  
para uma só boca de usina.  
(...)

Na vila da Usina  
é que fui descobrir a gente  
que as canas expulsaram das ribanceiras e vazantes;  
e que essa gente mesma  
na boca da Usina são os dentes  
que mastigam a cana  
que a mastigou enquanto gente;  
que mastigam a cana  
que mastigou anteriormente  
as moendas dos engenhos  
que mastigavam antes outra gente;  
que nessa gente mesma,  
nos dentes fracos que ela arrenda  
as moendas estrangeiras  
sua força melhor assentam.

(Morte e Vida Severina,  
João Cabral de Melo Neto)

# ÍNDICE GERAL

RESUMO .....	i
SUMMARY .....	iii

INTRODUÇÃO GERAL .....	1
------------------------	---

## **Capítulo I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

1. As partes da planta .....	3
2. A queima da cana-de-açúcar .....	5
3. Fluxograma geral da fabricação de açúcar cristal branco .....	7
4. Cor como indicador da qualidade do açúcar .....	9
5. Análise de compostos fenólicos e flavonóides em cana-de-açúcar e seus produtos .....	18
6. Referências Bibliográficas .....	22

## **Capítulo II – Efeito da inclusão de compostos fenólicos de folhas, bainha e palmito de cana-de-açúcar na cor do caldo**

Resumo .....	29
1. Introdução .....	31
2. Materiais e métodos .....	33
2.1. Material .....	34
2.2. Delineamento Experimental .....	34
2.2.1. Ensaio de cor do caldo primário em diferentes pH .....	34
2.2.2. Ensaio de caracterização do caldo e das partes constituintes da cana-de-açúcar.....	34
2.2.2.1. Preparo dos extratos fenólicos .....	34
2.2.3. Ensaio de clarificação e influência da inclusão de extratos fenólicos de folha, bainha e palmito na cor do caldo .....	34

2.3. Metodologia analítica	
2.3.1. Determinação de umidade .....	35
2.3.2. Determinação do teor de compostos fenólicos totais .....	36
2.3.3. Análise de cor do caldo misto e clarificado .....	36
3. Resultados e discussão .....	38
3.1. Ensaio de cor do caldo primário em diferentes pH .....	38
3.2. Ensaio de caracterização do caldo e das partes constituintes da cana-de-açúcar .....	40
3.3. Ensaio de clarificação e influência da inclusão de extratos fenólicos de folha, bainha e palmito na cor do caldo .....	43
4. Conclusão .....	49
5. Referências Bibliográficas .....	52 <sup>5</sup>

### **Capítulo III - Compostos fenólicos em cana-de-açúcar**

#### **Análise espectroscópica e cromatográfica**

Resumo .....	59
1. Introdução .....	61
2. Materiais e métodos .....	63
2.1. Preparação da amostra .....	63
2.2. Separação e purificação por cromatografia em papel .....	63
2.3. Cromatografia em camada delgada de alta performance .....	63
2.4. Hidrólise ácida e alcalina .....	64
2.5. Espectrometria de absorção na região UV do espectro .....	64
2.6. Reações químicas de deslocamento no espectro dos flavonóides ....	65
2.7. Cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa .....	65
2.7.1. Preparo das amostras .....	65
2.7.2. Análise cromatográfica.....	65
3. Resultados e discussão .....	67
4. Conclusões .....	88
5. Referências Bibliográficas .....	89

## **Capítulo 4 – Reflexões sobre as implicações da mecanização da colheita de cana-de-açúcar**

Resumo .....	95
1. Introdução .....	97
2. A queimada .....	98
3. O trabalhador .....	102
4. O mercado canavieiro .....	105
5. Variedades de cana-de-açúcar .....	111
6. A cana e o meio ambiente .....	114
7. Alternativas e perspectivas .....	122
8. Referências Bibliográficas .....	126
CONCLUSÕES .....	131
SUGESTÕES .....	133
ANEXOS .....	134

## ÍNDICE DE FIGURAS

### Capítulo I

1. Fluxograma do processo de fabricação de açúcar cristal branco a partir da cana ..... 8
2. Geração de polímeros o-difenólicos seguindo a oxidação de o-difenólicos mais simples para o-diquininas ..... 16
3. Classes de flavonóides presentes na cana-de-açúcar ..... 17
4. Estrutura de flavonas básicas encontradas na cana-de-açúcar ..... 18

### Capítulo II

1. Fluxograma geral do experimento de clarificação ..... 37
2. Influência do pH na cor do caldo primário ..... 39
3. Valores de cor (ICUMSA) durante o processamento de caldo de cana com adição de extratos fenólicos ..... 50
4. Variação da cor do caldo misto com adição de extratos fenólicos em relação ao controle ..... 51
5. Variação da cor do caldo com adição de extratos fenólicos após clarificação em relação ao controle ..... 51
6. Remoção da cor do caldo (%) após clarificação ..... 52

### Capítulo III

1. Perfil cromatográfico por CLAE do extrato de colmo bruto ..... 68
2. Estrutura de flavonóis comumente encontrados na cana-de-açúcar ..... 71
3. Perfil cromatográfico por CLAE da fração 1 (C1) do extrato de colmo ..... 73
4. Perfil cromatográfico por CLAE da fração 2 (C2) do extrato de colmo ..... 74
5. Perfil cromatográfico por CLAE da fração 3 (C3) do extrato de colmo ..... 77

### Capítulo IV

1. Diagrama de sistema integrado para cana e derivados ..... 121

## ÍNDICE DE TABELAS

### Capítulo I

1. Composição do colmo e caldo de cana-de-açúcar .....	9
2. Tipos de corantes no caldo e açúcar e suas fontes .....	10
3. Faixa de Valores Indicadores (VI) para os corantes do açúcar .....	14
4. Compostos fenólicos e flavonóides em cana-de-açúcar e seus produtos, identificados por diversos autores .....	21

### Capítulo II

1. Quantidade de extrato fenólico das partes da cana adicionado em cada experimento .....	35
2. Análise de cor do caldo em diferentes pH .....	38
3. Teor de umidade e fenólicos totais do caldo e partes da cana .....	41
4. Estimativa da contribuição em teor fenólico das distintas matérias vegetais da cana .....	43
5. Comparação entre valores de pH observados no experimento e na literatura..	44
6. Efeito da adição de extratos fenólicos de bainha (EB), folha (EF) e palmito (EP) à cor (UI) de caldo de cana misto .....	45
7. Efeito da adição de extratos fenólicos de bainha (EB), folha (EF) e palmito (EP) à cor de caldo de cana submetido à clarificação .....	46
8. Variação da cor do caldo misto com adição de extratos fenólicos de bainha (EB), folha (EF) e palmito (EP) em relação ao caldo controle .....	46
9. Variação da cor do caldo clarificado com adição de extratos fenólicos de bainha (EB), folha (EF) e palmito (EP) em relação ao caldo controle .....	47
10. Remoção (%) de cor do caldo após clarificação .....	47

### Capítulo III

1. Máximos de absorção ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) dos extratos metanólicos de colmo e suas frações isoladas (C1, C2 e C3), e dos extratos metanólicos de folha, bainha e palmito e seus respectivos e seus hidrolisados ácidos (H.Ác.) e alcalinos (H.Alc.), antes e	
--	--

- após adição dos reagentes de deslocamento NaOMe,  $\text{AlCl}_3$  e  $\text{AlCl}_3+\text{HCl}$  e dos padrões de ácidos cinâmicos e flavonas (em metanol) e ácidos benzóicos (em etanol) ..... 75
2. Valores de  $R_f$  dos constituintes do extrato metanólico de colmo nos solventes A) água- ácido acético 20 %, B) tolueno- ácido acético- água (50:50: 10, v/v) e detecção por coloração com  $\text{AlCl}_3$  5% e luz UV (254 e 366 nm), antes e após exposição aos vapores de  $\text{NH}_3$  ..... 76
  3. Valores de  $R_f$  dos constituintes das frações C1 e C1/H.Ác. nos solventes A) água- ácido acético 20 %, B) tolueno- ácido acético- água (50:50: 10, v/v) e detecção por coloração com  $\text{AlCl}_3$  5% e luz UV (254 e 366 nm), antes e após exposição aos vapores de  $\text{NH}_3$  ..... 79
  4. Valores de tempo de retenção e concentração relativa para extratos de colmo e suas frações C1, C2, C3 e C4, C1/H.Ac. e C2/H.Ac. e dos padrões isolados e misturas dos ácidos hidroxibenzóicos, cinâmicos e agliconas de flavonas ..... 81
  5. Valores de  $R_f$  dos constituintes da fração C2 e C2/H.Ac. nos solventes A: água- ácido acético 20 % e B: tolueno-ácido acético-água (50:50:10, v/v) e detecção por coloração com  $\text{FeCl}_3$  e luz UV (254 e 366 nm), antes e após exposição aos vapores de  $\text{NH}_3$  ..... 82
  6. Valores de  $R_f$  (x100) dos constituintes das frações C3 e C3/H.Ác. nos solventes A: água-ácido acético 20 % e B: tolueno-ácido acético-água (50:50:10, v/v) e detecção por coloração com  $\text{FeCl}_3$  e luz UV (254 e 366 nm), antes e após exposição aos vapores de  $\text{NH}_3$  ..... 83
  7. Valores de  $R_f$ (x100) dos constituintes do extrato de bainha nos solventes A) água- ácido acético 20 %, B) tolueno- ácido acético- água (50:50: 10, v/v) e detecção por coloração com  $\text{AlCl}_3$  ou  $\text{FeCl}_3$  e luz UV (254 e 366 nm), antes e após exposição aos vapores de  $\text{NH}_3$  ..... 84
  8. Valores de  $R_f$ (x100) dos constituintes do extrato de folha nos solventes A) água- ácido acético 20 %, B) tolueno- ácido acético- água (50:50: 10, v/v) e detecção por coloração com  $\text{AlCl}_3$  ou  $\text{FeCl}_3$  e luz UV (254 e 366 nm), antes e após exposição aos vapores de  $\text{NH}_3$  ..... 85

9. Valores de  $R_f(x100)$  dos constituintes do extrato de palmito nos solventes A) água- ácido acético 20 %, B) tolueno- ácido acético- água (50:50: 10, v/v) e detecção por coloração com  $AlCl_3$  ou  $FeCl_3$  e luz UV (254 e 366 nm), antes e após exposição aos vapores de  $NH_3$  ..... 86
10. Compostos fenólicos presentes na bainha, folha e palmito de cana-de-açúcar (+ = presente; - = ausente) ..... 87

## ÍNDICE DE QUADROS

### Capítulo III

1. Efeitos e informações estruturais promovidos pelos reagentes de deslocamento para a classe das flavonas ..... 70

### Capítulo IV

1. Normas de emissão de partículas para caldeiras de bagaço (Banco Mundial) ..... 109
2. Alguns derivados dos açúcares da cana e sua utilização ..... 110

## ANEXOS

1. Curva padrão para compostos fenólicos (como catequina) por método Azul da Prússia ..... 135
2. Espectro de absorção na região do U.V. do extrato fenólico bruto da cana-de-açúcar sem hidrólise (a), e suas frações 1 (b), 2 (c) e 3 (d), antes (a') e após adição de NaOMe (b') ..... 136
3. Espectro de absorção na região do U.V. de frações do extrato fenólico de cana-de-açúcar após hidrólise (a) ácida da fração 1 (b) alcalina da fração 2 (c) ácida da fração 3, antes (a') e após adição de NaOMe (b') ..... 137
4. Espectro de absorção na região do U.V. da mistura de padrões de flavonas, antes (a') e após adição de NaOMe (b') ..... 138
5. Espectro de absorção na região do U.V. do extrato fenólico bruto da bainha da cana sem hidrólise (a), e após hidrólise ácida (b) ou alcalina (c), antes (a') e após adição de NaOMe (b') ..... 139
6. Espectro de absorção na região do U.V. do extrato fenólico bruto da folha da cana sem hidrólise (a), e após hidrólise ácida (b) ou alcalina (c), antes (a') e após adição de NaOMe (b') ..... 140
7. Espectro de absorção na região do U.V. do extrato fenólico bruto do palmito da cana sem hidrólise (a), e após hidrólise ácida (b) ou alcalina (c), antes (a') e após adição de NaOMe (b') ..... 141

## RESUMO

A colheita de cana-de-açúcar crua mecanizada implica na inclusão de diversas impurezas como folhas, bainhas e palmito ao caldo extraído, cuja consequência é o aumento da cor do caldo e possível agregação dos compostos responsáveis por tal efeito nos cristais de açúcar. O presente trabalho teve por objetivos caracterizar os compostos fenólicos e flavonóides presentes nas folhas, bainhas e palmitos responsáveis pelo escurecimento; estimar a contribuição à cor da inclusão desses materiais ao caldo em termos de cor ICUMSA (International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis); e expor algumas reflexões sobre as consequências sociais da técnica da colheita mecânica através de material da literatura e entrevistas.

A fim de estudar a contribuição à cor pela incorporação de extratos de bainha, folha e palmito, realizou-se dois tratamentos com o caldo de cana misto: nas proporções de  $\frac{1}{4}$  (Tratamento I) e  $\frac{1}{3}$  (Tratamento II) do teor fenólico presente no caldo observou-se uma variação de -1,47 %, 44,22 % e 98,87%, e 39,46 %, 75,02 e 110,47%, respectivamente, na cor ICUMSA do caldo misto (14°Brix). Após a clarificação do caldo, estas mudanças foram de 23,13 %, 15,20 % e 62,31 % (Tratamento I) e 26,88 %, 37,12 % e 38,28 % (Tratamento II), respectivamente, em relação ao controle.

Os compostos fenólicos e flavonóides presentes no colmo, folha, bainha e palmito foram parcialmente caracterizados através de dados espectroscópicos e cromatográficos das amostras, reações de hidrólise e de deslocamento, e sua comparação a padrões de ácidos cinâmicos, benzóicos e flavonas. Encontrou-se 18 derivados das flavonas apigenina, luteolina e tricina no palmito, 9 na bainha e 11 na folha, além dos ácidos p-hidroxibenzóico, gálico, protocatecuico, salicílico, vanílico, siríngico, p-cumárico, cafeico, ferúlico, sinápico e clorogênico, além de ácido gentísico, presente somente na folha. No colmo foi confirmada a existência de pelo menos 15 derivados de flavonas e os mesmos ácidos já citados.

As reflexões sobre as mudanças na agroindústria canavieira foram baseadas principalmente no parecer de pesquisadores que atuam no Estado de São Paulo, os quais apontam o associativismo entre produtores e cooperação no setor em geral como uma das formas de sobreviver à crise. Foram investigadas alternativas de produção agrícola e industrial, de modo a tornar mais competitivo e sustentável (econômica e socioambientalmente) o setor, além de apresentar os principais pontos envolvidos nesta discussão, como queimada, situação dos trabalhadores, produtores e usinas, etc).

## SUMMARY

The mechanical harvesting of sugarcane implies in the inclusion of impurities such as leaves, sheaths and tops in the cane juice extracted, and consequent increase in the juice colour and possible aggregation of the compounds responsible for such an effect in the sugar crystals.

The present work had the objectives of characterizing the phenolic compounds and flavonoids present in the leaves, sheaths and tops responsible for the browning; to estimate the contribution to the colour from the inclusion of these materials into the cane juice in terms of ICUMSA colour; and to reflect on some of the social consequences of mechanical harvesting based on articles available in the literature and from interviews.

The incorporation of extracts from leaves, sheaths and tops in the proportion of  $\frac{1}{4}$  and  $\frac{1}{3}$  of the phenolic content present in the cane juice gave a variation of – 1.47 %, 44.22 % and 98.87% in Treatment I, and 39.46 %, 75.02 and 110.47% in Treatment II, respectively, of the ICUMSA colour of the mixed juice (14°Brix). After clarification, these changes were 23.13 %, 15.20 % and 62.31 % (Treatment I), and 26.88 %, 37.12 % and 38.28 % (Treatment II), respectively, as compared to the control.

The phenolic compounds and flavonoids present in the stalks, leaf, sheaths and tops were characterized by both spectroscopic and chromatographic data; hydrolysis and shift reactions and compared with standards of cinnamic acids, benzoic acids and flavone. Eighteen flavone derivatives of apigenin, luteolin and tricetin were found in the top, nine in the sheath and eleven in the leaves, p-hydroxybenzoic, gallic, protocatechuic, salicylic, vanillic, syringic, p-coumaric, caffeic, ferulic, sinapic and chlorogenic acids, as well as on gentisic acid, present

only in the leaf. The stalk presented a total of 15 flavone derivatives and the same acids as described above.

The reflections on the changes in the sugarcane agroindustry were based mainly on the opinion of researchers working in São Paulo State, who point out the need for an “association character” amongst producers and cooperation within in the sector, in general, as one of the ways to survive the crisis. Alternatives for both agricultural and industrial production were investigated, in order to make the sector more competitive and sustainable (economically and socio environmentally), also presenting the primary points involved in this discussion, such as burning, the workers and employers situations and the sugar mills.

## INTRODUÇÃO GERAL

A agroindústria canavieira brasileira está em crise e reestruturação, devido à economia pela elevada oferta de derivados como açúcar e álcool, redução na demanda e no preço, e também devido a mudanças nas práticas agrícolas, como a proibição da queimada, tradicionalmente utilizada no país e com previsão de ser gradualmente suspensa até 2005 em terras mecanizáveis e 2020 naquelas não mecanizáveis, requerendo a modernização do setor e a substituição de milhares de trabalhadores rurais pela maquinaria.

Por outro lado, estas mudanças têm causado a reorganização de várias regiões produtoras e ameaçado sua economia, como em Piracicaba (S.P.), área fortemente ligada à cana, onde grande parte das terras foi considerada inapta à mecanização e tende a ser descaracterizada como região canavieira. Os atores sociais relacionados (produtores, trabalhadores rurais, indústria sucroalcooleira, órgãos ligados ao meio ambiente, etc) procuram alternativas, desde que a cana-de-açúcar oferece muitas possibilidades de exploração, gerando trabalho e renda.

Assim, tais alterações acarretam conseqüências não só em termos socio ambientais ou econômicos, mas também tecnologicamente, desde que com a não queimada do canavial se observará um aumento de material vegetal estranho ao colmo no processamento. Alguns autores atribuem à inclusão deste material mudanças na cor do caldo, sendo detectada inclusive a presença de compostos coloridos no açúcar branco, provenientes principalmente da moagem das ponteiros. Deste modo, a incorporação desta impureza vegetal tem sido objeto de estudo de vários pesquisadores, em que se procura caracterizá-lo e dimensionar sua influência no pagamento da cana, perdas no processamento, e desvalorização do açúcar produzido devido a impurezas, entre outros.

O capítulo I contextualiza a cana-de-açúcar, sua importância e problemas envolvidos no processamento, principalmente para produção de açúcar, além de apresentar uma revisão abrangente sobre os pigmentos da cana, sua influência na cor e os trabalhos relacionados principalmente a compostos fenólicos.

No capítulo II, são descritos os testes preliminares sobre o tipo de pigmento envolvido no desenvolvimento de cor através de variações no pH. Realizou-se também a caracterização das partes da cana (colmo, bainha, palmito e folhagens), e a investigação sobre a influência de compostos fenólicos oriundos do material vegetal estranho ao colmo na cor do caldo de cana crua e sua extensão no processamento (da moagem ao caldo clarificado).

No capítulo III, é realizada a identificação de compostos coloridos ou precursores de cor (ácido fenólicos e flavonóides) da cana-de-açúcar, além da análise parcial destes em folha, bainha e palmito, através de métodos espectrométricos e cromatográficos.

O capítulo IV trata da discussão sobre a queimada e a crise canavieira em geral, com as consequências sociais, ambientais e econômicas, além de uma breve revisão sobre as alternativas existentes e perspectivas para o setor, contribuindo para tal discussão através de dados da literatura e opinião de vários autores.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1. AS PARTES DA PLANTA

A planta da cana-de-açúcar (*Saccharum*) compõe-se de parte subterrânea, rizomas e raízes, e de parte aérea constituída por colmo, folhas e inflorescência, com a proporção das diversas partes diferindo segundo a variedade, idade e condições de cultivo. Do ponto de vista industrial, o colmo é considerado a parte mais importante da cana por concentrar a sacarose (COLEMAN, 1963), enquanto o palmito, porção do colmo situado acima do último internódio descoberto, além de não contribuir em açúcar, tem a sua incorporação ao processamento relacionada a alterações no caldo, e portanto, foco de investigações na área de produção e de qualidade.

De acordo com BIRKETT (1965), o caldo extraído do palmito possui pureza pobre, baixo teor de sacarose e alto teor de compostos não açúcares. Entretanto, segundo cálculos do autor para a taxa de retorno financeiro das diferentes amostragens de cana, aquela com ponteira e sem matérias estranhas (impurezas) obteve índice 116,9 enquanto a cana limpa, livre de ponteira e impurezas obteve 109,9 (comparativamente ao índice 100 atribuído à cana total, com ponteira e impurezas). O referido autor conclui que a inclusão de ponteiro não implicou em custos extras uma vez que a recuperação do açúcar e melaço pode ser compensada em outras etapas da fabricação.

ZARPELON (1998) afirmou que, embora a moagem de cana não despontada em comparação com a cana despontada tenha conduzido a aumento do brix, pol e fibra, não foi observada diferença quanto à qualidade do caldo e

sua influência no açúcar fabricado, sendo de esperar influência positiva na fermentação pela presença de nutrientes na ponta da cana. Entretanto, BELODI (1988) considerou que o processamento de cana sem desponte acarretou menor eficiência geral industrial sem melhoras na performance quando os resultados econômicos foram efetivados. O citado autor concluiu que a moagem de cana sem desponte só se justificaria quando da indisponibilidade de mão-de-obra agrícola e com criteriosa colheita para evitar excesso de matéria vegetal.

A colheita manual da cana-de-açúcar sem desponte, experiência adotada em destilarias autônomas como alternativa para contornar o problema crescente da falta de mão-de-obra foi avaliada por RUAS *et al.* (1987). De acordo com os autores, a colheita sem desponte proporcionou uma diminuição dos custos agrícolas, aumento da receita industrial com aumento no rendimento de álcool esperado, com conseqüente aumento no faturamento global.

Por outro lado, a influência tecnológica desta inclusão é investigada a fim de se estimar sua extensão na qualidade e rendimento dos produtos. IVIN & DOYLE (1989) trabalhando com folhas verdes, equivalente a 6 % do peso da cana, observaram que os caldos misto e clarificado tiveram sua cor aumentada em 25,5 % e 26,5 %, respectivamente, em relação ao controle. Complementarmente, BARRETO (1991) encontrou que a adição de 5 % de “trash” de folhas secas e de folhas verdes provocou ligeira queda na pureza do caldo de 78,54 % para 77,58 % e 76,33 %, respectivamente.

Esta questão tem originado diferentes observações entre pesquisadores, como ZARPELON (1988), o qual apesar de não notar diferença quanto à qualidade do caldo ou influência no açúcar fabricado, salienta que é conhecido que ponta e folhas incorporam ao caldo maior quantidade de cor.

## 2. A QUEIMA DA CANA

A história da queima prévia da palha da cana-de-açúcar iniciou-se há longa data, uma vez que, pelo corte ser manual, tal prática facilitava o corte, mantendo-se até a atualidade, em razão agora do elevado aumento da produção e escassez de mão-de-obra para colher cana com palha (MAGRO, 1998).

BOHM (1998) relacionou os possíveis problemas causados pela prática da queima de cana, entre elas queimaduras, asfixia e acidentes de estrada por falta de visão. Entretanto, questionou o referido autor se tais patologias ou outras mais sérias poderiam advir tão somente da queimada da cana, bem como a magnitude do problema além do pequeno número de investigações científicas que comprovem os fatos.

ZAMPERLINI (citado por BOHM, 1998) verificou a presença de hidrocarbonetos alifáticos, ésteres de ácidos graxos, tiofenos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostras de fuligem coletadas durante as queimadas. Também, SILVA & FROES (1998), no estudo da composição química da fuligem sedimentável, coletada diretamente nos canaviais após a queima, caracterizaram qualitativamente cerca de quarenta hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), incluindo alguns considerados contaminantes ambientais prioritários pela *Environmental Protection Agency* (US EPA) como pireno e benzo(a)pireno entre outros. Segundo estes autores, os HPAs apresentam propriedades carcinogênicas embora o mecanismo pelo qual estes compostos induzam ao câncer e mutação não é totalmente esclarecido.

Assim, por questões ambientais e de carência de mão-de-obra, a indústria sucroalcooleira teve que iniciar há alguns anos a colheita mecanizada. FURLANI NETO, RIPOLI & VILLA NOVA (1996) relataram que, embora o Brasil seja

atualmente o maior produtor mundial de açúcar, onde em  $4,2 \times 10^6$  hectares foram produzidas  $240 \times 10^6$  toneladas de matéria prima, rendendo  $11,4 \times 10^6$  toneladas de açúcar e  $12,6 \times 10^6$  litros de álcool, a colheita mecanizada é prática crescente, mas sem atingir os níveis importantes em termos de área quando comparada a outros países onde a queima ainda é exercida, apesar dos problemas ambientais e das perdas de sacarose promovidas pela exudação dos colmos.

Diversas iniciativas industriais de uso de colhedoras mecânicas tem sido estudadas a fim de avaliar a influência qualitativa e quantitativa da colheita da cana crua, nos diversos processos a que é submetido o caldo e resíduos da cana. FURLANI NETO, RIPOLI & VILLA NOVA (1996), comparando o desempenho operacional de colhedoras em canaviais com e sem queima prévia, encontraram que o sistema de colheita mecânica de cana crua é plenamente viável, apresentando melhoria na qualidade tecnológica, diminuição nas impurezas minerais, conservação dos resíduos celulósicos pós-colheita sobre o solo, embora com aumento dos índices de impurezas vegetais contidas nas cargas em relação àqueles dos canaviais previamente queimados.

A viabilidade da colheita de cana crua devida ao desenvolvimento atual de colhedoras que não mais necessitam da despalha a fogo foi discutida por MAGRO (1998). Segundo o autor, o sistema exige procedimentos diferenciados daqueles praticados no processo de cana queimada, principalmente em relação à conservação do solo e ao pisoteio sobre touceiras. MAGRO (1998) cita também o aumento da produtividade agrícola, redução nas despesas com herbicidas, viabilidade da existência de canaviais ao lado de habitações, cidades, matas, rodovias, mananciais de água, nascentes e promoção do equilíbrio ecológico ambiental, como algumas das vantagens do sistema de cana crua. O autor aponta o desemprego e a redução do rendimento das colhedoras em aproximadamente 20% comparando-se à cana queimada colhida mecanicamente,

como desvantagens do sistema.

### 3. FLUXOGRAMA GERAL DA FABRICAÇÃO DE AÇÚCAR CRISTAL BRANCO

No Brasil, a fabricação de açúcar cristal branco a partir da cana de açúcar envolve a extração do caldo da cana por moagem, purificação por clarificação, evaporação e cristalização conforme fluxograma esquematizado na FIGURA 1 (COPERSUCAR)

Após a moagem e embebição do bagaço com água para maior extração de caldo remanescente, possibilitando extração efetiva da sacarose, obtém-se o chamado caldo misto, apresentando de 14 a 16° Brix, de cor amarela pardacenta para esverdeada, cuja opacidade característica é devida a colóides, proteínas, pentosanas, pectina e compostos inorgânicos (LEME JR & BORGES, 1965). A Tabela 1 apresenta os principais constituintes químicos e composição média da cana de açúcar.

A etapa seguinte corresponde à purificação do caldo executada por peneiramento inicial e clarificação. A clarificação é uma das fases essenciais durante a manufatura do açúcar, desde que o caldo de cana é constituído por açúcares e não-açúcares. Na prática, a remoção de 100 % dos não-açúcares não é possível, mas para alcançar um ganho efetivo, o processo de clarificação envolve um tratamento químico e térmico do caldo/xarope (KUMAR *et al.*, 1992). Ampla revisão de literatura sobre os diversos métodos de clarificação tem sido realizada (KUMAR *et al.*, 1992; PULZATTO, 1995). Os métodos convencionais de clarificação envolvem carbonatação ou sulfitação do caldo, mas o xarope obtido apresenta altos níveis de corantes, turbidez, aminoácidos, açúcares redutores, etc.

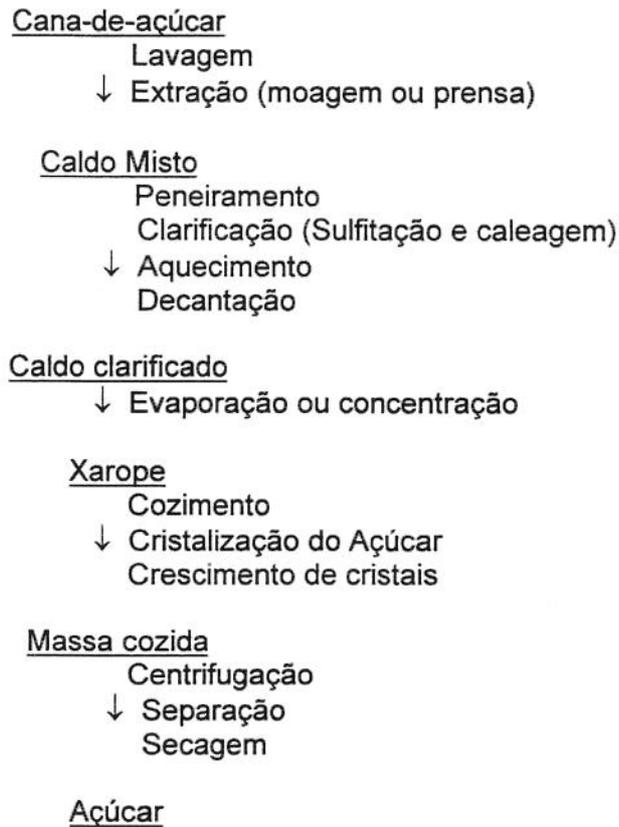


FIGURA 1. Fluxograma do processo de fabricação de açúcar cristal branco

PULZATTO (1995) discute a possibilidade de retirada dos vários constituintes do caldo pela clarificação por método químico, destacando o papel do fósforo e do teor de  $P_2O_5$  no caldo original e daquele adicionado para aumento da eficiência da clarificação. Para este autor, a complementação com fósforo de modo a atingir 325 a 485 mg  $P_2O_5$  por litro de caldo misto implicou em melhoria da clarificabilidade, enquanto a adição de enxofre auxilia a sedimentação, sendo dependente da quantidade adequada de fósforo, com nível ótimo encontrado de 52 a 104 mg/ $SO_2$  por litro de caldo misto.

Tabela 1: Composição do colmo e caldo de cana-de-açúcar

Componentes		Referência	
<b>Colmos</b>			
% Cana	Água	<i>Ref. 1</i> 73-76	<i>Ref. 2</i> 65-75
	Sólidos	24-27	12-23
	Sólidos solúveis	10-16	11-18
	Fibras (secas)	11-16	8-14
<b>Caldo</b>			
% Sólidos Solúveis	Sacarose	<i>Ref. 3</i> 70,0-91,0	<i>Ref. 4</i> 78,0-88,0
	Glicose	2,0-4,0	2,0-4,0
	Frutose	2,0-4,0	2,0-4,0
	Oligossacarídeo	---	0,06-0,6
	Polissacarídeo	0,3-0,6	0,2-0,8
	Amido	0,001-0,05	---
	Sais inorgânicos	---	1,5-4,5
	Ácidos inorgânicos	1,5-4,5	---
	Ácidos orgânicos	1,0-3,0	---
	Proteínas	0,5-0,6	---
	Aminoácidos	---	0,5-2,5
	Ceras	0,05-0,15	0,05-0,15
	Corantes	3,0-5,0	0,1

Ref. 1. CLARKE (1985)

Ref. 2. COPERSUCAR (citado por PULZATTO, 1995)

Ref. 3. MEADE (1967)

Ref. 4. LARRAHONDO (1997)

#### 4. COR COMO INDICADOR DA QUALIDADE DO AÇÚCAR

A cor do caldo clarificado, xarope e de outros materiais influem na qualidade do açúcar. Uma vez que o açúcar "branco" é o produto final do processo, a obtenção de um produto com pouca cor deve ser o objetivo principal (CTC, 1997). Sendo a cor o maior determinante da qualidade do açúcar, o conhecimento dos compostos responsáveis pela cor faz-se necessário como um

primeiro passo na melhoria de sua qualidade. 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 cor (CLARKE & ROBERTS, 1975).

Tem havido considerável desenvolvimento na investigação de corantes do açúcar, sua composição e natureza química, bem como de seus mecanismos (SMITH & GREGORY, 1971; FARBER & CARPENTER, 1971; CARPENTER, ROBERTS & CLARKE, 1974; SMITH, 1976; PATON & SMITH, 1983; SHORE *et al.*, 1984; CLARKE *et al.*, 1985). A cor no caldo de cana e no açúcar é oriunda de diversas fontes, conforme apresentado na TABELA 2 (CLARKE & LEGENDRE, 1996).

TABELA 2. Tipos de corantes no caldo e açúcar e suas fontes  
(CLARKE & LEGENDRE, 1996)

1. Da planta :	Flavonóides, compostos fenólicos (alguns coloridos, outros precursores); antocianinas, pigmentos vermelhos no caldo, removidas na clarificação
2. Caldo e fábrica:	Melanoidinas, produtos de reação de açúcares redutores e aminas; podem polimerizar e imprimir aroma
3. Fábrica:	Caramelos e melaninas. Derivado do calor, compostos escuros; podem ser de peso molecular muito elevado; dificuldade em removê-los
4. Refinaria:	Produtos de degradação alcalina da frutose. Podem formar polímeros escuros de médio a alto peso molecular

GILLET (citado por PULZATTO, 1995) agrupou os compostos coloridos presentes no caldo de cana e na fabricação do açúcar, de acordo com três classes:

- a) Não-açúcares coloridos, existentes originalmente na cana, sendo estes clorofilas, xantofilas, carotenos e antocianinas.
- b) Não-açúcares da cana que podem desenvolver cor, aqui situando os compostos polifenólicos e compostos amínicos (aminoácidos e amidas)
- c) Não-açúcares coloridos obtidos da decomposição de açúcar, formados através dos mecanismos de caramelização, decomposição de açúcares e da reação de Maillard.

No primeiro grupo, o referido autor ressalta a ação de separação da clorofila pela clarificação, uma vez que a mesma encontra-se em suspensão. As xantofilas e os carotenos, tal como a clorofila são insolúveis em água, tendo pouca importância, embora ROBERTS (1980) tenha observado alguns compostos do tipo clorofila em açúcares.

Já as antocianinas são solúveis em água e em pH neutro adquirem cor verde escura, mas não precipitam, exceto em solução fortemente alcalina. A sulfitação descolore principalmente as antocianinas, com ação temporária. Cabe ressaltar que há variedades que praticamente não apresentam antocianinas, e naquelas em que ocorre o pigmento, este se encontra-se principalmente nos pontos de crescimento da cana.

De acordo com RIFFER (1998), as reações ocorridas durante processamento podem representar apenas pequena perda de sacarose, mas implicam em aumento de cor. Nas etapas de evaporação e cristalização, MUNDAY *et al.* (citados por PULZATTO, 1995) observaram significativa formação de cor durante o cozimento de massas de menor pureza e um aumento da cor com o tempo.

As reações típicas são aquelas provenientes da decomposição do açúcar pela ação combinada do calor e do pH do meio, originando compostos de cor escura, polimerizados. Durante o processamento, a sacarose está sujeita a reações de degradação, catalisadas por ácido ou base, com a formação dos chamados caramelos (SHORE *et al.*, 1984). Sob condições ácidas a inversão da sacarose em glucose e frutose é promovida, seguida por uma série de reações de desidratação, com a formação de hidroximetil furfural, precursor de compostos coloridos (SHALLEMBERGER & BIRCH, 1975; RIFFER, 1988).

O segundo tipo de corante formado no processamento são as melanoidinas, produtos da reação de Maillard. As melanoidinas são polímeros insaturados amorfos, de coloração marrom escura, contendo sempre nitrogênio na sua composição. A reação abrange as reações de aldeído, cetonas e açúcares redutores de aminas, aminoácidos, peptídeos e proteínas, através de três estágios:

- a) reações iniciais, através do processo de condensação simples entre o grupo carbonila do carboidrato redutor e o grupo amino livre do aminoácido ou proteína, com conversão de uma aldose em uma cetamina, ou produto de rearranjo de Amadori.
- b) reações avançadas, onde o produto de rearranjo de Amadori pode sofrer enolização e eliminação do grupo amino, produzindo hidroximetil furfural, através de enolização nos carbonos 1 e 2 ou produzindo redutonas e compostos menores se através da enolização nos carbonos 2 e 3.

Os produtos finais em ambas as reações, juntamente com as aminas, levam à formação de melanoidinas.

C) reações finais, através da degradação de Strecker com formação de compostos heterocíclonitrogenados tais como pirazinas, piróis e piridinas, responsáveis pelos aromas de torrado e assado (ESKIN *et al.* 1971; SHALLENBERGER & BIRCH, 1975; PAULSEN & PFLUGHAUPT, 1980; NURSTEN, 1980; MAURON, 1981).

Como resposta ao estresse (seca, irrigação, fertilizantes, etc) tem sido observado um aumento nos níveis de aminoácidos na cana-de-açúcar com aumento da velocidade das reações de Maillard com conseqüente formação de cor no açúcar (SMITH & HALL, 1971; LIONETT, 1986).

Segundo CARPENTER, ROBERTS & CLARKE (1975), as melanoidinas, mesmo sendo indubitavelmente muito escuras, devem ser consideradas na medida exata, já que para o refinador os corantes mais importantes não são necessariamente os mais altamente coloridos, mas aqueles mais difíceis de serem removidos e assim, aqueles mais freqüentemente encontrados no açúcar refinado. Mas cor não é o único fator presente na pequena fração dos constituintes menores no açúcar. De acordo com os referidos autores, existem compostos estruturalmente semelhantes aos corantes, mas que não são coloridos, chamados, então, precursores ou que podem desenvolver cor.

A característica de sensibilidade a elevados valores de pH tem sido amplamente usada para estimar a contribuição de diferentes classes de compostos na cor do caldo ou do açúcar. O termo valor indicador (V.I.) é o termo aplicado para a razão da cor (absorvância medida a 420 nm) a pH = 9,00 e aquela a pH = 4,00. Na Tabela 3, é mostrado que o valor indicador dos compostos fenólicos e flavonóides é significativamente maior que os dos corantes melanoidinas e caramelos, compostos que não apresentam aumento na cor com

aumento do pH. Os compostos oriundos da planta possuem, portanto, os maiores efeitos na cor conforme o pH é aumentado (CLARKE *et al.*, 1985).

**Tabela 3.** Faixa de Valores Indicadores (VI) para os corantes do açúcar

Tipo de corante	VI
Melanoidina	1,0-2,0
Caramelo	1,0-1,5
Degradação alcalina da frutose	1,5-3,2
Fenólicos e Flavonóides	5,0-14

Os compostos fenólicos e flavonóides são considerados como aqueles que mais afetam a cor do caldo de cana, tendo sido reportados serem responsáveis por 60-75% da cor no açúcar (SMITH, 1976; CLARKE *et al.*, 1984).

A concentração destes compostos na planta está relacionada à existência de fungos, bactérias e insetos (CRUIKSHANK & PERKIN, 1984; FRIEND, 1979). Em adição, injúria mecânica e química e doenças virais e bacterianas induzem à produção de cor vermelha no tecido possivelmente como resposta ao estresse na cana-de-açúcar (Hokama, citado por GODSHALL & LEGENDRE, 1988).

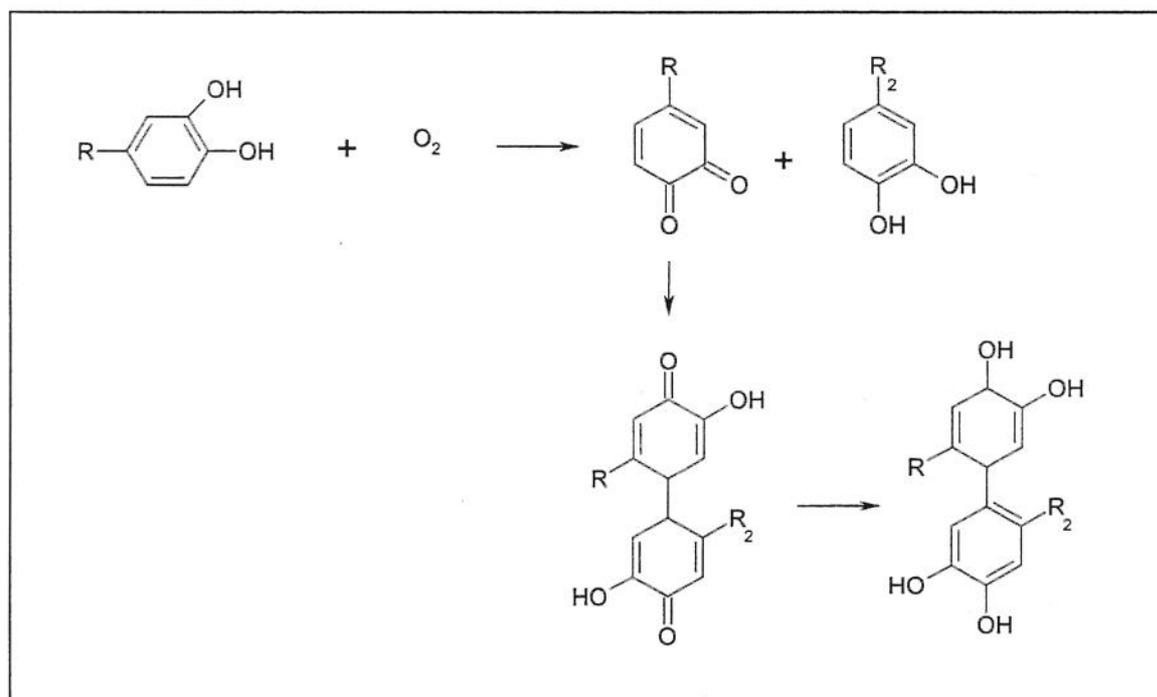
Em alguns casos, a função dos flavonóides pode estar bem relacionada ao metabolismo principal nas plantas. Alguns flavonóides podem ter um efeito indireto no crescimento da planta, enquanto outros podem proteger os constituintes celulares mais vulneráveis das radiações UV danosas (CHAPPELL & HALLBROCK, 1984). Experimentos *in vivo* demonstraram que a ação dos flavonóides, pelargonidina e kaempferol, presentes na cana, obedecem mecanismos protetores diferenciados. Do primeiro flavonóide, o mecanismo protetor parece ser resultado de sua forte ação supressora de radicais livres,

enquanto o segundo pode ser considerado um bom anteparo contra radiação UV (MUNICI *et al.*, citados por ROBARDS & ANTOLOVICH, 1997).

Os flavonóides são ainda potentes antioxidantes, supressores de radicais livres e quelantes de metais (BORS *et al.*, 1990), inibem peroxidações lipídicas (COOK & SAMMAN, 1996) e exibem várias atividades anti-inflamatórias, anti-alérgicas, anti-cancerígenas e anti-hipertensiva (MIDDLETON, 1996). Os flavonóides podem fornecer proteção às membranas contra os danos oxidativos implicados diretamente ou indiretamente via danos ao DNA na neurodegeneração, envelhecimento e câncer (WATTENBERG, 1992).

Devido as suas características químicas, os compostos fenólicos sofrem também reações de escurecimento por via enzimática. A reação de cor catalisada por enzima resulta da ação de o-difenol-O<sub>2</sub> oxiredutase sobre os fenólicos, particularmente ácido clorogênico. A o-diquinona resultante dessa oxidação é quimicamente reduzida a um o-difenol secundário, e a quinona secundária assim formada, polimeriza para formar cor, como exemplificado na Figura 2. Compostos poliméricos coloridos podem também ser formados a partir da quinona clorogênica após reação com aminoácidos (GROSS & COOMBS, 1976).

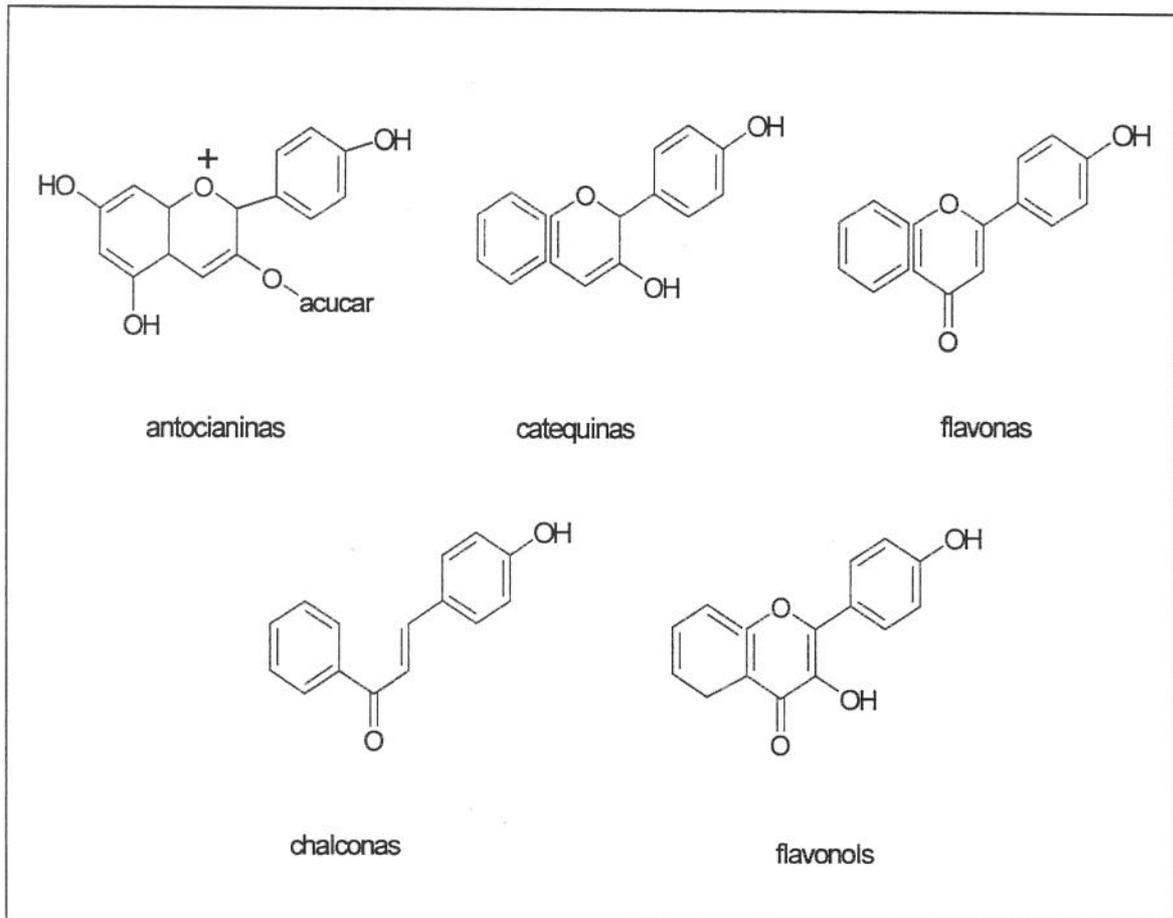
Também foi demonstrado que flavonóides do tipo luteolina poderiam contribuir na formação de cor através de escurecimento enzimático (SMITH, 1996), além do ácido clorogênico e fenólicos neutros (PATON & DUONG, 1992). Deste modo, PATON *et al.* (1992) demonstraram estatisticamente que a cor dos extratos de cana é altamente relacionada com a concentração de flavonóides na cana.



**Figura 2:** Geração de polímeros o-difenólicos seguindo a oxidação de o-difenólicos mais simples para o-diquinonas

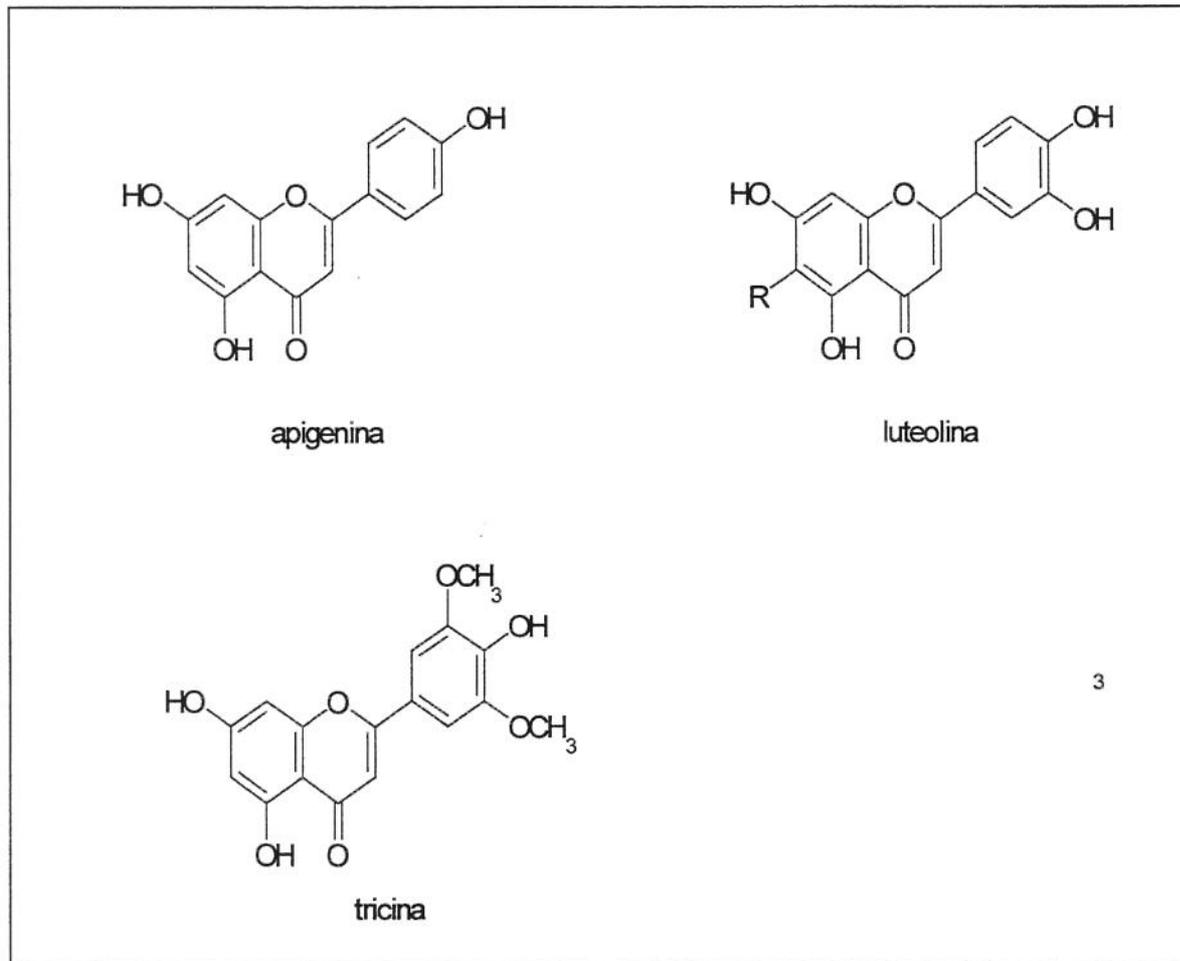
Cinco classes de flavonóides: antocianinas, catequinas, chalconas, flavonols e flavonas - tem sido encontradas na cana-de-açúcar e seus produtos. Todas as classes possuem em comum o esqueleto carbônico C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> (em dois anéis benzênicos A e B) sendo distinguido pelo estado de oxidação diferenciado no C<sub>3</sub>, como ilustrado na Figura 3 (HARBORNE *et al.*, 1975).

As antocianinas estão presentes apenas nas variedades de cana altamente coloridas na casca do colmo, tendo sido observadas altas concentrações destes compostos também no ponto de crescimento da planta. entretanto, as antocianinas não são detectadas no processo após o passo de clarificação do caldo (SMITH & HALL, 1971).



**Figura 3:** Classes de Flavonóides presentes na cana-de-açúcar

Mais de vinte derivados das flavonas da apigenina, luteolina e tricina foram identificadas no gênero *Saccharum* e em produtos de açúcar, através de técnicas de espectroscopia no UV, cromatografia líquida, RMN e espectroscopia de massa (WILLIANS *et al.*, 1974; MADRY *et al.*, 1984), cujas estruturas estão representadas na Figura 4 (SMITH & PATON, 1985).



**Figura 4:** Estruturas básicas de flavonas encontradas cana-de-açúcar

## 5. Análise de compostos fenólicos e flavonóides em cana-de-açúcar e seus produtos

Diversas pesquisas na área de análise de compostos fenólicos tem mostrado a enorme complexidade da mistura de compostos que compõem os corantes presentes na cana-de-açúcar. FARBER & CARPENTER (1972), empregando extração com acetato de etila e análise por eletroforese de alta voltagem, obtiveram a separação de vinte e um compostos, dentre os quais, sete derivados de ácidos benzóicos, seis derivados de ácidos cinâmicos, três derivados de cumarinas e três flavonóis, cujas identidades estão apresentadas na Tabela 4.

PATON (1978) empregou cromatografia em camada delgada em placas de celulose para a identificação de ácidos fenólicos presentes em folhas de cana-de-açúcar, caldo de cana, açúcar bruto, xarope fino descolorido através de resina de troca iônica, açúcar branco e açúcar escuro (produto cristalizado de uma mistura de xarope de baixo grau e as lavagens do açúcar bruto). As placas foram desenvolvidas em duas dimensões com os dois diferentes sistemas de solventes:

- (1) benzeno : ácido acético: água (6:7:3, v/v) e formiato de sódio: ácido fórmico: água (10: 1: 200, v/v)
- (2) isopropanol: *n*-butanol: *tert*-butanol: amônia: água (PBBAW, 4: 2: 2: 1: 2, v/v) e anisol: ácido acético: água (70:29:1, v/v).

O referido autor identificou treze ácidos fenólicos (apresentados na Tabela 4), além do 3,4-dihidroxibenzaldeído no açúcar escuro.

Análises por cromatografia em papel, cromatografia em camada delgada e em coluna aberta e cromatografia gasosa tem sido descritas na literatura para separação de compostos fenólicos em plantas. Entretanto, a análise quantitativa de rotina exige métodos mais satisfatórios. A introdução da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) tem tornado, em muitos casos, a análise desses compostos mais rápida e precisa e com grande seletividade em relação aos métodos clássicos.

CURTIN & PATON (1980) empregaram CLAE para separação de ácidos fenólicos extraídos de caldo de cana, açúcar bruto e açúcar refinado. Os ácidos foram eficientemente separados em coluna de fase reversa  $\mu$ -Bondapak ácido acético 5% como fase móvel, em corrida de 60 minutos.

O papel de ambos ácido clorogênico e flavonóides no escurecimento enzimático de caldo de cana foi investigado por PATON & DUONG (1992),

empregando CLAE para mensurar as concentrações de fenólicos nos caldos escurecidos pela enzima PPO.

Os referidos autores utilizaram eluição gradiente com fase móvel metanol: ácido acético: água, cuja proporção inicial foi respectivamente A = 5: 2,5: 92,5 e B = 92,5: 2,5: 5, com detecção a 313 nm, e encontraram picos adicionais no cromatograma, o que indicava a formação de cor devido à reações oxidativas além da reação enzimática. Nesta última, a formação de cor foi associada com uma diminuição na concentração de ácido clorogênico, fenólicos neutros e flavonóides com grupos o-difenol.

LARRAHONDO *et al.* (1996) promoveram a separação e identificação dos constituintes do açúcar bruto empregando cromatografia gasosa (CG) acoplada à espectrometria de massa (MS). A análise por CG-MS indicou a presença de diversos ácidos fenólicos no açúcar bruto, os quais estavam presentes na cana-de-açúcar, como ácido ferúlico, siríngico e derivados do ácido cinâmico (ácido p-hidroxi-hidrocinâmico e ácido p-hidroxicinâmico), além de derivados de ácidos benzóicos.

Tabela 4: Compostos fenólicos e flavonóides em cana-de-açúcar e seus produtos, identificados por diversos autores

Compostos fenólicos e flavonóides	FARBER & CARPENTER(1972)	PATON (1978)	CURTIN & PATON(1980)	PATON (1992)
<i>Derivados do ácido benzóico</i>				
ácido gentísico	-	+	-	-
ácido p-hidroxibenzóico	+	-	+	-
ácido m-hidroxibenzóico	-	+	-	-
ácido 3,4dihidroxib.(protocatecuico)	-	+	-	-
ácido vanílico	+	+	+	-
ácido siríngico	+	+	+	-
ácido salicílico	-	+	+	-
3,4-dihidroxibenzaldeído	+	-	+	-
p-hidroxibenzaldeído	+	-	-	-
2,3 ácido dihidroxibenzóico	-	+	-	-
vanilina	+	-	-	-
<i>Derivados do ácido cinâmico</i>				
ácido o-cumárico	-	-	+	-
ácido p-cumárico	+	+	+	-
ácido cafeico	+	+	+	-
ácido ferúlico	+	+	+	-
ácido sinápico	+	+	+	-
ácido clorogênico	+	-	+	-
éster de ácido ferúlico	-	-	-	+
<i>Derivados do cumarina</i>				
cumarina	+	-	-	-
umbeliferona	+	-	-	-
esculina	+	-	-	-
<i>Flavonas</i>				
apigenina	-	-	-	+
luteolina	-	-	-	+
tricina	-	-	-	+
<i>Flavonóis</i>				
Quercetina	+	-	-	-
Rutina	+	-	-	-
Kaempferol	+	-	-	-
<i>Outros Derivados</i>				
ácido quínico 3'-cafeoil	-	-	-	+
ácido quínico 3'-p-cumaroil	-	-	-	+
ácido quínico 4'-p-cumaroil	-	-	-	+
coniferina	+	-	-	-
sinapoil glicose	-	-	-	+
p-cumaroil glicose	-	-	-	+

(-) = presente (+) = ausente

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARRETO, L. Efecto de varias porcentajes y tipos de “trash” em rendimento de azucar. **International Sugar Journal**, v. 93, n. 1113, p. 191-194, 1991.
- BELODI, C.O. Processamento de cana sem desponte – Experiência da Açucareira Quatá. **STAB**, v. 6, n. 4/5, p. 41-48, 1988.
- BOVI, R. Avaliação do efeito de diferentes fontes de impurezas fibrosas da cana-de-açúcar sobre as características tecnológicas do caldo. Campinas, 1997. 81 p. Dissertação (Doutor em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- BOHM, G.M. Queima de cana-de-açúcar e saúde humana. **STAB**, v. 16, n. 4, p. 40-41, 1998.
- BORS, W.; HELLER, W.; MICHEL, C. & SARAN, M. Flavonoids as antioxidants: Determination of radical-scavenging efficiencies. *Methods of Enzymology*, v. 186, p. 343-355, 1990.
- 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.
- CHAPPELL, J. & HALLBROCK, K. *Nature*, n. 311, p. 76-80, 1984.
- CLARKE, M.A. The future of raw sugar quality. **Sugar y Azucar**, v. 80, n. 32-50, 1985.

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, **Proceedings**. Martinez, 1985, p. 53-88.

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.

CLARKE, M.A. & ROBERTS, E.J. Colorant formation under refining conditions. TECHNICAL SESSION OF CANE SUGAR REFINERY RESEARCH, p. 106-115, 1975.

COLEMAN, R.E. Effect of trash and topping on quality of harvested sugar cana. American Society of Sugar Cane Technologist, v. 713, p. 12-23, 1963.

COOK, N.C. & SAMMAN, S. Flavonoids – chemistry, metabolism, cardioprotective effects and dietary sources. **Journal of Nutrition Biochemistry**, v. 7, n. 2, p. 66-70, 1996.

COPERSUCAR. Centro de Tecnologia de Cana (CTC). Manual de controle químico da fabricação de açúcar, p. 1-36, 1999.

CRUIKSHANK, M. & PERKIN, L. Biochemistry of phenolic compounds, Ed. Harborne, Academic Press, London, p. 511-544, 1964.

CURTIN, J.H. & PATON, N.H. The quantitative analysis of phenolic acids from sugar liquors by High Performance Liquid Chromatography. INTERNATIONAL SOCIETY OF SUGAR CANE TECHNOLOGIST CONGRESS, 17., Manila, 1979. **Proceedings**. Manila, 1980, p.1-9.

- ESKIN, N.A.M.; HENDENSEN, H.M. & TOWNSEND, R.J. *In: Biochemistry of foods*, Academic Press, London, cap. 3, p. 69-108, 1971.
- 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.
- FRIEND, G. Biochemistry of plant phenolic. *In: Recent advances in Phytochemistry*, vol. 12, Swain, Harbone e Van Sumere (Eds) Plenum Press, New York, p. 557-588, 1979.
- FURLANI NETO, V.L.; RIPOLI, T.C. & VILLANOVA, N.A. Colheita mecânica: perdas de matéria-prima em canaviais com e sem queima. **STAB**, v. 14, n. 6, p. 19-24, 1996.
- GODSHALL, M.A. & LEGENDRE, B.L. Phenolic content of maturing sugar cane. **International Sugar Journal**, v. 90, n. 1069, p. 16-19, 1988.
- GROSS, D. & COOMBS, J. Enzymic colour formation in beet and cane juices. **International Sugar Journal**, n. 78, p. 69-71, 1976.
- HARBONE, J.B.; MABRY, T.J. & MABRY, H. *The flavonoids*. Chapman & Hall, London, 1975.
- IVIN, P.C. & DOYLE, C.D. Some measurements of the effect of tops and trash on cane quality. AUSTRALIAN SOCIETY OF SUGAR CANE TECHNOLOGIST CONGRESS, 11, Sidney, 1988, **Proceedings**. Sidney, v. 11, 1989, p. 1-7.

- KUMAR, R.; NATEH, S.; JAGADISH, K. & SANYAL, P. Various techniques of syrop clarification in sugar industry. **Taiwan Sugar**, v. 39, n. 1, 1992.
- LARRAHONDO, J.E.; GIRALDO, J.J.; GODSHALL, M.A. & CLARKE, M.A. Separation and GC-MS identification of colombian raw sugar constituents. INTERNATIONAL SOCIETY OF SUGAR CANE TECHNOLOGISTS CONGRESS, 22., Cartagena, 1996, **Proceedings**. Cali: Tecnicaña, 1997, p. 280-282.
- LEME JR., J. & BORGES, J.M. Açúcar de cana, Imprensa Universitária, Viçosa, p. 114-115, 1965.
- LIONNET, G.R.E. An analytical approach for determination of colour and other impurities in cane. THE SOUTH AFRICAN SUGAR TECHNOLOGIST'S ASSOCIATION, 60., 1986, Durban, **Proceedings**. Durban, 1986, p. 62-65.
- MABRY, T.J.; LIU, Y.L.; PEARCE, J.; DELLAMONICA, G.; CHOPIN, J. MARKHAN, K.R.; PATON, N.H. & SMITH, P. New flavonoids from sugarcane. **Journal Natural Products**, v. 47, n. 1, p. 127-130, 1984.
- MAGRO, J.A. Sistema cana crua: perspectivas de viabilidade. **STAB**, v. 16, n. 4, p. 31-31, 1998.
- MAURON, J. The Maillard reaction in food. A critical review from the nutritional standpoint. *In*: Progress in food and Nutrition science. Eriksson Ed., Pergamon Press, England, v. 5, n. 1-6, p. 1-5, 1981.
- MEADE, G.P. Manual del azucar de caña, Montaner y Simon S.A., Barcelona, 1967.

- MIDDLETON JR., E. *In: ImmunoPharmaceuticals*, Kimbal, E.S. (Ed.), CRC Press, Boca Raton, F. L., 1996.
- NURSTEN, H.E. Polyhydroxiflavonols as antioxidant for edible oils. **Food Chemistry**, v. 6, p. 263-277, 1980.
- 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.
- 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.
- PATON, N. H.; DUONG, M.; BARTLETT, M. Sugar cane phenolics and first expressed juice colour. Part IV. Statistical relationships between concentration of chlorogenic acid and flavonoids in cane, colour of cane extracts and colour of first expressed juice. **International Sugar Journal**, v. 94, n. 1125, p. 205-210, 1992.
- PATON, N. H.; SMITH, P. An HPLC study of the changes in colorant composition following factory decolorisation of raw liquors with bone char, resin and granular carbon. **Agricultural Research Series**, p. 1-21, 1983.
- PAULSEN, H.; PFLUGHAUPT, K.W. Glycosylaminas. *In: The Carbohydrates, Chemistry and Biochemistry*, Pigman, W. & Norton, D. (Eds) Academic Press, New York, v. 113, p. 899-914, 1980.

- PULZATTO, M.E. **Ação do fósforo e enxofre na clarificação por sulfo-defecação do caldo de cana - de - açúcar.** Campinas, 1995. 108 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- 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.*
- ROBARDS, K.; ANTOLOVICH, M. Analytical chemistry of fruit bioflavonoids. **Analyst**, v. 122, p. 11R-34R, 1997.
- ROBERTS, E.J. Estimation of the soluble polysaccharides in sugar. Technical Session Cane Sugar Research, p. 130-133, 1980.
- RUAS, D.G.G.; PARAZZI, F.; MARGARIDO, L.A.C.; BERGNER, H.C.; TOLEDO, J.C. Colheita sem desponte da cana - de - açúcar - uma experiência. Congresso Nacional da STAB, 4., Olinda, 1986, **Anais**. Piracicaba: STAB, 1987, p. 177-181.
- SHALLENBERGER, R.S. ; BIRCH, G.G. Sugar Chemistry, AV1 Publishing Co., Inc., Westport Conn., p. 60-159, 1975.
- SHORE, M.; BROUGHTON, N.W.; DUTTON, J.V.; SISSONS, A. Factors affecting white sugar colour. **Sugar Technology Reviews**, v. 12, p. 1-99, 1984.
- SILVA, M.R.S. & FROES, N.D.T.C. As cinzas de cana promovem câncer? **STAB**, v. 16, n. 4, p. 42, 1998.

SMITH, N.H. Inhibition of enzymatic browning in cane sugar processing. **International Sugar Journal**, v. 78, p. 259-263, 1976.

SMITH, P. & GREGORY, P.E. Analytical techniques for colour studies. INTERNATIONAL SOCIETY OF SUGAR CANE TECHNOLOGIST CONGRESS, 14., Louisiana, 1971, **Proceedings**. Louisiana, 1972, p.1415-1423.

SMITH, P. & HALL, P. Sugar cane anthocyanins as colour precursors and phytoalexins. INTERNATIONAL SOCIETY OF SUGAR CANE TECHNOLOGIST CONGRESS, 14., Louisiana, 1971, **Proceedings**. Louisiana, 1972, p. 1139-1146.

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

THOMPSON, L.U. Potential health benefits and problems associated with antinutrients in foods. **Food Research International**, v. 26, n. 2, p. 131-135, 1993.

WATTENBERG, L.W. Inhibition of carcinogenesis by minor dietary constituents. **Cancer Research**, v. 52, Suppl., p. 20855-20915, 1992.

WILLIAMS, C.A. HARBORNE, J.B.; SMITH, P. Taxonomic significance of leaf flavonoids in *Saccharum* and related genera. **Phytochemistry**, v. 13, n. 7, p. 1141-1149, 1974.

ZARPELON, F. Processamento industrial de cana não despontada: experiência da Usina Estér. **STAB**, v. 6, n. 6, p. 37-42, 1988.

### ***Efeito da inclusão de compostos fenólicos de folha, bainha e palmito de cana-de-açúcar na cor do caldo***

#### **RESUMO**

As mudanças na matéria-prima pela colheita de cana-de-açúcar não queimada e sem desponte vem preocupando a indústria açucareira devido à maior inclusão de material vegetal estranho ao processamento (folhagem e palmito), desde que sua moagem quando incorporado ao colmo libera compostos coloridos e precursores de cor que persistem inclusive após o refino.

Neste trabalho, realizou-se ensaios preliminares de avaliação da composição do caldo baseados em alterações na sua cor pelo pH, em que se verificou a influência de compostos coloridos sensíveis ao meio, cuja intensificação na cor foi reversível ao se variar o pH. Foi também realizada a análise química das partes da cana (colmo, bainha, folha e palmito) em termos de umidade e teor de fenólicos totais, e observado em um sistema modelo o comportamento do caldo de cana-de-açúcar crua (sem queima) com adição de extratos fenólicos do *trash*, através do desenvolvimento de cor no caldo misto e após sua clarificação.

Os resultados mostraram que a introdução de extratos fenólicos alterou a cor do caldo misto, principalmente no caso do palmito, o qual apresentou mais efeito no escurecimento de caldo do que bainha ou folha. Tal tendência foi observada também após a clarificação, sugerindo que a influência da inclusão de

compostos fenólicos provenientes de impurezas vegetais pode ser significativa na cor do açúcar.

## 1. INTRODUÇÃO

A cor é um dos indicadores de qualidade do açúcar, influenciando no valor de mercado deste produto. Assim, a presença de impurezas coloridas no açúcar branco pode desqualificá-lo, entre outros fatores, pela falta de homogeneidade e pureza dos grãos, problemas relacionados a dificuldades na cristalização. Em consequência, são alcançados rendimento e qualidade mais baixos, além do aumento dos custos de refinamento (RAMSINGH, 1988; CLARKE *et al.*, 1985).

A contribuição destes compostos na cor é marcante na moagem ou desintegração de cana-de-cana imatura, pela liberação de substâncias fenólicas presentes em maior concentração nas gemas, casca de colmos e palmito, com obtenção de um caldo mais escuro nas últimas moendas pela energia do esmagamento. Os compostos extraídos sofrem ação direta do oxigênio, ferro das moendas, auto-polimerização e enzimas produzindo pigmentos vermelhos, negros e marrons (SMITH & GREGORY, 1971; BUCHELI & ROBINSON, 1994).

Atualmente, sabe-se que aproximadamente dois terços da cor presente no açúcar são derivados de compostos fenólicos e flavonóides, e uma parte menor dos pigmentos escuros são formados por via não enzimática, isto é, produzidos durante o processamento pela caramelização e degradação de açúcares (CLARKE *et al.*, 1985).

Na etapa de clarificação ocorre a remoção de grande parte destas impurezas por precipitação e branqueamento através de delicado equilíbrio entre o ajuste químico, tempo e temperatura de aquecimento (KUMAR *et al.*, 1992). Entretanto, tem sido observado que determinadas impurezas podem ainda

persistir no refinamento, encontrando-se agregadas ou incrustadas no cristal de açúcar (SHORE *et al.* , 1984).

Deste modo, o controle do processo desde a matéria-prima é imprescindível na qualidade do açúcar branco. O efeito da inclusão de impurezas advindas do material vegetal ao processamento devido ao não desponte ou a substituição da colheita manual pela mecânica tem sido investigado por vários autores (BELODI, 1988; IVIN & DOYLE, 1989; LIONNET, 1986).

No Brasil, este assunto tem recebido maior atenção devido particularmente à proibição da queimada\*, em que o aspecto ambiental e de saúde parecem se contrapor ao tecnológico (FURLANI NETO *et al.*, 1996; RUAS *et al.*, 1987; BOVI, 1997; BOHM, 1998), desde que o processamento da cana-de-açúcar sem queima prévia poderá incorrer em um aumento de cor do açúcar pela elevação do teor de compostos fenólicos e flavonóides provenientes das folhagens e do próprio colmo (PATON, 1992 a e b; PATON *et al.*, 1992; CLARKE & LEGENDRE, 1996).

O objetivo do presente trabalho foi avaliar, através da cor e formação de lodo residual, a influência de extratos fenólicos de bainha, folha e palmito de cana-de-açúcar adicionados ao caldo em estudo simulado de colheita de cana não queimada e sem desponte.

---

\* Decreto Estadual de São Paulo, nº 42.056, publicado em 06 de agosto de 1997, dispõe sobre a proibição da queima da cana-de-açúcar como método auxiliar na colheita

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1. Material**

A cana-de-açúcar (variedade SP 71-1406) proveniente da Estação Experimental do CPQBA/Unicamp, Campinas (São Paulo), foi coletada durante os meses de novembro de 1998 e fevereiro de 1999.

A colheita de amostra no campo procedeu-se no dia anterior à realização de cada ensaio, com a coleta de dez colmos seguidos na linha de cana. De cada colmo foi separado 1,0 metro do mesmo, a partir do segundo nó da base da planta para moagem em moenda de 1 terno (Nogueira, modelo STN-30), onde foi passado duas vezes para obtenção do caldo primário.

Para o preparo de extratos das outras partes constituintes da cana-de-açúcar, as amostras foram obtidas da seguinte forma:

- Folha: foram recolhidos trinta (30) centímetros de folha com descarte dos dois primeiros centímetros seguintes à junção com a bainha (devido a acúmulo de detritos).
- Bainha: foram recolhidos trinta (30) centímetros a partir da base da bainha ligada ao colmo.
- Palmito: foram recolhidas porções de dez (10) centímetros de palmito (internódio novo, não maduro), separados a partir do ponto natural de quebra do colmo.

### **2.2. Delineamento Experimental**

#### **2.2.1. Ensaio de cor do caldo primário em diferentes pH**

Alíquotas do caldo primário foram submetidas a ajuste de pH a 4,00, 7,00 e 9,00 para medida de absorvância, além daquela obtida em pH original do caldo (5,4). A análise foi realizada em 420 nm para determinação da cor e V.I., conforme

descrito no item 2.3.3.

## 2.2.2. Ensaio de caracterização das partes constituintes da cana-de-açúcar

Foram realizadas medidas do teor de umidade e de fenólicos totais do material vegetal utilizado, isto é, caldo, folha, bainha e palmito da cana, preparados conforme descrito no item.

### 2.2.2.1. Preparo dos extratos fenólicos

Triturou-se separadamente 200 gramas de folha, 210 gramas de bainha e 290 gramas de palmito com metanol (Synth p.a.) em triturador industrial de aço inoxidável e deixados em repouso por 24 horas em geladeira para extração. O caldo primário também foi misturado ao metanol visando a inativação da polifenoxidase (80 % metanol em relação à umidade de cada amostra). Estes extratos foram filtrados em funil de Büchner, concentrados em evaporador rotatório à temperatura de 45°C e liofilizados em liofilizador Labconco, modelo Lyph-Lock18.

## 2.2.3. Ensaio de clarificação e influência da inclusão de extratos fenólicos de folha, bainha e palmito na cor do caldo

O caldo misto foi obtido pela diluição do caldo primário até 14°Brix, simulando a água de embebição. A determinação do teor de sólidos solúveis (°Brix) foi realizada em refratômetro Atago, modelo 8572.

Foram preparados quatro diferentes tratamentos com caldo de cana-de-açúcar segundo a adição de extratos fenólicos:

1. caldo misto controle
2. caldo misto com extrato de bainha

3. caldo misto com extrato de folha
4. caldo misto com extrato de palmito

Foram conduzidos dois experimentos, nos quais extratos fenólicos foram adicionados em quantidades entre 1/4 a 1/3 do teor médio de compostos fenólicos encontrado no caldo primário (350 mg catequina/kg de caldo), conforme apresentado na Tabela 1. Em seguida, procedeu-se à clarificação.

TABELA 1: Quantidade de extrato fenólico das partes da cana adicionado em cada experimento

Experimento	Quantidade de compostos fenólicos adicionada (mg catequina/kg caldo)	Quantidade de material vegetal relacionada (g)		
		bainha	folha	palmito
I	80	120,9	95,4	124,8
II	120	181,3	143,0	187,2

A clarificação foi realizada por sulfo-defecação, empregando-se ácido sulfuroso com aproximadamente 5 % de SO<sub>2</sub> (Reagen p.a.), leite de cal (Ca(OH)<sub>2</sub>) contendo 94 g de CaO/L (Vetec p.a.), e 300 ppm de fósforo/L a partir de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (Riedel p.a.), conforme recomendado por PULZATTO (1995). Os experimentos de clarificação foram conduzidos em decantador de laboratório, com caldo misto (controle) e caldo misto adicionado de extratos fenólicos, como preparados no item 2.2.2.1. Este material permaneceu na cuba por 1 hora a 100°C para sedimentação de partículas, sendo posteriormente resfriado à temperatura ambiente. Determinou-se, então, a cor do caldo após a clarificação. O delineamento do experimento de clarificação está esquematizado na Figura 1.

## 2.3. Metodologia analítica

### 2.3.1. Determinação de umidade

O teor de umidade das partes constituintes foi determinado conforme método da AOAC (1990). O valor obtido é referente à média da triplicata para cada amostra.

### 2.3.2. Determinação do teor de compostos fenólicos totais

O teor de fenólicos totais foi determinado pelo método Azul da Prússia conforme descrito por BUDINI *et al.* (1980), e os valores obtidos expressos em mg de catequina. O valor obtido é referente à média da triplicata para as partes constituintes da cana e duplicata para o caldo. Todos os experimentos foram repetidos por pelo menos três vezes.

### 2.3.3. Análise de cor do caldo misto e clarificado

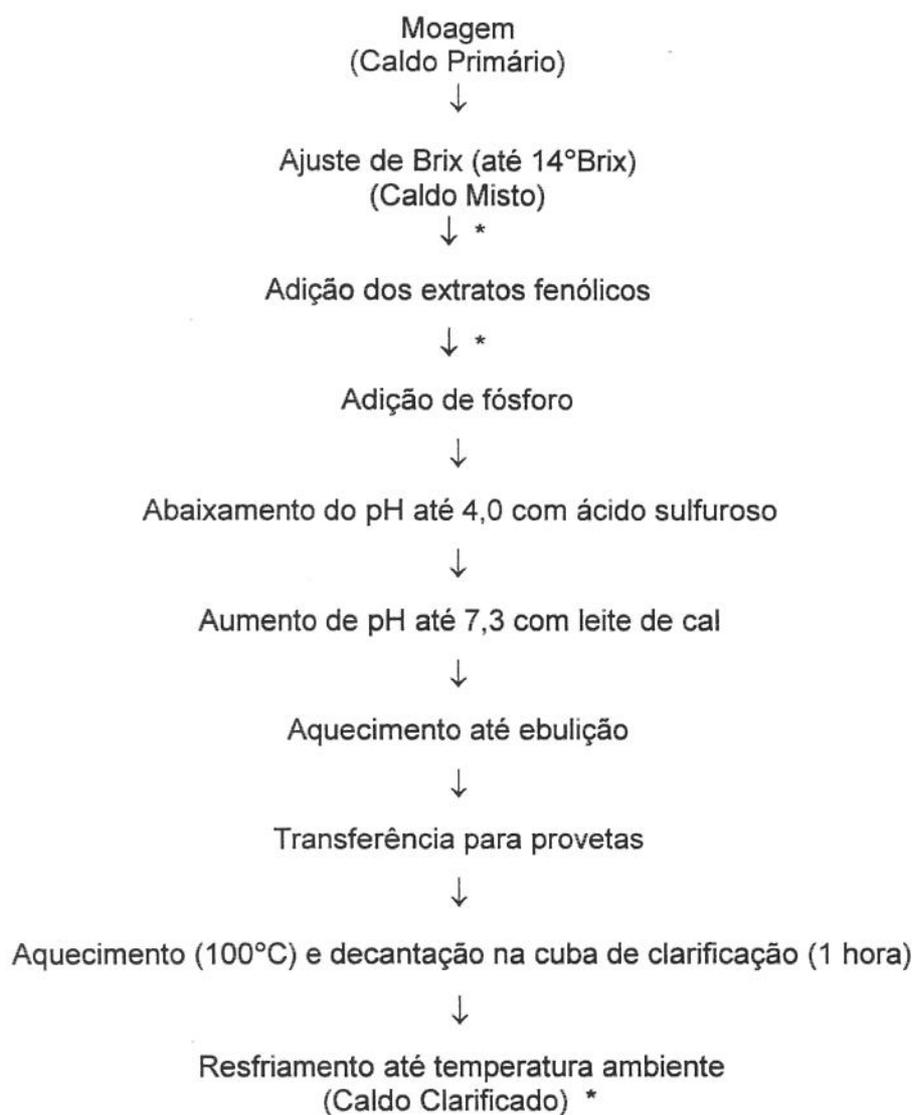
As amostras de caldo foram diluídas a 2,5° Brix e filtradas com auxílio de terra diatomácea em funil de Büchner, seguida da filtração em vidro sinterizado. Ajustou-se o pH destas amostras em 7,00 utilizando-se soluções 0,1 mol/l de ácido clorídrico e 0,1 mol/l de hidróxido de sódio com monitoramento em potenciômetro Digimed DM20. As determinações de absorvância foram realizadas em espectrofotômetro Beckman DU70, utilizando-se água destilada como branco, e o cálculo para cor foi realizado conforme recomendado pela ICUMSA através da seguinte equação (CARPENTER, 1978):

$$(1) \quad \text{C O R (UI)} = \frac{1000 \times \text{Abs}}{c \text{ (cm)} \times \text{conc. (g/ml)}}$$

Calculou-se o Valor Indicador (VI) através da equação (LIONNET, 1985):

$$(2) \quad \text{VI} = \frac{\text{Abs a pH 9}}{\text{Abs a pH 4}}$$

onde Abs = valor de absorvância lido em 420 nm; c = tamanho da cela de leitura e conc.= concentração da amostra



\* Retirada de alíquotas para análise de Brix e cor

FIGURA 1: Fluxograma geral do experimento de clarificação

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apesar da cor do caldo de cana-de-açúcar ser devida à uma complexa mistura de compostos, alguns testes simples foram aplicados ao caldo primário para avaliar a natureza e o grau dos corantes presentes.

#### 3.1. Ensaio da cor do caldo primário em diferentes valores de pH

Neste experimento, realizou-se a análise de cor do caldo de cana em pH 4, 7 e 9, além de 5,4, pH original do caldo primário. Os valores obtidos estão apresentados na TABELA 2.

TABELA 2: Análise de cor do caldo em diferentes pH

pH	COR (UI)
4,0	6400
5,4	8800
7,0	13600
9,0	35600

A análise do caldo realizada com diferentes ajustes de pH mostrou a intensificação da cor com o aumento da alcalinidade do meio. Estas mudanças não foram lineares, desde que até aproximadamente pH 5,5 as alterações da cor foram pequenas, ocorrendo acentuada alteração da cor com a elevação do pH, conforme verificado na FIGURA 2.

Observando-se tal comportamento, pode-se questionar a adequação do valor de pH (7,00) para estas medidas conforme preconizado pelas normas ICUMSA, devido à maioria do processamento ocorrer em pH próximo da neutralidade. Assim, pequenos erros de ajuste da acidez do meio podem incorrer em desvios significativos nos resultados de cor, sendo que a exatidão, sensibilidade e reprodutibilidade do método para medidas de cor do caldo são comprometidas.

Resultados similares foram observados por CLARKE *et al.* (1985), que sugeriram uma melhor reprodutibilidade nas medidas de cor através desta característica, isto é, pH mais altos ou mais baixos seriam mais adequados que aquele recomendado pela ICUMSA devido à estabilização das estruturas químicas responsáveis pela absorção de luz no comprimento de onda empregado.

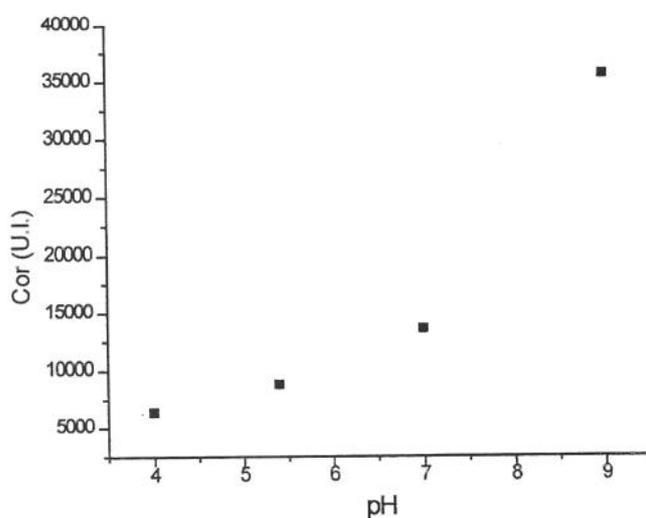


FIGURA 2: Influência do pH na cor do caldo primário

indica a influência de compostos sensíveis a variações no pH. Estes compostos coloridos ou precursores de cor presentes no caldo mostraram comportamento reversível na cor, isto é, a acidificação do meio diminuiu a intensidade da cor, enquanto na alcalinização retornava a coloração escura.

Alguns autores sugerem que estas alterações estão relacionadas a mudanças no comportamento químico dos compostos fenólicos, com desenvolvimento de sistemas mais altamente conjugados, característica necessária para apresentação de cor na região visível (GODSHALL & LEGENDRE, 1988). Mais especificamente, PATON *et al.* (1992) observaram que o aumento da cor a pH 9 está relacionado à quantidade de flavonóides adicionada, independente da presença de outros compostos fenólicos.

A análise do caldo através do valor indicador (VI) confirmou a hipótese de predominância da influência de compostos fenólicos na cor do caldo analisado em relação a outros corantes, desde que o valor experimental obtido para o VI foi igual a 5,7, o qual encontra-se na faixa observada para fenólicos e flavonóides na literatura para VI (5,0 –14,0). Corantes de alto peso molecular, derivados de reações de açúcares (melanoidinas, caramelos e produtos de degradação), provocam pouca alteração na cor em função do pH e, portanto, apresentam VI baixos (VI: 1,0-3,2) (CLARKE *et al.*, 1985).

A investigação sobre o tipo e características do pigmento é interessante para se determinar o tratamento necessário a sua remoção. Assim, compostos fenólicos como flavonóides que se carregam negativamente com a alcalinização, podem resultar na formação de partículas maiores e precipitar, ou ainda, conforme sugerem alguns trabalhos (KUMAR *et al.*, 1992), os compostos com carga podem ser facilmente removidos por resinas.

### 3.2. Ensaio de caracterização do caldo e das partes da cana-de-açúcar

A fim de se estimar o rendimento da cana em termos de caldo extraído, realizou-se uma amostragem, onde foram relacionados peso de 1 metro de colmo (aproximadamente 1kg) e o volume e peso do caldo obtido através de sua moagem. A quantidade média de caldo alcançada por moagem foi 470 g (416 ml)/kg de colmos de cana, isto é, aproximadamente 50 % de rendimento em peso. Para efeito de amostragem e cálculo, considerou-se a densidade do caldo 1 g/ml, desde que foram bastante próximos seus valores de peso e volume.

Os extratos fenólicos obtidos de palmito, bainha e folha por extração metanólica apresentam coloração marrom, marrom avermelhado e esverdeado respectivamente, após concentração e liofilização.

A determinação do teor de fenólicos totais presentes nas amostras foi realizada através da construção de curva padrão com catequina (Anexo 1). Os teores de umidade e fenólicos totais determinados para o caldo primário, folhas, bainha e palmito estão apresentados na TABELA 3.

TABELA 3: Teor de umidade e fenólicos totais do caldo e partes da cana

Amostra	Umidade (%)	Fenólicos (mg catequina/kg amostra)
Caldo de colmo(18° Brix)	85	350
Bainha	66	662
Folha	68	839
Palmito	90	641

Não foram encontrados na literatura dados referentes à bainha ou palmito, e para a folha somente a umidade foi determinada por BOVI (1997). Observou-se que o conteúdo fenólico do caldo proveniente do colmo é significativamente menor que aquele encontrado nas outras partes da cana. Estes dados são concordantes com SMITH & GREGORY (1971), que descreveram uma maior concentração destes compostos na porção superior da planta (palmito e folhagem).

Analisando-se os valores de umidade e fenólicos distribuídos nas partes constituintes da cana-de-açúcar, verifica-se que a bainha e folha apresentam teor de umidade próximos entre si, mas o conteúdo fenólico da segunda resultou em 27 % maior que da bainha. Tal característica pode resultar em contribuição diferenciada destas partes da cana na formação de cor, conforme investigado por GOODACRE & COOMBS (1978).

A fim de se estimar a quantidade de compostos fenólicos a ser incluída no processamento da cana-de-açúcar pela presença de material vegetal estranho ao colmo, considerou-se a introdução de 5,8 % de impurezas (em peso), valor dentro da faixa encontrada na literatura para cana sem desponte (IVIN & DOYLE, 1989; BELODI, 1988), distribuídos da forma especificada na TABELA 4.

Nesta estimativa, pode-se dimensionar a contribuição em compostos fenólicos de cada parte da cana em termos de peso da amostra e sua proporção no sistema como um todo. Deve-se observar que para o caso do caldo primário, relaciona-se a quantidade de colmo suficiente para extração de 1000 g de caldo, isto é, o processamento de dois metros de colmo resulta, em média, em um produto que apresenta 350 mg/kg.

Analisando-se os valores apresentados nesta tabela, observa-se que a contribuição em conteúdo fenólico pelas partes constituintes da cana ao caldo

proveniente da moagem da cana crua é bastante significativa: o material vegetal estranho ao colmo fornece mais 20,5 % em compostos fenólicos totais. Além disso, apesar destas impurezas não serem significativas em termos de peso, é conveniente observar sua contribuição em relação ao teor de compostos fenólicos totais.

Tabela 4: Estimativa da contribuição em teor de fenólicos totais das distintas matérias vegetais da cana

Material	Quantidade de material			Quantidade de fenólicos total	
	Amostra	peso (g)	%	mg cateq/amostra	% total
Caldo primário	caldo (1kg) a partir de 1 colmo (2m)	2000	94,1	350 *	79,6
Bainha	3 bainhas	34,5	1,6	23 **	5,2
Folha	7 lâminas	49	2,3	41 **	9,3
Palmito	1 palmito (10 cm)	41	1,9	26 **	5,9

\* extração por moagem

\*\* extração por metanol

Cabe ressaltar que neste sistema modelo trabalhou-se com extração de compostos fenólicos pela trituração do material em metanol, ou seja, um sistema diferenciado daquele da moagem industrial, o que possivelmente acarretaria resultados distintos no caldo processado.

### 3.3. Ensaio de clarificação e influência da inclusão de extratos fenólicos de folha, bainha e palmito na cor do caldo

O método de clarificação, conforme sugerido por PULZATTO (1995), utilizou nível de fósforo satisfatório (300 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/caldo) e níveis reduzidos de

SO<sub>2</sub> e leite de cal para controle da acidez e formação de lodo. Dada a importância do pH do meio na regulação dos mecanismos de formação de cor, monitorou-se os valores de pH em cada etapa do processamento do caldo de cana-de-açúcar (TABELA 5), e comparou-se àqueles relatados para uma usina brasileira.

TABELA 5: Comparação entre valores de pH observados no experimento e na literatura

Amostra	pH *	pH obtido
Caldo Primário	5,42	5,22-5,55
Caldo Misto	5,32	5,30-5,60
Caldo Fosfatado	--	4,60-4,70
Caldo sulfitado	4,33	4,00-4,20
Caldo caleado	7,16	7,30-7,35
Caldo clarificado	6,63	6,60-6,70

\* MENCK, citado por PULZATTO (1995)

Os valores obtidos nos experimentos estão de acordo com aqueles utilizados no Brasil, apesar da caleagem estar levemente mais forte. Porém, ao se iniciar o aquecimento do caldo o ajuste do pH a 7,3, a alcalinidade decresce durante a clarificação e observa-se o meio ligeiramente ácido no caldo clarificado (pH~6,6) na maioria dos experimentos. Esta queda no pH foi reportado também por JENKINS (citado por PULZATTO, 1995), o qual atribuiu este comportamento à precipitação do fosfato de cálcio que neutraliza vagarosamente uma parte dos íons cálcio em solução, e a formação de ácidos orgânicos pela decomposição de açúcares redutores.

Deste modo, a etapa de clarificação é fundamental na qualidade do açúcar, desde que é possível sua otimização para controle da cor e precipitação de

pigmentos sensíveis a variações do pH, como no caso dos compostos fenólicos. Assim, além de se conhecer as características de composição das partes da cana incluídas ao processamento (LEITE, 2000), deve-se estudar métodos de clarificação que melhor respondam a estas propriedades, desde que a matéria prima pode apresentar variações de acordo com a colheita, variedade, etc.

Assim, a influência dos compostos fenólicos provenientes das diferentes partes da cana-de-açúcar na cor do caldo durante o processo de clarificação foi investigada através da inclusão de extratos fenólicos de bainha, folha e palmito ao caldo misto separadamente. Em virtude dos resultados de cor ICUMSA e teor de fenólicos totais variar muito nas amostragens de caldo, optou-se pela inclusão de quantidade relativamente elevada dos extratos fenólicos provenientes das diferentes partes (Tabela 1), a fim de acentuar seu efeito na cor e evitar seu mascaramento devido às variações na matéria-prima. Assim, no Tratamento I, houve adição de quantidade de extrato equivalente a 80 mg catequina/kg caldo e no Tratamento II, 120 mg catequina/kg caldo. Os resultados obtidos foram apresentados nas TABELAS 6 e 7 e também expressos graficamente (Figura 3).

TABELA 6: Efeito da adição de extratos fenólicos de bainha (EB), folha (EF) e palmito (EP) à cor de caldo de cana misto

Tratamento	C O R (UI)	
	I	II
Caldo Misto (C.M.)	11688	11496
C.M. + EB	11516	16032
C.M. + EF	16856	20120
C.M. + EP	23244	24196

Verificou-se que estas adições promoveram aumento da cor do caldo misto, sendo o maior efeito observado com inclusão de palmito. Ao se analisar o comportamento do caldo em cada experimento de clarificação (mesma quantidade de extrato fenólico adicionada), observou-se a tendência de redução de cor ao se comparar caldo misto e clarificado com adição de extratos fenólicos. A magnitude do efeito destas inclusões nos níveis (Tratamento I e II) e de cada parte da cana pode ser observada nas Tabelas 8 e 9, cujos valores foram também expressos graficamente (Figura 4).

TABELA 7: Efeito da adição de extratos fenólicos de bainha (EB), folha (EF) e palmito (EP) à cor de caldo de cana submetido à clarificação

Tratamento	C O R (UI)	
	I	II
Caldo Clarificado (C.Cl.)	9340	13856
C.Cl. + EB	11500	17580
C.Cl. + EF	10760	19000
C.Cl. + EP	15160	19160

TABELA 8: Variação da cor do caldo misto com adição de extratos fenólicos de bainha (CM+EB), folha (CM+EF) e palmito (CM+EP) em relação ao caldo sem adições (controle)

Tratamento	Variação da cor (%)		
	CM+EB	CM+EF	CM+EP
I	- 1,47	+44,22	+ 98,87
II	+ 39,46	+75,02	+110,47

TABELA 9: Variação da cor do caldo clarificado com adição de extratos fenólicos de bainha (CCI+EB), folha (CCI+EF) e palmito (CCI+EP) em relação ao caldo sem adições após clarificação (controle)

Tratamento	Variação da cor (%)		
	CCI+EB	CCI+EF	CCI+EP
I	+ 23,13	+ 15,20	+ 62,31
II	+ 26,88	+ 37,12	+ 38,28

Deste modo, a sulfitação realizada durante a clarificação parece ter controlado o desenvolvimento de cor no caldo, inclusive após a adição dos extratos. Porém, parte dos compostos fenólicos destes extratos permaneceram solúveis no caldo clarificado contribuindo em cor, quando comparado ao controle (Figura 5).

Tabela 10: Remoção (%) da cor do caldo após clarificação

Tratamento	Remoção da cor (%)			
	CCI controle	CCI+EB	CCI+EF	CCI+EP
I	- 20,1	- 0,4	- 36,2	- 34,8
II	- 6,0	- 5,6	- 5,6	- 20,8

### Influência dos níveis de adição sobre a cor do caldo

Analisando-se os resultados obtidos na TABELA 6, verifica-se que houve diferença na coloração do caldo em relação à quantidade de compostos fenólicos

adicionada para todos os extratos, tendo sido intensificada a cor do Tratamento I para o Tratamento II.

O aumento de aproximadamente 44% da cor do caldo misto observado com adição de extrato de folha no Tratamento I é concordante com o aumento relatado por IVIN & DOYLE (1989), em que a inclusão de 6% do peso da cana em folha verde aumentou a cor do caldo misto em 25,5% e do caldo clarificado em 26,5%. Esta tendência de aumento da cor devido à concentração de compostos fenólicos no caldo também foi descrita também por RAMSINGH (1988) e PATON (1992), que no entanto, não discriminaram a fonte destes compostos.

### Influência do tipo de extrato adicionado sobre a cor do caldo

Como foi observada diferença na cor (ICUMSA) do caldo clarificado pelo efeito dos diferentes extratos adicionados, realizou-se uma análise mais detalhada a fim de se verificar quais impurezas influenciaram a cor e em que grau nos diferentes níveis de compostos fenólicos adicionados. O extrato de palmito exerceu maior influência na cor do caldo, seguido da folha, que também afetou a coloração, porém, menos acentuadamente.

Tal efeito foi verificado no Tratamento I e no Tratamento II, em que a cor do caldo (misto ou clarificado) aumentou com a quantidade de compostos fenólicos adicionada. Este fato é concordante com BALCH & BROEG (citados por BOVI, 1997), que descreveram que extratos provenientes de folhas verdes da cana são bastante turvos e que, apesar de facilmente clarificados com cal e calor, a remoção de cor não é boa, obtendo-se um caldo de cor bastante escura. A diferenciação no comportamento pode ser explicada pela composição fenólica destas partes da cana: o colmo apresenta derivados de ácidos cinâmicos e hidroxibenzóicos, e alguns derivados das flavonas apigenina, luteolina e tricina

presentes nas também nas demais partes, porém, possivelmente, em diferentes proporções. Por outro lado, estas partes da cana possuem composição mais complexa com 9 derivados destas flavonas na bainha, 11 na folha e 18 no palmito.

A tendência de aumento da cor pela inclusão de material vegetal no processamento foi também verificado por BOVI (1997), que relatou o extrato foliar de folhas verdes processadas com o colmo contêm compostos que interferem na clarificação, aumentando a cor do caldo clarificado. Os resultados obtidos experimentalmente foram também concordantes com a tendência observada por GOODACRE & COOMBS (1978), os quais descreveram que o material proveniente do ponto de crescimento apresentou maior influência na cor, seguida da bainha e folha.

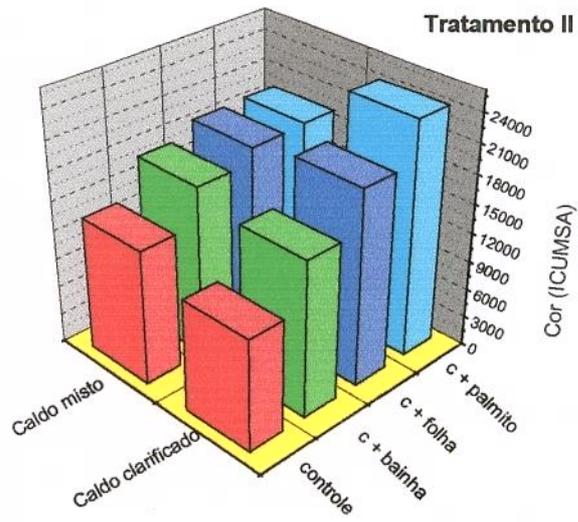
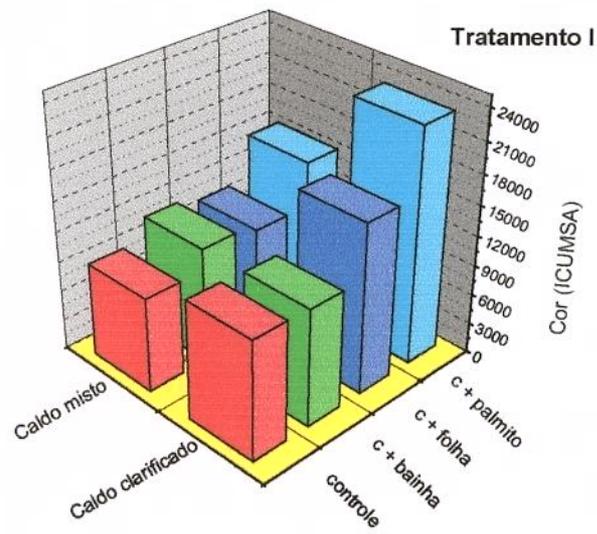
#### **4. CONCLUSÃO**

A fim de se investigar a natureza dos corantes no caldo de cana-de-açúcar, estudou-se o efeito de diferentes pH na cor e se observou influência de substâncias sensíveis a estas alterações. Comparando-se o valor indicador (VI) obtido para o caldo da variedade de cana estudada e aqueles descritos na literatura, esta influência é dada por compostos fenólicos.

Para análise do efeito de impurezas provenientes das outras partes da cana na clarificação do caldo, foram adicionados extratos fenólicos de bainha, folha e palmito. Verificou-se aumento da cor com as crescentes adições no caldo misto, principalmente no tratamento com palmito, seguido da folha e finalmente bainha. Este efeito se manteve no caldo clarificado, em que parte destes compostos coloridos permaneceram solubilizados contribuindo em cor, enquanto o restante deste material foi removido pelo tratamento químico e térmico.

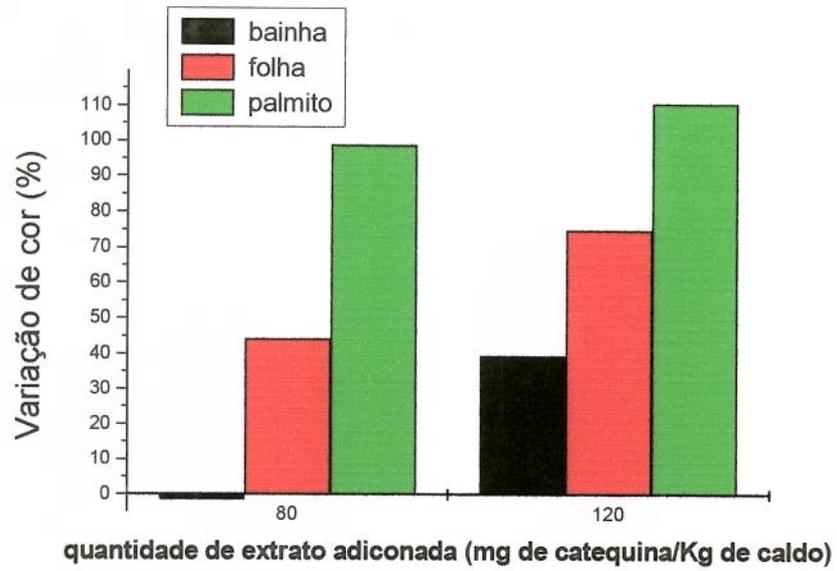


**Figura 3:** Valores de Cor (ICUMSA) durante o processamento de caldo de cana com adição de extratos fenólicos.

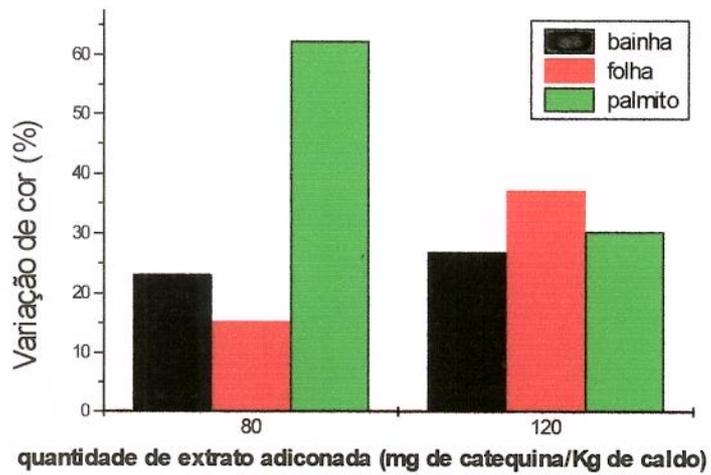




**Figura 4:** Variação de cor do caldo misto em relação ao controle (%).

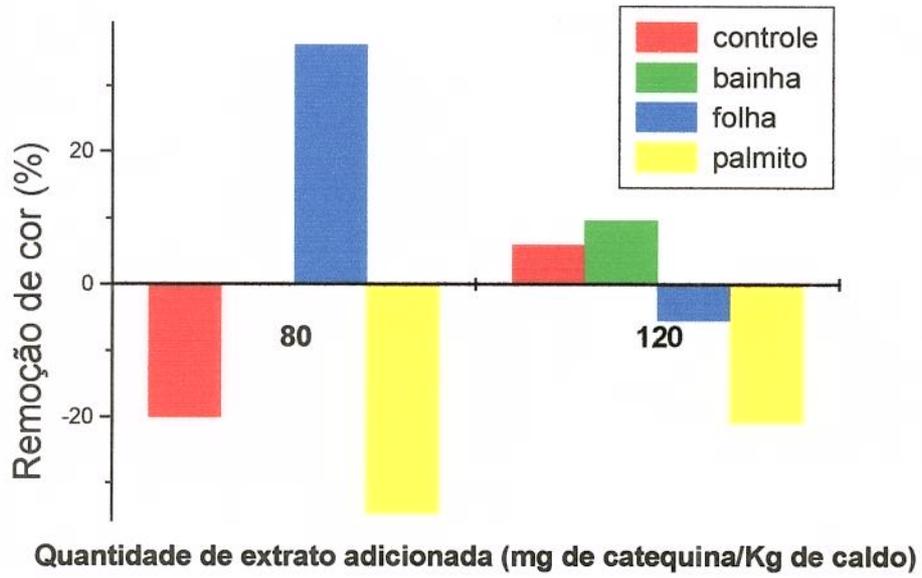


**Figura 5:** Variação de cor do caldo clarificado em relação ao controle (%).





**Figura 6:** Remoção de cor do caldo após clarificação (%).





## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIATION OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis of the Association. 12 ed. Washington, 1990, 1140p.
- BELODI, C.O. Processamento de cana, sem desponte. Experiência da Açucareira Quatá. **STAB**, v.6, n. 4/5, p. 41-48, 1988.
- BOHM, G.M. Queima de cana-de-açúcar e saúde humana. **STAB**, v. 16, n. 4, p. 40-41, 1998.
- BOVI, R. **Avaliação do efeito de diferentes fontes de impurezas fibrosas da cana-de-açúcar sobre as características tecnológicas do caldo**. Campinas, 1997. 81 p. Dissertação (Doutor em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- BUCHELI, C. S. & ROBINSON, S.P. Contribution of enzymic browning to color in sugar juice. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 42, p. 257-261, 1994.
- BUDINI, R.; TONELLI, D. & GIROTTI, S. Analysis of total phenols using the Prussian Blue Method. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 28, p. 1236-1238, 1980.
- CARPENTER, F.G. Colour and turbidity. INTERNATIONAL COMMISSION FOR UNIFORM METHODS OF SUGAR ANALYSIS, 17., 1978, Montreal, **Proceedings**. Peterborough: ICUMSA, 1978, p. 341-349.
- CLARKE, M.A.; BLANCO, R. & GODSHALL, M.A. Colour tests and other indicators of raw sugar refining characteristics. Sugar Processing Research, Relatório Técnico, Louisiana, p. 1-19, 1985.

CLARKE, M.A. ; LEGENDRE, B.L. Sugarcane quality: impact on sugar yield and quality factors. SOCIETY AFRICAN SUGAR TECHNOLOG. ASS., **Proceedings**. v. 70, 1996, p. 16-19.

FURLANI NETO, V.L.; RIPOLI, T.C. & VILLANOVA, N.A. Colheita mecânica: perdas de matéria-prima em canaviais com e sem queima. **STAB**, v. 14, n. 6, 1996, p. 19-24.

GOODACRE, B.C.; COOMBS, J. Formation of colour in cane juice by enzyme-catalysed reaction. Part II. **International Sugar Journal**, v. 80, p. 323-326, 1978.

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

IVIN, P.C.; DOYLE, C.D. Some measurements of the effect of tops and trash on cane quality. AUSTRALIAN SOCIETY OF SUGAR CANE TECHNOL., 11., **Proceedings**. 1989, p. 1-7.

KUMAR, R.; NATEH, S.; JAGADISH, K. & SANYAL, P. Various techniques of syrop clarification in sugar industry. **Taiwan Sugar**, v. 39, p. 1, 1992.

LARRAHONDO A., J.E. Las no sacarosas de la cana de azucar y su impacto en los factores de calidad y rendimiento azucarero. Topicos en productos naturales. CONGRESO COLOMBIANO DE FITOQUIMICA, 1996, Medellin, **Proceedings**. Colombia, 1997, p. 475-485.

LEITE, R.A. Compostos fenólicos de Colmo, Bainha, Folha e Palmito de cana-de-açúcar. Campinas, 2000. 135p. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

- LIONNET, G.R.E. An analytical approach for determination of colour and other impurities in cane. THE SOUTH AFRICAN SUGAR TECHNOLOGIST'S ASSOCIATION, 60., 1986, Durban, **Proceedings**. Durban, 1986, p. 62-65.
- PATON, N. H. Sugar cane phenolics and first expressed juice colour. Part II. Concentration of phenolics in sugar cane and colour of first expressed juice. **International Sugar Journal**, v. 94, n. 1123, p. 157-160, 1992b.
- PATON, N. H. & DUONG, M. Sugar cane phenolics and first expressed juice colour. Part III. **International Sugar Journal**, v. 94, n. 1124, p. 170-176, 1992.
- PATON, N. H.; DUONG, M. & BARTLETT, M. Sugar cane phenolics and first expressed juice colour. Part IV. **International Sugar Journal**, v. 94, n. 1125, p. 205-210, 1992.
- PULZATTO, M.E. **Ação do fósforo e enxofre na clarificação por sulfo-defecação do caldo de cana-de-açúcar**. Campinas, 1995. p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- RAMSINGH, R.A. Studies on the origins of colour and its development in the processing of sugar. ANNUAL GENERAL MEET JAMAICA ASSOCIATION SUGAR TECHNOLOGY, 52., Nov, 1988.
- RUAS, D.G.G.; PARAZZI, F.; MARGARIDO, L.A.C.; BERGNER, H.C. & TOLEDO, J. C. Colheita sem desponte da cana-de-açúcar - uma experiência. CONGRESSO NACIONAL DA STAB, 4., Olinda, **Anais**. Piracicaba: STAB, 1987, p. 177-181.
- SHORE, M.; BROUGHTON, N.W.; DUTTON, J.V.; SISSONS, A. Factors affecting white sugar colour. **Sugar Technology Reviews**, v. 12, p. 1-99, 1984.

SMITH, P. & GREGORY, P.E. Analytical techniques for colour studies. INTERNATIONAL SOCIETY OF SUGAR CANE TECHNOLOGIST, 14., 1971, Louisiana, **Proceedings**. Louisiana, 1972, p. 1415-1423.

STONE, H.S. & SIDEL, J.L. Sensory evaluation practices. San Diego. C.A.: Academic Press, 1993, 308p.

### *Compostos fenólicos e flavonóides do colmo, folha, bainha e palmito da cana-de-açúcar*

#### **RESUMO**

Pigmentos presentes no açúcar são responsáveis por muitas pesquisas no setor, desde que a cor também influencia o preço do produto. Neste trabalho, investigou-se os pigmentos e precursores de cor (compostos fenólicos e flavonóides) presentes no colmo e outras partes da cana, extraídos durante o processo de moagem, e que são responsáveis por diversas reações que levam ao escurecimento do caldo e em alguns casos, permanecem até o refino.

Através de várias técnicas, foi possível separar e identificar parcialmente compostos presentes no extrato fenólico do colmo, bainha, folha e palmito, através da comparação dos valores de mobilidade ( $R_f$ ), dados espectrais, antes e após hidrólise, e com reagentes de deslocamento espectral (NaOMe,  $AlCl_3$  e  $AlCl_3 + HCl$ ), com padrões e dados descritos na literatura. Foram encontrados no caldo e confirmados através da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), derivados de ácidos cinâmicos e hidroxibenzóicos, além de derivados de flavonas apigenina e luteolina. Em relação à ocorrência destes últimos nas outras partes analisadas da cana, foram encontrados nove (9) derivados de flavonas na bainha, onze (11) na folha e dezoito (18) no palmito, além dos ácidos cinâmicos e benzóicos.



## **1. Introdução**

A presença de pigmentos escuros no açúcar é de considerável importância na indústria de açúcar já que podem permanecer nos cristais, aumentando os custos de refinamento (JIMENEZ & SAMANIEGO, 1981).

Os pigmentos normalmente encontrados podem se originar ou do processo, ou de corantes da própria planta. Os primeiros, são representados pelas melanoidinas, caramelos e os compostos resultantes da degradação alcalina de açúcares e das reações de condensação de açúcares redutores. Os corantes são a clorofila, xantofila, carotenos, antocianinas, flavonóides e ácidos fenólicos. Os dois últimos são de particular interesse uma vez que contribuem com cerca de 2/3 da cor do caldo de cana causada pelo escurecimento enzimático (GOODACRE & COOMBS, 1978). Os compostos fenólicos podem sofrer ainda reações não enzimáticas como oxidação e polimerização, e reações com proteínas e aminoácidos para produzir melanoidinas.

Em consequência de sua capacidade de mudar de cor em função do pH e de complexarem-se com o ferro, os compostos fenólicos afetam a medida de cor ICUMSA e, como são parcialmente removidos pela clarificação (60% do total de compostos fenólicos passam através do processo de clarificação em caldos clarificados e xaropes (SHARMA, SOHANY & RAO, 1989)), podem permanecer inclusos nos cristais de açúcar sendo portanto importante removê-los tanto quanto possível na clarificação (HON-JUN, 1995).

Vinte e um compostos fenólicos encontrados na cana-de-açúcar têm sido descritos na literatura, dez dos quais encontrados no açúcar bruto e quatro ainda no açúcar refinado (FARBER & CARPENTER, 1972). Os ácidos fenólicos,

especificamente, tem sido estudados principalmente quanto ao seu papel no mecanismo de escurecimento enzimático (SMITH & PATON, 1980; PATON & DUONG, 1992). Fenólicos e flavonóides presentes na cana tem sido investigados quanto ao seu conteúdo após o processo de clarificação e também em relação à eficiência de métodos de separação e caracterização (FARBER *et al.*, 1970; PATON, 1978; CURTIN & PATON, 1980; GUPTA & SRIVATSA, 1980; SHARMA *et al.*, 1980; MAESTRO-DURÁN *et al.*, 1994) e de quantificação (GODSHALL & LEGENDRE, 1988; PATON & SMITH, 1982; PATON, 1992).

Pouco, entretanto, tem sido investigado sobre os compostos fenólicos e flavonóides constituintes das folhas, bainhas e ponteiros da cana inclusive quando da moagem do colmo, principalmente após colheita mecanizada de cana crua.

Adicionalmente à sua contribuição à cor do caldo e açúcar, os flavonóides têm sido utilizados como marcadores químico-taxonômicos, para detectar a presença ou ausência do genoma *Saccharum officinarum* em outras espécies *Saccharum* e híbridos. Esses estudos têm sido realizados empregando tricina e outros flavonóides da folha (WILLIAMS *et al.*, 1974; DANIELS *et al.*, 1980).

Em face da inexistência de dados de caracterização na literatura científica procurou-se ter como objetivo deste trabalho a caracterização dos compostos fenólicos e flavonóides presentes nas diferentes partes da cana-de-açúcar, folha, bainha e palmito, e compará-los aos encontrados no colmo, empregando cromatografia em papel, cromatografia em camada delgada, reações químicas de deslocamento dos máximos de absorção, espectrometria de absorção no UV e cromatografia líquida de alta eficiência.

## 2. Material e métodos

### 2.1. Preparação da amostra

Duzentos gramas de folha, bainha e palmito foram submetidos à extração com acetato de etila (Merck) (3 x 150 mL) em banho ultrassônico por 15 minutos cada extração. Os extratos assim obtidos foram agrupados e evaporados até *secura* em rotaevaporador a 35°C, ressolubilizados em água- metanol (9:1, v/v), liofilizados e armazenados a –18°C sob atmosfera de nitrogênio. Ao caldo obtido pela moagem do colmo adicionou-se metanol, em proporção de 90 % em relação à umidade presente na amostra.

### 2.2. Separação e purificação por cromatografia em papel

O extrato liofilizado de caldo do colmo foi ressolubilizado em metanol e aplicado em papel Whatman 3 MM e o cromatograma desenvolvido em BAW (n-butano-ácido acético- água, 6:1:2, v/v) por 22 horas. O cromatograma foi observado sob luz UV (254 e 366 nm) para visualização das frações. Cada fração obtida foi separadamente eluída em metanol, concentrada em rotaevaporador a 35°C e armazenada a –18°C sob atmosfera de nitrogênio.

### 2.3. Cromatografia em camada delgada de alta performance

Alíquotas de 10 µL das soluções metanólicas dos extratos de colmo e de suas respectivas frações obtidas como descrito no item 2, dos extratos de folha, bainha e palmito e dos extratos hidrolisados, foram aplicadas em placa de celulose (Merck, de 0,25 mm de espessura) desenvolvidas com A) ácido acético 25 % por 2 horas e B) Tolueno- ácido acético- água (50:50:10) por 4 horas.

Após secagem ao ar as placas foram observadas à luz UV a 254 e 366 nm, utilizando-se iluminador U.V. Cole Palmer (modelo UVP UVGL-58) antes e após exposição aos vapores de amoníaco. Placas iguais e também de padrões de ácidos fenólicos e das agliconas apigenina e luteolina foram também submetidas à revelação com  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{AlCl}_3$  0,5 %, respectivamente, e os  $R_f$ s das manchas calculados e comparados aos dos padrões em ambos os solventes.

#### **2.4. Hidrólise ácida e alcalina**

As frações isoladas do extrato de colmo e os extratos de folha, bainha e palmito foram submetidos à hidrólise ácida e alcalina para obtenção das agliconas e ácidos. Na hidrólise ácida, às soluções metanólicas (2 mL) das amostras foram adicionadas ácido clorídrico 2 N (2 mL) e as soluções resultantes aquecidas por 30 minutos em banho-maria. Após imediato resfriamento em banho de gelo, as agliconas foram recuperadas por partição com n-butanol, evaporadas e ressolubilizadas em metanol.

Na hidrólise alcalina, soluções das mesmas amostras iniciais (2 mL) foram submetidas a fluxo de nitrogênio com posterior adição de NaOH (2 N) (2 mL) e mantidas à temperatura ambiente protegidas da luz. Após 4 horas, as soluções foram neutralizadas com HCl 2N e os ácidos cinâmicos extraídos com éter etílico, evaporados a seco e ressolubilizados em metanol.

#### **2.5. Espectrometria de absorção na região UV do espectro**

Os espectros das soluções metanólicas do extrato bruto de colmo, de suas respectivas frações isoladas, das soluções metanólicas dos extratos de folha, bainha e palmito, antes e após hidrólise ácida bem com dos padrões de ácidos cinâmicos flavonas (em metanol) e dos ácidos benzóicos (em etanol) foram

obtidos em espectrofotômetro Beckman DU-70, na região compreendida entre 200 e 500 nm.

## **2.6. Reações químicas de deslocamento no espectro dos flavonóides**

Informações adicionais podem ser obtidas dos espectros de absorção através do emprego de reagentes de deslocamento dos máximos de absorção das bandas I e II dos flavonóides.

Os reagentes empregados foram metóxido de sódio (NaOMe), cloreto de alumínio ( $AlCl_3$ ) e ácido clorídrico (HCl), preparados e adicionados conforme método sugerido por MARKHAM (1982), às soluções metanólicas do extrato de colmo e suas frações isoladas e às frações submetidas à hidrólise ácida, assim como às soluções dos extratos de folha, banha e palmito e em seus hidrolisados.

## **2.7. Cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa**

### **2.7.1. Preparo das amostras**

Soluções metanólicas do extrato de colmo, de suas frações isoladas e seus respectivos hidrolisados, assim como de padrões das flavonas apigenina e luteolina, dos ácidos benzóicos e cinâmicos foram previamente filtradas em cartucho Sep-Pak (Millipore) e a seguir aplicadas no cromatógrafo.

### **2.7.2. Análise cromatográfica**

Vinte  $\mu$ L das soluções obtidas de acordo com o item 7.1 foram injetados em cromatógrafo líquido Shimadzu, modelo 10 AD, acoplado a detector UV

Shimadzu, modelo SPD 10 AV, operando a 280 nm e 330 nm e equipado com coluna Microsob-MVC18, Varian (250x4,6 mm, S 5  $\mu$ m) nas seguintes condições: vazão da fase móvel a 1,0 ml/minuto, temperatura a 21°C e sistema eluente metanol- água- ácido acético, na proporção 35:65:1, em eluição isocrática.

A fase móvel [metanol (HPLC Plus, Carlo Erba), água (deionizada através de sistema milli-Q) e ácido acético (Merck)] foi filtrada em membrana de teflon (fluoropore, porosidade 0,45  $\mu$ , Millipore) e desgasificada em banho ultrasônico.

Os padrões de ácidos benzóicos (Merck), cinâmicos (Sigma Co.) e flavonas (Sigma Co.) empregados foram respectivamente: ácido gálico, protocatecuico, p-hidroxibenzóico, siríngico, vanílico, ferúlico, cumárico, cafeico, clorogênico, apigenina e luteolina.

### 3. Resultados e Discussão

O exame do cromatograma obtido por CLAE do extrato fenólico bruto de colmo cru limpo revela a complexidade e diversidade dos compostos presentes (FIGURA 1). Dessa forma, uma separação prévia por cromatografia em papel se fez imprescindível.

A separação dos constituintes do colmo obtida por cromatografia em papel resultou em três frações, denominadas C1, C2 e C3, cujas características espectrais e cromatográficas expostas na Tabela 1 e 2, foram obtidas a partir de seus espectros de absorção apresentados no Anexo 2. As frações foram a seguir submetidas à hidrólise ácida ou alcalina apresentaram características espectrais apresentadas na Tabela 1 (espectros apresentados no Anexo 3).

São conhecidas as diversas combinações naturais dos ácidos cinâmicos e benzóicos com ácido quínico e açúcares (RIBÉREAU-GAYON, 1968). Em função disso, optou-se pelas reações de hidrólise ácida e alcalina para recuperação dos componentes livres. PATON (1978) reportou a existência de 13 ácidos fenólicos (do caldo até o açúcar não refinado), identificados por CCD bidimensional, dos quais 3 (ácidos p-cumárico, cafeico e p-hidroxibenzóico) encontravam-se no estado livre no caldo de cana e seis combinados (p-cumárico, ferúlico, siríngico, vanílico e p-hidroxibenzóico).

Os valores de  $R_f$  das manchas obtidas dos extratos e seus hidrolisados (aplicados em placas desenvolvidas nos solventes mencionados no item 3) estão apresentados na Tabela 2, cujas diferenças observadas na mobilidade cromatográfica indicam a separação das agliconas (hidrólise ácida) e dos ésteres (hidrólise alcalina), assim como em seu perfil espectroscópico.

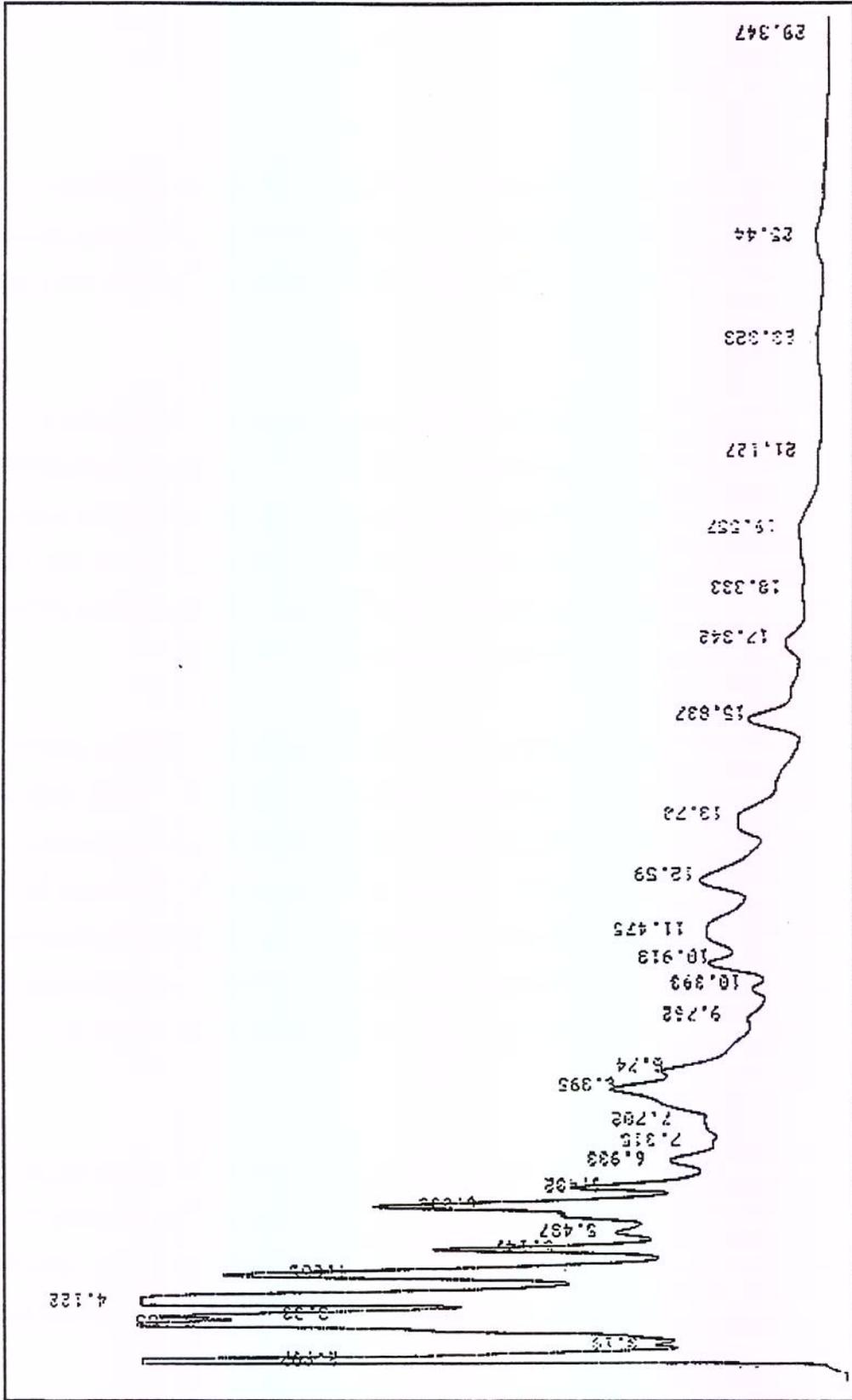


Figura 1: Perfil cromatográfico obtido por CLAE do extrato fenólico bruto de colmo. Condições de análise descritas no texto

Espectrometria de absorção ultravioleta-visível é talvez a técnica disponível mais simples e útil para análise de estrutura de compostos fenólicos e flavonóides. Em adição, os grupos substituintes de natureza hidroxila fenólica ligados ao núcleo dos flavonóides podem ser estabelecidos pela adição de reagentes de deslocamento à solução da amostra e observando-se os deslocamentos resultantes nos máximos de absorção.

O primeiro passo é uma pré-identificação dos compostos fenólicos e flavonóides usando:

- a) a forma geral dos espectros (e comparados àqueles descritos na literatura)
- b) os comprimentos de onda das bandas de absorção e
- c) dados cromatográficos

O segundo passo é considerar a significância das mudanças induzidas nos espectros dos flavonóides, pelos vários reagentes de deslocamento, conforme Quadro 1.

É reportado na literatura a existência de flavonóis em cana-de-açúcar (CARPENTER, CLARKE & ROBERTS, 1975), especificamente nas flores (MISRA & MISHRA, 1979, citado por SMITH & PATON, 1985). Entretanto, as flavonas tem sido de fatos flavonóides encontrados no colmo e folhas. Mais de 20 flavonas tem sido identificadas em *Saccharum* e produtos de açúcar; todos eles derivados de tricina, luteolina e apigenina, cujas estruturas estão apresentadas na Figura 2. Os derivados de tricina são praticamente *o*-glicosilados enquanto os derivados de luteolina e apigenina ocorrem como *c*-glicosídeos (PATON, 1980).

O exame do espectro de absorção UV-visível (Anexo 2.a) do extrato de colmo revela que temos uma mistura de compostos fenólicos e de flavonas. A partir de sua purificação podemos verificar, pelos espectros de absorção e seus máximos, a possibilidade de flavonas na fração C1 e C1/H.Ác. (Anexo 2.b e 3.a),

de ácidos cinâmicos na fração C2 (Anexo 2.c), e de ácidos hidroxibenzóicos na fração C3 (Anexo 2.d).

**Quadro I.** Efeitos e informações estruturais promovidos pelos reagentes de deslocamento para a classe das flavonas (MARKHAM, 1982).

Reagentes	Efeitos	Informações estruturais
NaOMe	Contínua redução da intensidade (decomposição)	3,4'-OH, anel A com sistema o-diOH e no anel B: 3-OH adjacentes
	Se não houver diminuição da intensidade e $\Delta\lambda(\text{banda}) = 45$ a $65$ nm	Indicativo de grupo 4'-OH
	Se $\Delta\lambda = 45$ a $65$ nm e com intensidade diminuída	Indicativo de grupo 3-OH e 4'-OH substituído
	Se nova banda a $320\text{--}335$ nm	Indicativo de 7-OH
AlCl <sub>3</sub>	Se $\Delta\lambda$ (banda I) = $70$ a $90$ nm	Indicativo de anel B dihidroxilado
	Se $\Delta\lambda = 55$ a $75$ nm	Indicativo de anel A dihidroxilado
AlCl <sub>3</sub> + HCl	Se $\Delta\lambda$ (banda I) = $35$ a $55$ nm = $17$ a $20$ nm	Indicativo de grupo 5-OH Grupo 5-OH com 6 oxigenação
	Sem mudança	Possivelmente grupo 5-OH com grupo 6-prenil

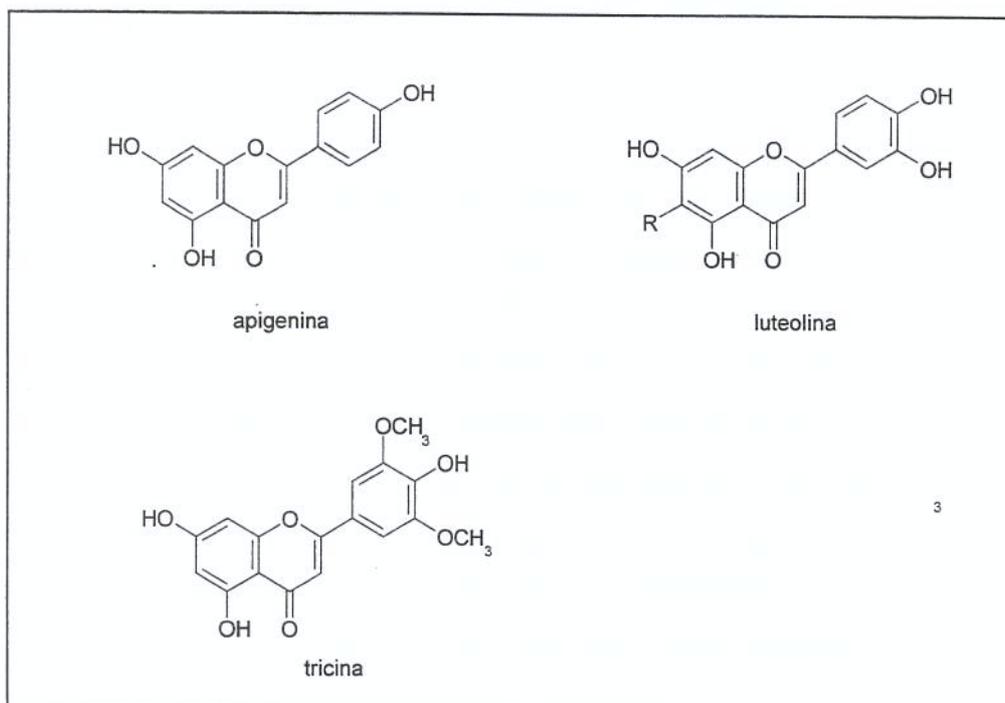


Figura 2: Estrutura das flavonas comumente encontradas na cana e derivados

Os reagentes de deslocamento dos máximos de absorção trazem informações adicionais para a identificação da estrutura das flavonas. Dessa forma, os valores de  $\Delta\lambda_{\text{NaOMe}} = 70$  nm sem diminuição da intensidade da absorção das bandas I e II;  $\Delta\lambda_{\text{AlCl}_3} =$  sem mudança e  $\Delta\lambda_{\text{AlCl}_3 / \text{HCl}} =$  sem mudança estão de acordo com aqueles encontrados na literatura, como apresentado no Quadro I, indicando a presença de flavonóides na fração C1.

A confirmação é realizada através dos valores obtidos para a fração C1 após hidrólise ácida, onde observamos apenas a aglicona ( $\Delta\lambda_{\text{NaOMe}} = 40$  nm sem diminuição de intensidade e  $\Delta\lambda_{\text{AlCl}_3 / \text{HCl}}$  e  $\Delta\lambda_{\text{AlCl}_3} =$  sem mudanças). A diferença de perfil das curvas entre o espectro da fração C1 (Anexo 2.b) e fração C1/H.Ác. (Anexo 3.a) é bastante interessante e assemelha-se ao perfil da curva do espectro de absorção da mistura das flavonas (Anexo 4), mais claramente ainda quando se

observam os efeitos da adição dos reagentes de deslocamento sobre as curvas acima.

Para uma identificação conclusiva, faz-se necessário aliar as informações acima aos dados cromatográficos. Assim, os valores de  $R_f$  e as colorações das manchas resumidos na Tabela 3 para a fração C1 e C1/H.Ác. mostram respectivamente 15 e 3 manchas, correspondendo a glicosídeos das flavonas e suas respectivas agliconas (apigenina, luteolina e tricina). No perfil cromatográfico obtido por CLAE (Figura 3) para esta fração, foram encontrados 15 picos cujos tempos de retenção ( $t_R'$ ) (apresentados na Tabela 4), confirmam a existência de pelo menos 15 derivados de flavonas. Os  $t_R'$  dos picos cromatográficos obtidos para a fração hidrolisada foram similares aos das flavonas luteolina e apigenina, como também encontrado por Paton & Duong (1992).

A fração C2 teve seus constituintes identificados através dos valores máximos de absorção (espectro apresentado no Anexo 2.c) comparados aos de padrões dos ácidos cinâmicos e mistura (apresentados da Tabela 1) aliados às características visuais sob luz UV e tempo de retenção dos picos cromatográficos, juntamente com os valores de  $R_f$ , cujos dados estão resumidos nas Tabelas 4 e 5, respectivamente.

Nota-se a presença característica do pico na região de 300-330 nm indicativo da existência de ácidos cinâmicos (HARBORNE, 1994). A presença de seis manchas e seis picos, respectivamente na placa e perfil cromatográfico da fração C2 (Figura 4) e de apenas cinco após sua hidrólise alcalina sinaliza a existência de derivados de ésteres de ácidos cinâmicos com o ácido quínico (como são comumente encontrados na natureza), sendo pois constituída a fração deste último ácido e dos ácidos p-cumárico, ferúlico, caféico e sinápico, estando estes dados de acordo com os reportados por PATON (1992).

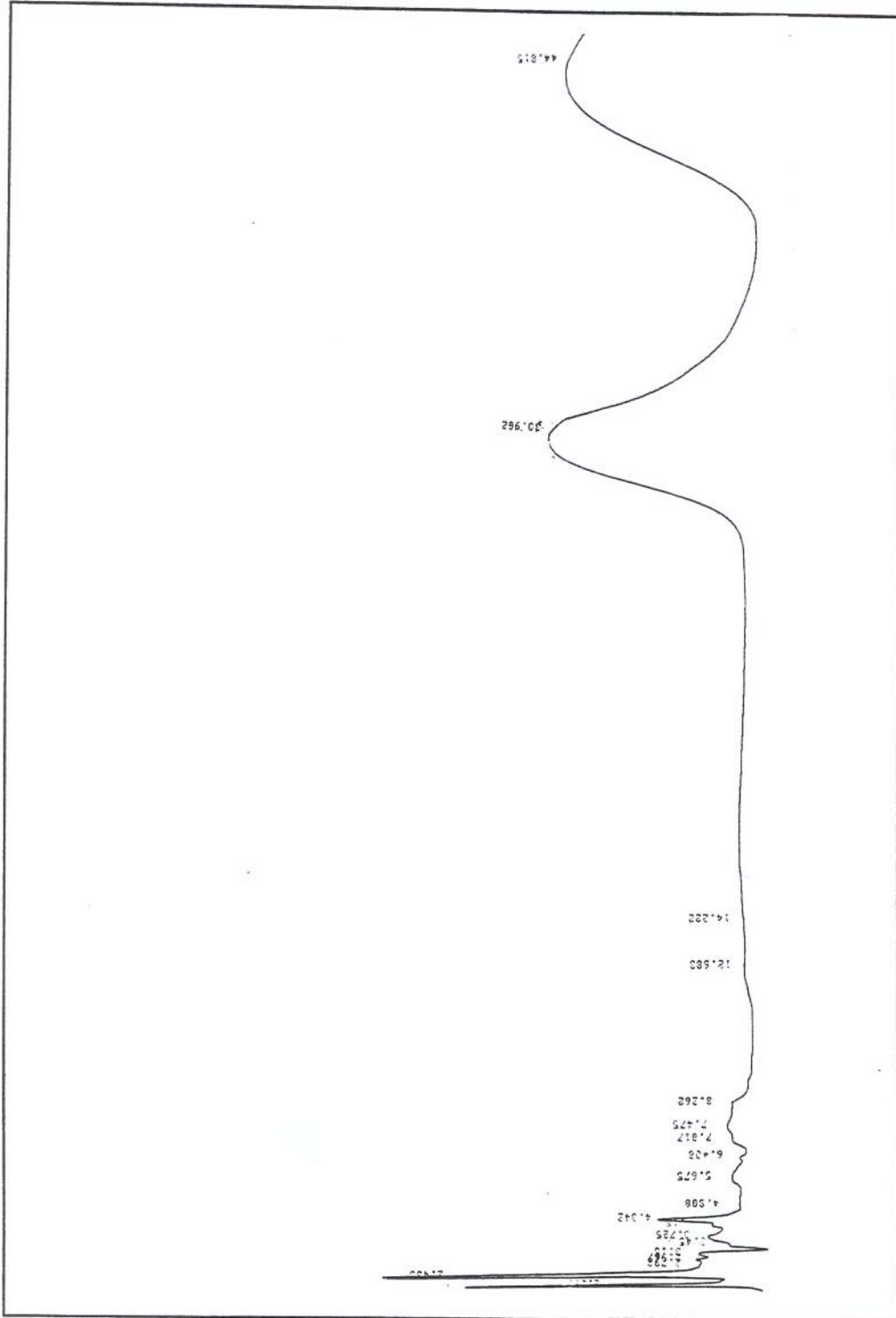


Figura 3: Perfil cromatográfico da fração 1 (C1) da cana. Condições de análise descritas no texto

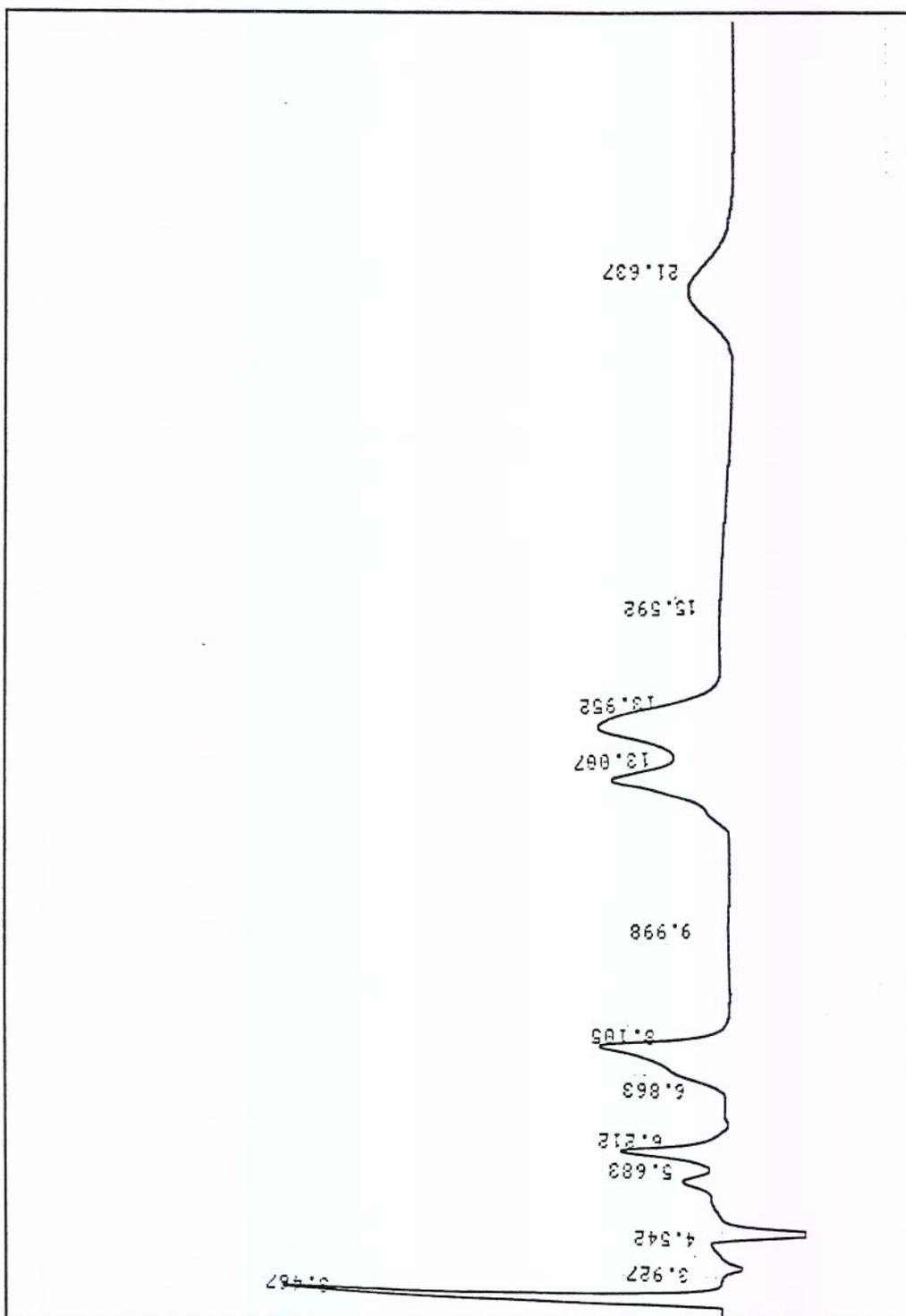


Figura 4: Perfil cromatográfico da fração 2 (C2) da cana. Condições de análise descritas no texto

**Tabela 1.** Máximos de absorção ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) dos extratos metanólicos de colmo esuas frações isoladas (C1, C2 e C3), e dos extratos metanólicos de folha, bainha e palmito e seus respectivos e seus hidrolisados ácidos (H.Ác.) e alcalinos (H.Alc.), antes e após adição dos reagentes de deslocamento NaOMe,  $\text{AlCl}_3$  e  $\text{AlCl}_3+\text{HCl}$  e dos padrões de ácidos cinâmicos e flavonas (em metanol) e ácidos benzóicos (em etanol)

Amostra	$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ NaOMe	$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ $\text{AlCl}_3$	$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ $\text{AlCl}_3+\text{HCl}$
Extrato de colmo	230, 268 <sub>(sh)</sub> , 332 <sub>(sh)</sub>	228, 370	224, 276, 326	226, 272, 326
Fração C1	232, 268 <sub>(sh)</sub> , 348 <sub>(sh)</sub>	234, 418 <sub>(sh)</sub>	222, 268 <sub>(sh)</sub> , 340 <sub>(sh)</sub>	220, 270 <sub>(sh)</sub> , 340 <sub>(sh)</sub>
Fração C1 (H.Ác.)	226, 274, 320 <sub>(sh)</sub>	224, 272, 360	230, 270, 330	230, 276, 332
Fração C2	238, 270, 330	234, 402	216, 270 <sub>(sh)</sub> , 330 <sub>(sh)</sub>	216, 272, 336
Fração C2 (H.Alc.)	232, 270, 332	228, 272, 368	234, 268, 276, 332	232, 276, 332
Fração C3	232, 268	232, 324 <sub>(sh)</sub>	236, 270	234, 272
Fração C3 (H.Ác.)	236, 268	240, 324	234, 274, 316 <sub>(sh)</sub>	236, 276, 316
Extrato de palmito	232, 296, 326	230, 376	228, 300, 332	230, 296, 326
Palmito (H.Ác.)	238, 276, 328	242, 268, 362	232, 274	232, 274
Palmito (H.Alc.)	224, 284, 320	222, 328	230, 278, 316	230, 270, 312
Extrato de folha	224, 276, 322, 416	224, 272, 370	232, 272, 318	234, 282, 318, 394, 416
Folha (H.Ác.)	228, 276, 328 <sub>(sh)</sub> , 414	230, 274, 370	232, 272, 318	234, 282, 318, 394, 416
Folha (H.Alc.)	204, 278, 398	206, 274, 398	212, 278, 318, 406	212, 280, 408
Extrato de bainha	236, 272, 318	238, 376	232, 274, 318	232, 280, 322
Bainha (H.Ác.)	230, 280, 324 <sub>(sh)</sub>	230, 274, 360	228, 278, 316	228, 280, 316
Bainha (H.Alc.)	206, 270	214, 270	228, 276, 320	226, 278, 322
<b>Ácidos cinâmicos</b>				
p-cumárico	222, 290, 310	228, 292, 338	n.d.	n.d.
caféico*	235, 290, 320	247, 330	n.d.	n.d.
ferúlico*	232, 290, 317	238, 331	n.d.	n.d.
sinápico**	231, 290, 312	238, 327	n.d.	n.d.
mistura***	202, 272, 324 <sub>(sh)</sub>	212, 268, 342 <sub>(sh)</sub>	218, 270, 318, 378	216, 276, 318, 378
<b>Ácidos hidroxibenzoicos</b>				
p-hidroxibenzoico*	265	266, 338	n.d.	n.d.
protocatecuico*	260	261, 337	n.d.	n.d.
vanílico*	260	263, 332	n.d.	n.d.
gálico*	272	278, 348	n.d.	n.d.
siringico*	271	278, 338	n.d.	n.d.
salicílico*	235	235, 326	n.d.	n.d.
mistura***	262	266, 346	268, 304	238, 270, 302, 334
<b>Agliconas de flavonas</b>				
Apigenina*	267, 296 <sub>(sh)</sub> , 336	275, 324, 392	276, 301, 348, 384	276, 299, 340, 381
luteolina*	253, 267, 291 <sub>(sh)</sub> , 349	266 <sub>(sh)</sub> , 329 <sub>(sh)</sub> , 401	274, 300 <sub>(sh)</sub> , 328, 426	266, 275, 294 <sub>(sh)</sub> , 355, 385
tricina*	244 <sub>(sh)</sub> , 269, 299 <sub>(sh)</sub> , 350	263, 275 <sub>(sh)</sub> , 330 <sub>(sh)</sub> , 416	258 <sub>(sh)</sub> , 277, 303, 366 <sub>(sh)</sub> , 393	258, 277, 305, 368, 386
Mistura***	220, 266, 326	228, 272, 386	228, 268, 396	230, 271, 298, 371

\* Dados de RIBEREAU-GAYON (1968)

\*\* Dados de HARBORNE (1994)

Sh = ombro de pico de absorção

n.d.= não determinado

**Tabela 2.** Valores de  $R_f$  dos constituintes do extrato metanólico de colmo nos solventes A) água- ácido acético 20 %, B) tolueno- ácido acético- água (50:50:10, v/v) e detecção por coloração com  $AlCl_3$  e luz UV (254 e 366 nm), antes e após exposição aos vapores de  $NH_3$

Mancha Nº	$R_f$ (x 100)		Coloração			
	Solvente		Luz UV		Luz UV	$AlCl_3$ 5 %
	A	B	254 nm	366 nm	+ $NH_3$	
1	3,0	3,6	-	marrom	marrom	verde
2	3,8	4,8	-	marrom	marrom	verde
3	4,4	5,6	-	roxa	marrom	verde
4	6,0	6,8	-	roxa	amarela	verde
5	6,2	7,1	-	azul fluor.	marrom	verde amar.
6	6,8	13,3	-	marrom	amarela	amarela
7	8,0	13,6	-	roxa	amarela	amarela
8	13,0	15,0	-	roxa	amarela	amarela
9	13,5	17,1	-	roxa	amarela	amarela
10	15,0	19,0	-	azul fluor.	amarela	amarela
11	17,8	21,7	-	roxa	amarela	amarela
12	18,6	25,0	lilás	azul fluor.	amarela	verde
13	32,1	25,6	lilás	azul fluor.	amarela	amarela
14	34,0	26,8	lilás	azul fluor.	amarela	amarela
15	37,8	27,8	lilás	azul fluor.	amarela	rosa
16	41,0	35,0	lilás	azul fluor.	amarela	rosa
17	48,0	41,6	roxa	azul fluor.	amarela	rosa
18	49,2	50,0	roxa	azul fluor.	amarela	rosa
19	56,4	54,3	roxa	azul fluor.	amarela	rosa
20	58,1	60,0	roxa	azul fluor.	amarela	rosa
21	64,3	66,0	roxa	azul fluor.	amarela	rosa
22	62,0	71,4	roxa	azul fluor.	marrom	rosa
23	72,0	75,2	roxa	azul fluor.	marrom	rosa
24	78,0	106,0	-	azul fluor.	amarela	rosa

Os valores dos máximos de absorção para a fração C3 e C3/H.Alc. (Tabela 1) e do  $\Delta\lambda$  em NaOMe com valor superior a 60 nm (indicativo de grupo hidroxila em posição *para*) para ambas frações estão em concordância com aqueles encontrados para os padrões dos ácidos benzóicos. A identificação conclusiva é alcançada pela comparação dos valores de  $R_f$  e coloração (Tabela 6) e valores de tempo de retenção comparados aos dos padrões (Tabela 4). Cabe ressaltar que foram obtidos no perfil cromatográfico de CLAE (Figura 5) quatorze picos,

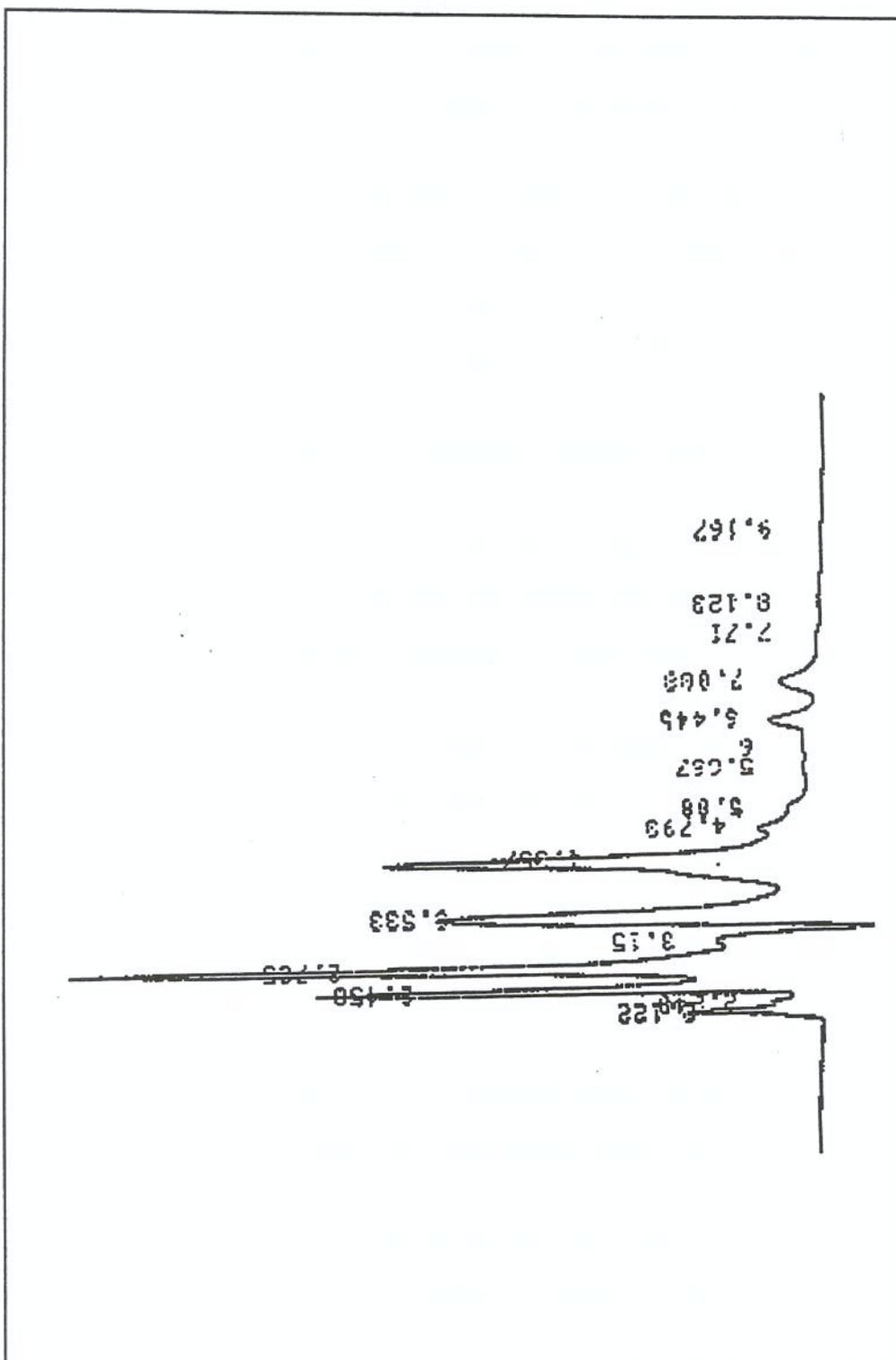


Figura 5. Perfil cromatográfico obtido por CLAE da fração 3 (C3). Condições de análise descritas no texto.

possivelmente derivados dos ácidos hidroxibenzóicos, sendo 5 e 6 a mais que os encontrados por CARPENTER, CLARKE & ROBERTS (1975) e por CURTIN & PATON (1980), respectivamente. O comportamento cromatográfico dos produtos da hidrólise alcalina dessa fração revelou a existência de 6 ácidos: gálico, p-hidroxibenzóico, protocatecuico, siríngico, salicílico e vanílico, ou seja, três a mais que os encontrados por PATON (1978) no caldo-de-cana submetido à hidrólise alcalina. As diferenças podem ser explicadas pela melhor eficiência do solvente acetato de etila na extração desses compostos.

Os extratos de folha, bainha e palmito foram submetidos separadamente às hidrólises ácida e alcalina e seus compostos parcialmente identificados através de seus dados espectrais (Tabela 1), valores de  $R_f$  em dois solventes e visualização sob luz UV, antes e após exposição aos vapores de amoníaco e coloração com  $FeCl_3/AlCl_3$ , sempre comparados aos resultados de padrões.

Os espectros de absorção na região UV dos extratos de folha, bainha e palmito, antes e após hidrólise ácida e alcalina, e com ou sem adição de NaOMe apresentados nos Anexos 4, 5 e 6, respectivamente mostraram haver uma semelhança entre o perfil dos espectros do extrato de folha e o de palmito, antes e após hidrólise ácida, o que poderia sugerir que ambos poderiam conter as mesmas agliconas de flavonas, enquanto o da bainha apresenta maior proximidade com os espectros da tricina e os de seus derivados glicosilados (MABRY *et al.*, 1970), possivelmente por esta encontrar-se em maior concentração relativa às outras agliconas de flavonas e seus derivados.

As diferenças observadas entre perfis dos espectros da folha, bainha e palmito comparados ao do colmo (Anexos 5, 6 e 7) reforçam o indício de diferenças consideráveis na natureza e/ou quantidade dos compostos presentes nas diferentes partes da planta. Além disso, o número de manchas

obtidas nas cromatoplacas permitiram considerar que existe na folha, bainha e palmito uma mistura complexa de glicosídeos de flavonas (sem entretanto, poder-se especular sobre as quantidades presentes).

**Tabela 3.** Valores de  $R_f$  dos constituintes das frações C1 e C1/H.Ác. nos solventes A) água- ácido acético 20 %, B) tolueno- ácido acético- água (50:50:10, v/v) e detecção por coloração com  $AlCl_3$  5% e luz UV (254 e 366 nm), antes e após exposição aos vapores de  $NH_3$

Mancha	$R_f$ (x 100)		Coloração			
	Solvente		Luz UV		Luz UV	$AlCl_3$ 5%
Nº	A	B	254	366 nm	+ $NH_3$	
<b>C 1</b>						
1	4,2	6,0	-	marrom	marrom	verde
2	4,3	6,2	-	marrom	marrom	verde
3	5,0	7,2	-	marrom	marrom	amarela
4	5,2	8,0	-	azul fluor.	amarela	verde
5	5,4	13,0	-	azul fluor.	marrom	amarela
6	11,6	13,6	-	roxa	amarela	amarela
7		12,0	-	roxa	amarela	amarela
8	12,2	14,2	-	roxa	amarela	amarela
9	12,6	16,0	-	roxa	amarela	amarela
10	15,0	18,0	-	azul fluor.	amarela	amarela
11	17,0	30,0	-	roxa	amarela	amarela
12	19,0	33,0	-	roxa	amarela	amarela
13	20,0	37,0	-	roxa	amarela	amarela
14	22,0	40,0	-	roxa	amarela	amarela
15	23,0	44,0	-	roxa	amarela	amarela
<b>C 1 / H.Ác.</b>						
1	29,0	45,0	-	azul fluor.	amarela	rosa
2	15,0	30,0	-	roxa	azul fluor.	amarela
3	7,0	18,0	-	roxa	azul fluor.	amarela
Padrões (aglicona de flavonas)						
Apigenina	28	47	-	azul fluor.	amarela	rosa
Luteolina	15	32	--	roxa	azul fluor.	amarela

Tem sido descrita para a folha a presença de pelo menos oito (8) derivados de flavonas (PATON & DUONG, 1992; SMITH & PATON, 1985). Nos experimentos

realizados foram encontrados onze (11) derivados de flavonas, além dos ácidos cinâmicos e benzóicos, compostos cuja caracterização parcial está resumida na Tabela 7. Para a bainha e palmito, não há indicações na literatura sobre a identificação de compostos fenólicos e flavonóides que ocorrem nestas partes da planta.

Se considerarmos que a inclusão dessas partes, na proporção de 80 mg catequina/kg caldo, pode levar a aumento da cor de até aproximadamente o dobro no caso do palmito (LEITE, 2000) e, que este efeito é mais acentuado com o aumento da inclusão aliada ao fato de que as flavonas são resistentes ao processo de clarificação (PATON & SMITH, 1985) por métodos outros que não carbonatação, as investigações no sentido de caracterizar tais impurezas em termos de concentração de compostos fenólicos podem auxiliar as refinarias na resolução dos problemas advindos da introdução quando da colheita mecanizada de cana crua.

Nossos experimentos apontam para um elevado número de derivados de flavonas no palmito, num total de dezoito (18) e de nove (9) para a bainha, além de ácidos cinâmicos e benzóicos, cujas identificações estão apresentadas na Tabela 7.

**Capítulo III – Compostos fenólicos e flavonóides**

**Tabela 4.** Valores de tempo de retenção ( $t_R'$ ) e concentração relativa (%) para extrato de colmo e suas frações C1, C2, C3 e C4, C1/H.Ác. e C2/H.Ác. e dos padrões isolados e misturas dos ácidos hidroxibenzóicos, cinâmicos e agliconas de flavonas

Amostra	Tempo de retenção ( $t_R'$ /minutos) e concentração relativa (%)								
Extrato de colmo	2,90 (4,3)	3,66 (3,0)	3,83 (1,2)	4,12 (9,0)	4,65 (5,4)	5,15 (2,0)	6,03 (5,1)	6,42 (3,0)	
	7,47 (2,0)	8,4 (4,3)	8,74 (2,0)	11,48 (2,8)	12,59 (2,4)	13,78 (2,9)	15,84 (2,7)		
Fração C1	6,34 (3,0)	6,60 (15)	6,78 (2,0)	7,01 (12)	9,01 (21)	10,06 (31)	11,69 (13)		
Fração C1 (H.Ác.)	2,44 (2,0)	3,40 (4,0)	4,34 (3,0)	30,90 (24,0)	33,62 (26,0)	44,82 (37,0)			
Fração C2	3,21 (14,5)	3,56 (16,8)	3,86 (18,5)	7,80 (12,8)	8,55 (18,6)	24,50 (15,8)			
Fração C2 (H.Alc.)	2,38 (3,0)	3,00 (2,7)	5,86 (26,0)	9,38 (9,0)	10,49 (12,0)	13,02 (47,0)			
Fração C3	3,40 (28,7)	4,02 (8,3)	4,20 (27,0)	4,60 (6,0)	4,90 (5,2)	6,21 (9,0)	5,60 (8,0)	7,44 (5,0)	
Fração C3 (H.Ác.)	3,12 (28,8)	4,22 (13,2)	4,67 (13,0)	5,89 (15,6)	6,90 (17,5)	8,02 (11,0)			
Padrões de aglicona de flavonas									
apigenina	29,00								
luteolina	35,42								
Mistura	29,65	36,35							
Padrões de ácidos hidroxibenzóicos									
gálico	3,09								
p-hidroxibenzóico	5,82								
protocatecuico	4,15								
siringico	6,62								
vanílico	7,83								
salicílico	4,48								
mistura	3,20	4,12	4,42	4,81	5,01	6,36	5,82	7,56	
Padrões de ácidos cinâmicos									
p-cumárico	9,56								
caféico	5,97								
cinâmico	18,00								
ferúlico	13,36								
sinápico	10,60								
3,5 cinâmico	22,64								
mistura	3,47	4,54	5,68	6,21	6,86	8,11	13,01	13,95	21,64
Padrão de ácido clorogênico	4,21								
Mistura de ácidos benzóicos cinâmicos e aglic. flavonas	2,27 8,48	2,53 9,01	2,68 13,36	3,06 15,08	3,47 21,82	3,69	4,95	5,29	6,44

**Tabela 5:** Valores de R<sub>f</sub> dos constituintes da fração C2 e C2/H.Alc nos solventes A: água-ácido acético 20 % e B: tolueno-ácido acético-água (50:50:10, v/v) e detecção por coloração com FeCl<sub>3</sub> e luz UV (254 e 366 nm), antes e após exposição aos vapores de NH<sub>3</sub>

Mancha	R <sub>f</sub> (x 100)		Coloração			
	Solvente		Luz UV		Luz UV	FeCl <sub>3</sub>
	A	B	254 nm	366 nm	+ NH <sub>3</sub>	
<b>C 2</b>						
1	23,1	17,4	roxo	—	marrom	amarelo
3	26,9	22,0	—	azul flúor.	marrom	amarelo
4	32,1	24,7	—	verde flúor.	marrom	amarelo
5	36,2	25,4	—	verde fluor.	marrom	amarelo
6	41,0	35,2	—	azul flúor.	marrom	amarelo
<b>C2/H.Alc.</b>						
1	30,2	18,4	—	azul fluor.	marrom	amarelo
2	33,1	19,7	—	verde fluor.	marrom	amarelo
3	36,2	21,6	—	verde fluor.	marrom	amarelo
4	40,5	25,4	—	azul fluor.	marrom	amarelo
<b>Padrões</b>						
Ácido clorogênico	23,0	16,8	roxo	—	marrom	amarelo
Ácido p-cumárico	31,0	18,4	—	azul fluor.	marrom	amarelo
Ácido ferúlico	34,0	21,2	—	azul fluor.	marrom	amarelo
Ácido sinápico	37,2	22,2	—	verde fluor.	marrom	amarelo
Ácido caféico	41,7	25,0	—	verde fluor.	marrom	amarelo

**Tabela 6.** Valores de  $R_f$  (x100) dos constituintes das frações C3 e C3/H.Ác. nos solventes A: água-ácido acético 20 % e B: tolueno-ácido acético-água (50:50:10, v/v) e detecção por coloração com  $FeCl_3$  e luz UV (254 e 366 nm), antes e após exposição aos vapores de  $NH_3$

Mancha	$R_f$ (x100)		Coloração			
			Luz UV		Luz UV	$FeCl_3$
	A	B	254 nm	366 nm	+ $NH_3$	
<b>C 3</b>						
1	43,0	13,0	azul fluor.	-	marrom	amarela
2	52,0	48,0	azul fluor.	-	azul	amarela
3	67,0	80,0	azul fluor.	-	marrom	amarela
4	62,0	71,0	azul fluor.	-	marrom	amarela
5	69,0	79,0	azul fluor.	-	marrom	amarela
6	84,0	106,3	-	azul fluor.	marrom	amarela
7	25,0	13,6	roxa	roxa	marrom	amarela
<b>C 3 / H.Ác.</b>						
1	40,0	11,0	azul fluor.	-	marrom	amarela
2	48,0	45,0	azul fluor.	-	marrom	amarela
3	64,0	76,0	azul fluor.	-	marrom	amarela
4	57,0	63,0	azul fluor.	-	marrom	amarela
5	65,0	69,0	azul fluor.	-	amarela	amarela
6	78,0	100,0	-	azul fluor.	amarela	amarela
<b>Padrões</b>						
Ácido gálico	45,0	15,0	azul fluor.	-	marrom	amarela
" p-hidroxibenzóico	54,0	40,0	azul fluor.	-	marrom	amarela
protocatecuico	68,0	70,0	azul fluor.	-	marrom	amarela
siringico	62,0	73,0	azul fluor.	-	marrom	amarela
salicílico	74,0	102,0	azul fluor.	-	amarela	amarela
vanílico	70,0	89,0	azul fluor.	-	amarela	amarela

**Tabela 7.** Valores de  $R_f(x100)$  dos constituintes do extrato de bainha nos solventes A) água- ácido acético 20 %, B) tolueno- ácido acético- água (50:50: 10, v/v) e detecção por coloração com  $AlCl_3$  ou  $FeCl_3$  e luz UV (254 e 366 nm), antes e após exposição aos vapores de  $NH_3$

Mancha	$R_f$ (x 100)		Coloração			
	Solvente		Luz UV		Luz UV	$AlCl_3/FeCl_3^*$
Nº	A	B	254	366 nm	+ $NH_3$	
1	4,3	6,5	-	marrom	marrom	verde
2	4,9	6,9	-	roxa	amarela	amarela
3	5,1	7,3	-	roxa	amarela	amarela
4	5,1	8,4	-	roxa	amarela	amarela
5	7,0	10,2	-	azul fluor.	amarela	amarela
6	10,3	14,5	-	azul fluor.	amarela	amarela
7	14,8	18,5	-	azul fluor.	amarela	amarela
8	18,3	32,1	-	roxa	amarela	amarela
9	19,6	34,3	-	roxa	amarela	amarela
10	21,3	18,0	roxa	-	marrom	amarela*
11	27,2	23,0	-	azul fluor.	marrom	amarela*
12	33,4	18,2	-	azul fluor.	marrom	amarela*
13	37,6	21,4	-	azul fluor.	marrom	amarela*
14	41,8	26,0	-	azul fluor.	marrom	amarela*
15	45,3	17,0	azul fluor.	-	marrom	amarela*
16	53,8	38,7	azul fluor.	-	marrom	amarela*
17	64,0	69,8	azul fluor.	-	marrom	amarela*
18	66,2	73,2	azul fluor.	-	marrom	amarela*
19	70,7	89,3	azul fluor.	-	amarela	amarela*

**Tabela 8.** Valores de  $R_f(x100)$  dos constituintes do extrato de folha nos solventes A) água- ácido acético 20 %, B) tolueno- ácido acético- água (50:50: 10, v/v) e detecção por coloração com  $AlCl_3$  ou  $FeCl_3$  e luz UV (254 e 366 nm), antes e após exposição aos vapores de  $NH_3$

Mancha	$R_f$ (x 100)		Coloração			
	Nº		Luz UV		Luz UV	$AlCl_3/FeCl_3^*$
	A	B	254	366 nm	+ $NH_3$	
1	4,3	6,2	-	marrom	marrom	verde
2	5,0	6,8	-	marrom	marrom	verde
3	5,2	8,2	-	azul fluor.	amarela	amarela
4	7,0	17,7	-	azul fluor.	amarela	verde
5	7,4	19,0	-	azul fluor.	amarela	verde
6	11,6	13,7	-	azul fluor.	amarela	verde
7	14,3	15,2	-	roxa	amarela	amarela
8	16,7	22,7	-	azul fluor.	amarela	amarela
9	19,7	33,4	-	roxa	amarela	amarela
10	20,1	38,5	-	roxa	amarela	amarela*
11	23,0	45,2	-	roxa	amarela	amarela*
12	23,7	19,8	roxa	-	marrom	amarela*
13	27,2	23,5	-	azul fluor.	marrom	amarela*
14	33,6	18,6	-	azul fluor.	marrom	amarela*
15	37,4	22,0	-	azul fluor.	marrom	amarela*
16	42,0	26,5	-	azul fluor.	marrom	amarela*
17	54,2	41,0	azul fluor.	-	marrom	amarela*
18	62,7	74,3	azul fluor.	-	marrom	amarela*
19	67,8	86,4	azul fluor.	-	amarela	amarela*
20	70,6	90,2	azul fluor.	-	amarela	amarela*
21	74,6	100,0	azul fluor.	-	amarela	amarela*

**Tabela 9.** Valores de  $R_f(x100)$  dos constituintes do extrato de palmito nos solventes A) água- ácido acético 20 %, B) tolueno- ácido acético- água (50:50: 10, v/v) e detecção por coloração com  $AlCl_3$  ou  $FeCl_3$  e luz UV (254 e 366 nm), antes e após exposição aos vapores de  $NH_3$

Mancha	$R_f (x 100)$		Coloração			
	Solvente		Luz UV		Luz UV	$AlCl_3/FeCl_3^*$
Nº	A	B	254	366 nm	+ $NH_3$	
1	4,3	6,2	-	marrom	marrom	verde
2	4,9	7,0	-	marrom	marrom	verde
3	5,2	7,3	-	azul fluor.	amarela	amarela
4	7,0	10,0	-	azul fluor.	amarela	verde
5	7,4	12,1	-	azul fluor.	amarela	verde
6	7,9	12,8	-	azul fluor.	amarela	verde
7	8,4	13,6	-	azul fluor.	amarela	amarela
8	8,8	13,9	-	azul fluor.	amarela	amarela
9	10,5	15,6	-	azul fluor.	amarela	amarela
10	11,8	17,0	-	azul fluor.	amarela	amarela*
11	12,4	17,7	-	azul fluor.	amarela	amarela*
12	15,3	21,4	-	azul fluor.	amarela	amarela*
13	17,3	31,6	-	azul fluor.	amarela	amarela*
14	18,6	32,5	-	azul fluor.	amarela	amarela*
15	19,7	40,0	-	azul fluor.	amarela	amarela*
16	20,8	42,9	-	azul fluor.	amarela	amarela*
17	21,6	48,0	-	azul fluor.	amarela	amarela*
18	23,7	48,7	-	azul fluor.	amarela	amarela*
19	23,7	17,3	roxa	-	marrom	amarela*
20	31,3	20,0	-	azul fluor.	marrom	amarela*
21	32,5	21,2	-	azul fluor.	marrom	amarela*
22	34,0	18,7	-	azul fluor.	marrom	amarela*
23	37,2	22,0	-	azul fluor.	marrom	amarela*
24	40,9	24,8	-	azul fluor.	marrom	amarela*
25	42,0	25,8	-	azul fluor.	marrom	amarela*
26	45,0	17,6	-	azul fluor.	marrom	amarela*
27	54,2	38,6	azul fluor.	-	marrom	amarela*
28	64,3	69,2	azul fluor.	-	marrom	amarela*
29	66,7	73,2	azul fluor.	-	amarela	amarela*
30	68,9	84,0	azul fluor.	-	amarela	amarela*
31	71,0	90,0	azul fluor.	-	amarela	amarela*

**Tabela 10:** Compostos fenólicos presentes na bainha, folha e palmito de cana-de-açúcar (+ = presente; – = ausente)

	Folha	Bainha	Palmito
<b>Agliconas de flavonas</b>			
Apigenina	+	+	+
Luteolina	+	+	+
Tricina	+	+	+
<b>Ácidos hidroxibenzóicos</b>			
gálico	–	+	+
p-hidroxibenzóico	+	+	+
protocatecuico	–	+	+
vanílico	+	+	+
siringico	+	+	+
salicílico	+	–	+
gentísico	+	–	–
<b>Ácidos cinâmicos</b>			
o-cumárico	–	–	+
p-cumárico	+	+	+
caféico	+	+	+
ferúlico	+	+	+
sinápico	+	+	+
3,5 hidroxicinâmico	–	–	+
Ácido clorogênico	+	+	+

## **4. CONCLUSÕES**

Para fins de análise e de aplicação eficiente do processo de clarificação em caldos de cana crua, onde impurezas como folha, bainha e palmito possam ser incluídas, a caracterização dos compostos que podem contribuir na cor e persistir ao final do processo de obtenção do açúcar é de grande valia.

Foram encontrados no caldo e confirmados através da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), derivados de ácidos cinâmicos e hidroxibenzóicos, além de derivados de flavonas apigenina, luteolina e tricina. Observou-se composição mais complexa nas outras partes da cana, como nove (9) derivados de flavonas na bainha, onze (11) na folha e dezoito (18) no palmito, além dos ácidos cinâmicos e benzóicos. As folhas, bainhas e palmito contêm compostos pertencentes às classes já encontradas no colmo com adição de outros não descritos para este, como os ácidos 3,5-dihidroxicinâmico, o-cumárico e gentísico. A identificação final de todos estes derivados exige uma posterior elucidação dos glicosídeos e das respectivas posições das ligações às agliconas.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

CURTIN, J.H. & PATON, N.H. The quantitative analysis of phenolic acids from sugar liquors by High Performance Liquid Chromatography. INTERNATIONAL SOCIETY OF SUGAR CANE TECHNOLOGIST CONGRESS, 17., 1980, Manila. **Proceedings**. Manila, 1980, p. 2361-2372.

DANIELS, J.; PATON, N.H.; SMITH, P. & WILLIAM S., C.A. Further studies on leaf flavonoids as evolutionary indicators in *Saccharum officinarum* L. . INTERNATIONAL SOCIETY OF SUGAR CANE TECHNOLOGIST CONGRESS, 17., Manila 1980, **Proceedings**. Manila, 1980. p.

FARBER, L. & CARPENTER, F.G. Identification of cane pigments that persist into refined sugar. INTERNATIONAL SOCIETY OF SUGAR CANE TECHNOLOGIST CONGRESS, 14., New Orleans, 1971, **Proceedings**. Baton Rouge: Franklin Press, 1972, p. 1589-1600.

FARBER, L; CARPENTER, F.G. & McDONALD, E.J. Separation of colorants from cane sugar. TECH. SESSION OF CANE SUGAR REFINING RESEARCH, New Orleans, 1968, **Proceedings**. New Orleans: Agricultural Research Service, 1970, p. 85-104.

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

- GOODACRE, B.C. & COOMBS, Formation of color in cane juice by enzyme catalised reaction. Part II. **International Sugar Journal**, v. 80, p. 323-326, 1978.
- GROSS, D. & COOMBS, J. Chlorogenic and caffeic acids in sugar cane. **International Sugar Journal**, v. 73, p. 100, 1971.
- GUPTA, A.P. & SRIVATSA, S.S. Quantitative studies on the phenolics present in direct white sugars. INTERNATIONAL SOCIETY OF SUGAR CANE TECHNOLOGIST CONGRESS, 17., 1980, Manila. **Proceedings**. Manila, 1980, p. 2361-2372.
- HARBORNE, J. B. Flavonoids: advances in research since 1986, Chapman & Hall, London, 1994.
- HON-JUN, F. White sugar quality improvement in China. **International Sugar Journal**, v. 97, n. 1158, p. 272-274, 1995.
- JIMENEZ, P.O. & SAMANIEGO, R.L. Enzymic browning in cane juice. **Crystallizer**, v. 4, p. 10-11, 1981.
- LARRAHONDO A., J.E. Las no sacarosas de la cana de azucar y su impacto en los factores de calidad y rendimiento azucarero. Topics en productos naturales. CONGRESO COLOMBIANO DE FITOQUIMICA, 5., Medellin, 1997, **Anais**. Medellin, 1997, p. 475-485.
- LARRAHONDO, J.E.; GIRALDO, J.J.; GODSHALL, M.A. & CLARKE, M.A. Separation and GC-MS identification of colombian raw sugar constituents. INTERNATIONAL SOCIETY OF SUGAR CANE TECHNOLOGIST CONGRESS, 22., Cartagena, 1995, **Proceedings**. Cali: Tecnicaña, 1996, p. 280-282.

- LEITE, R.A. **Contribuição dos compostos fenólicos à cor no processamento de cana-de-açúcar crua.** Campinas, 2000. 120 p. Dissertação (Mestre em Ciência de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- MABRY, T.J.; MARKHAM, K.R. & THOMAS, M.B. The systematic identification of flavonoids. Springer-Verlag, New York, 1970.
- MAESTRO-DURÁN, R.; BORJA-PADILLA, R.; LEÓN-CAMACHO, M. LUQUE-GONZALEZ, M. & MARTÍN-MARTÍN, A. Compuestos fenólicos em melazas de canã de azucar. **Revista Espanhola de Ciência y Tecnologia de Alimentos**, v. 34, n. 3, p. 333-338, 1994.
- MARKHAM, K.R. Techniques of flavonoid identification, Academic Press, London, 1982.
- MISRA, K. & MISHRA, C.S. Flavonoids of *Saccharum officinarum* flowers. **Indian Journal Chemistry**, 18B, p. 88, 1979.
- PATON, N.H. A method for the separation and identification of phenolic acids in sugar products. INTERNATIONAL SOCIETY OF SUGAR CANE TECHNOLOGIST CONGRESS, 16., 1977, São Paulo, **Proceedings**. São Paulo, 1978, p. 2635-2643.
- PATON, N.H. Sugar cane phenolics and first expressed juice colour. Part I. Determination of chlorogenic acid and other phenolics in sugar cane by HPLC. **International Sugar Journal**, v. 94, n. 1121, p. 99-102, 108, 1992.
- PATON, N.H. & DUONG, M. Sugar cane phenolics and first expressed juice colour. Part III. **International Sugar Journal**, v. 94, n. 1124, p. 170-176, 1992.

PATON, N.H. & SMITH, P. Dados não publicados, citados por SMITH, P.; PATON, N.H. Sugarcane flavonoids. **Sugar Technology Review**, v. 12, p. 117-142, 1985.

PATON, N.H. & SMITH, P. On HPLC study of the changes in colorant composition following factory decolorisation of raw liquors with bone char, resin and granular carbon. Sugar Processing Research Conference. Agricultural Research Series, p. 1-21, 1982.

RAMSINGH, R.A. Studies on the origins of colour and its development in the processing of sugar. ANNUAL GEN. MEETING JAMAICA ASSOCIATION SUGAR TECHNOLOGY, 52., Nov, 1988.

RIBÉREAU-GAYON, P. Les Composés Phénoliques des Végétaux. Ed. Dunod, Paris. 1968.

SALUNKHE, D.K.; JADHAV, S.J.; KADAM, S.S. & CHAVAN, J.K. Chemical, biochemical, and biological significance of polyphenols in cereals and legumes. **C.R.C. Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 17, n. 3, p. 277-305, 1978.

SHARMA, S.C.; JOHANY, P.C. & RAO, G.S.C. Phenolic content during clarification of cane juice. INTERNATIONAL SOCIETY OF SUGAR CANE TECHNOLOGY CONGRESS, 17., Manila, 1980, **Proceedings**. Manila, 1980. p.

SMITH, P. & HALL, P.M. Sugarcane anthocyanins as colour precursors and phytoalexins. INTERNATIONAL SOCIETY OF SUGAR CANE TECHNOLOGY CONGRESS, New Orleans, 1971, **Proceedings**. New Orleans, 1972, p. 1139-1146.

SMITH, P. & PATON, N.H. Sugarcane flavonoids. **Sugar Technology Review**, v. 12, p. 117-142, 1985.

STEVENS, R. The phenolic constituents of sugar cane. **International Sugar Journal**, v. 61, p. 199, 1959.

WILLIAMS, C.A.; HARBONE, J.B. & SMITH, P. Taxonomic significance of leaf flavonoids in *Saccharum* and related genera. **Phytochemistry**, v. 13, n. 7, p. 1141-1149, 1974.



# *Reflexões sobre as implicações da mecanização da colheita da cana-de-açúcar*

## RESUMO

A agroindústria canavieira passa por transformações devido a economia e mudanças em práticas agrícolas. Aliada à proibição da queimada, a mecanização cresce no país, resultando em alterações no processamento (maior inclusão de impurezas vegetais), redução da mão-de-obra rural, etc. Neste trabalho, foram observadas as várias faces que envolvem o setor canavieiro: agricultura, trabalhadores, indústrias, distribuidoras, etc, além de toda a repercussão social e ambiental de suas transformações. Através de entrevistas e revisão da literatura, foi possível traçar um esboço da atual situação e perspectivas do setor.

Dadas as características de produção de cada região, alguns autores relataram a necessidade de diferenciação frente à legislação ambiental e de alternativas para o desenvolvimento do setor. Observou-se a possibilidade da cana ser uma cultura menos danosa do que aquela comumente utilizada atualmente, seja por práticas agrícolas mais equilibradas e com uso dos resíduos no próprio cultivo ou ainda, pela co-geração de energia a partir do bagaço, compondo um sistema integrado e com maior possibilidade de sustentabilidade.

O objetivo fundamental deste trabalho foi, então, levar à discussão a queimada e os aspectos envolvidos em sua proibição, considerando o aspecto agrícola, ambiental e as conseqüências sociais observadas.



## 1. INTRODUÇÃO

Há muitos anos, o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de cana-de-açúcar. Em 1990, já era o terceiro em produção e consumo de açúcar, perdendo somente para a Índia e União Européia. Analisando-se a produção dos últimos anos, observa-se que o açúcar sempre teve uma alta produção nacional, enquanto a do álcool teve uma significativa elevação na década de 80, superando a de açúcar em 1985 e desde então, manteve-se em alta. Em 1997, dois terços (190 milhões de toneladas) da produção canavieira era voltada para a obtenção de álcool combustível, enquanto o restante (110 milhões toneladas) eram destinadas ao açúcar (BUZZANELL, 1997).

A superprodução ocasionada pelo aumento da produtividade agrícola e industrial, juntamente com a crise do Programa Nacional da Álcool (ProÁlcool), colaboraram para as dificuldades do setor. Além disso, as possibilidades de exportação são pequenas devido a produção de metanol e etanol de uva na Europa e, nos Estados Unidos a partir de seus excedentes de cereais (SILVA, 1999).

Abre-se, então, a perspectiva de exploração de novos produtos e a comercialização de energia co-gerada a partir da queima do bagaço. Outro fator que vem estimulando a discussão na área canavieira é a proibição da queimada em todo o território nacional, o que segundo alguns autores, implicará no desequilíbrio social de várias regiões até que novas condições de manejo sejam adotadas. Além da mecanização do plantio e corte, o próprio sistema logístico das usinas vem se modificando, desde que muitas áreas arrendadas para cana vêm sendo devolvidas e há também excesso de oferta de matéria-prima, o que deixa o fornecedor em situação desfavorável de negociação.

Tais mudanças acentuam a importância da integração da área agrícola com a industrial e comercial, visando a intensificação da produtividade e redução da área e produção. Neste sentido, vários pesquisadores e setores envolvidos (produtores, sindicatos rurais, certificadoras, etc) vêm estudando alternativas e contribuindo para desenvolver produtos e processos com opções ecologicamente compatíveis, a fim de minimizar os impactos nesta fase de transição.

O objetivo fundamental deste trabalho foi levar à discussão a queimada e os aspectos envolvidos em sua proibição, considerando o aspecto agrícola, ambiental e as conseqüências sociais observadas.

Os objetivos mais específicos deste trabalho são:

1. observar o tipo de prática agrícola mais utilizado em cada região
2. obter conhecimentos sobre o manejo de cana-de-açúcar considerados ecológicos e formas alternativas de sustento
3. contribuir para a discussão sobre a proibição da queimada, tradicional e polêmica prática agrícola

## 2. A queimada

A utilização do fogo pelo homem vem de tempos remotos e perdura nos dias de hoje como uma ferramenta para a “limpeza” de áreas a serem cultivadas ou de colheita de plantações. A queima do canavial, prática largamente difundida no país, torna a retirada dos toletes bastante facilitada em relação ao restante do “trash” vegetal, o que traz conseqüências na velocidade e economia da colheita (FURLANI *et al.*, 1996; ROZEFF, 1998). Além disso, a queima de material vegetal evita sua inclusão ao processamento, seja pelo corte manual ou mecânico.

Nos Estados Unidos (EUA), alguns órgãos são responsáveis pela regulamentação das práticas agrícolas, envolvendo meio ambiente e segurança (saúde). A queimada não é proibida e o que se advoga é que esta prática deve ser feita em condições controladas para que queime uma área específica, produza pequena quantidade de fumaça e que o vento seja capaz de “diluir” esta poluição (ROZEFF, 1998).

Além de facilitar o corte, aqueles que são favoráveis à queimada relatam também o efeito fitosanizante do fogo para evitar predadores, principalmente ratos que deixam na cana resíduos perigosos à saúde. As queimadas são realizadas durante o dia para seu controle, e também para evitar umidade nas folhas e inversões significantes. Segundo STUPIELLO (1989), este tipo de queima é denominado “à quente” (das 12 às 16 horas), enquanto aquela realizada no período noturno (19 às 7 horas), chamado “à frio”, proporciona uma matéria-prima de melhor qualidade em termos de deterioração microbiológica nas cascas dos colmos.

Apesar de proibida no Brasil e provocar perdas tecnológicas (exsudação), a prática da queimada é rotineira e segundo produtores de várias regiões, necessária para conservar o emprego de trabalhadores rurais e a própria produção. Neste sentido, desde que legislações federal e estadual vigentes limitaram seu uso, diversas propostas foram encaminhadas à Secretaria do Meio Ambiente para minimizar o impacto destas mudanças.

Em Ribeirão Preto (S.P.), por exemplo, representantes do setor sucroalcooleiro do Estado propuseram a realização de queimadas durante às madrugadas, três vezes na semana, e caso não se tenha alternativas, estes produtores ameaçam não colher a cana. O problema é grave, desde que a agroindústria da cana é responsável por 35 % do PIB rural do Estado de São

Paulo. Somente nesta região, o volume estimado para a safra do corrente ano é de 80 milhões de toneladas de cana, que gerariam 4 milhões em negócios, e a não liberação da queimada resultaria em desemprego em massa (Folha de São Paulo, 1999). Na mesma ocasião, foram noticiados no Estado do Paraná casos semelhantes, onde produtores protestam buscando alternativas, e por outro lado, alguns setores com críticas severas à liberação da queimada (Folha de Londrina, 1999).

CUNHA (1999), ex-juiz criminalista, relata que há falta de controle ou omissão em casos de punição por órgãos responsáveis como a CETESB, que tem a função de fiscalizar o meio ambiente e a saúde pública. Este autor questiona também a ação da polícia, promotores e juizes do país, que segundo o autor, não se dão conta dos prejuízos causados para a economia local devido à poluição.

*“Tentar modificar essas leis a fim de se permitir o retorno das queimadas, é regredir e não ter uma visão holística do problema. Acredito que concessões temporárias, pequenos ajustes e outras medidas contemporizadoras possam ser negociadas com os governos estadual e federal, porém, desejar caracterizá-las para voltar-se ao passado, não faz sentido numa época onde as atividades humanas, sejam elas quais forem, estão interligadas e a preocupação com o ambiente e o chamado desenvolvimento sustentável se fazem presentes cada vez mais na consciência dos cidadãos que almejam um futuro melhor para as gerações futuras.”*

RIPOLI (1999)

Deste modo, observa-se que o assunto requer muito estudo e diálogo entre produtores, indústrias, economia e ambientalistas de várias regiões do país, pois a questão é polêmica e há controvérsias entre os próprios representantes

governamentais. Enquanto se observa, por exemplo, a posição ambientalista do Promotor de Justiça do Meio Ambiente de Ribeirão Preto, Marcelo Goulart, o qual evidencia em seus trabalhos a *função socioambiental* da propriedade rural, encontra-se também Paulo Nogueira Neto (1999), do Conselho Nacional do Meio Ambiente, que questiona a proibição da queimada para a cana, desde que é legitimada sua prática periódica para pastagens, restos agrícolas ou áreas degradadas.

Segundo HERRERA & RIVACOBÁ (1999), as políticas estabelecidas para modificar a falta de cumprimento ambiental são de dois tipos gerais: as que utilizam incentivos, onde são cobrados impostos ou encargos, de acordo com os danos causados pelos poluidores e as que aplicam restrições quantitativas, que não apresentam essa flexibilidade. As legislações e regulamentações mais completas incluem o direito do cidadão a um ambiente sadio e ecologicamente equilibrado, estabelecendo como legítimo o poder de denunciar os atos que infrinjam esse direito e de reclamar a reparação dos danos causados, prevendo-se por lei, a determinação das responsabilidades e sanções correspondentes. Estes autores relatam que em algumas legislações encontram-se também incluídas a educação ambiental, a pesquisa e o desenvolvimento tecnológico, o fornecimento e o incentivo às atividades de proteção ao meio ambiente, sendo que a cada dia, os aspectos ecológicos são referidos nos tratados internacionais, inclusive nos financiamentos e nos projetos de cooperação internacional.

Por tais motivos, o setor canavieiro reclama dados conclusivos por parte dos cientistas sobre os efeitos da queimada ao meio ambiente, incluindo estudos sobre a liberação de poluentes a fim de determinar a influência desta prática na poluição atmosférica, principalmente de centros urbanos. Por outro lado, apesar de ainda não concluídos, algumas pesquisas apontam o envolvimento da queimada com doenças como câncer e anomalias genéticas, já que estão

presentes na fuligem dezenas de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), substâncias com propriedades carcinogênicas e/ou mutagênicas. Segundo SILVA & FROES (1998), entre os compostos encontrados na fuligem sedimentável da queima estão 16 daqueles considerados contaminantes prioritários pela *Environmental Protection Agency* (US EPA).

### **3. O trabalhador**

Enquanto canavieiros e usineiros chamam a atenção do Estado para a “falta de incentivo à produção, dificuldade de colheita e transporte, etc” e pedem subsídios para o setor sucroalcooleiro, pouco mudou a situação do trabalhador rural do país em anos. A agroindústria canavieira em crise também passa pela dívida social com milhares de brasileiros, tanto nas indústrias quanto no campo.

Neste último, a grande quantidade de folhagem e outros materiais que crescem em meio à cana-de-açúcar torna bastante difícil seu corte manual sem queima. Assim, o perigo espalha-se por todos os lados (no mato, nas folhas cortantes e no pó da cana que provoca coceira no corpo das pessoas), tem afastado cada vez mais trabalhadores das áreas cultivadas e tornado comum sua substituição por colhedoras mecânicas acessíveis por grandes propriedades ou cooperativas. Lamenta-se, desta forma, o desemprego de trabalhadores rurais, responsáveis por grande parte do desenvolvimento do país (EURIPA, 1999a).

Conforme dados do SEADE/1998, a cana-de-açúcar foi uma das principais culturas em área de cultivada (37,46 %), com alta produção agrícola (56,40 %) e absorção da força de trabalho rural (32,27 %) do Estado de São Paulo (CARON & ROMANACH, 1999). Porém, com as mudanças ocorridas desde então, a ORPLANA, que congrega produtores de cana do Estado de São Paulo, estimou o desemprego de aproximadamente 90 mil dos trabalhadores rurais na região de

Piracicaba com a mecanização de áreas aptas à colheita de cana sem queima prévia (SPAROVEK *et al.*, 1997).

Segundo Antônio Vitor, do Sindicato dos Trabalhadores nas Indústrias do Açúcar, da Alimentação e Afins da região de Sertãozinho (S.P.), a mecanização, que substitue 120 trabalhadores/máquina, foi acelerada e deu-se em grande parte pela pressão do Ministério Público. Esta mudança ocorreu de forma desordenada, desestruturando o setor e ameaçando o emprego de mais de 600 mil pessoas, somente no Estado de São Paulo (EURIPA, 1999b).

O estudo realizado por ROMANACH & CARON (1999) em uma Agropecuária paulista ligada à Copersucar mostrou que a mecanização da colheita naquelas áreas resultaria na redução da mão-de-obra em 52,73 %, o que significaria dispensar 18,27% do total de empregados daquela agroindústria durante a safra. Esta mudança acarreta também na mudança de perfil do trabalhador, demandando mais qualificação para os novos postos de trabalho, como mecânicos, operadores de máquinas e tratoristas. Segundo os autores, a tendência é de que o plantio também seja mecanizado, reduzindo ainda mais a força de trabalho envolvida na cultura canavieira, além da influência na força de trabalho sazonal, seja na fase inicial (plantio) ou colheita.

Em agosto de 1999, o Pacto pelo Emprego no Agronegócio Sucroalcooleiro foi assinado pelos governos estadual e federal e diversas cadeias produtivas, que direta ou indiretamente participam do universo da produção de cana, açúcar e álcool no Estado de São Paulo. Segmentos como a indústria de açúcar e álcool, a automobilística e trabalhadores (rurais ou não) mostram-se preocupados com a situação e uma das adequações exigidas pelo setor são programas de requalificação profissional para evitar o fechamento de várias áreas produtivas e

desemprego massivo (ÚNICA, 1999). Entre os acordos firmados por industriais e produtores de cana própria no “Pacto pelo Emprego (...)” está:

- . investir em pesquisa e desenvolvimento, na difusão do conhecimento, promover a sanidade da cultura e treinamento dos trabalhadores, com o objetivo de garantir ganhos constantes de competitividade e proteção à saúde do trabalhador
- . adequar os sistemas de produção de modo a respeitar a legislação ambiental, com ênfase na implantação de matas ciliares, protegendo as nascentes e os cursos d’água, e estabelecer planos de implantação de áreas de reserva legal
- . manter os empregos, permanentes e temporários, no setor da agroindústria da cana-de-açúcar, existentes em 1 de julho de 1999, e buscar soluções de longo prazo para geração e manutenção da oferta de trabalho nos anos subseqüentes;
- . estabelecer parcerias entre trabalhadores, produtores, governos estadual e federal para garantir a requalificação dos trabalhadores do setor, inclusive preparando-os para atividades de operação e manutenção de máquinas agrícolas e educação sanitária, ocupacional e ambiental (Informação ÚNICA, 1999).

Deste modo, espera-se diminuir os impactos das transformações que ocorrem atualmente na área canavieira e demais setores envolvidos. A questão trabalhista, deve portanto, ser modificada daquela observada por CUNHA (1999):

*“Dirão que garantem milhares de empregos. Que tipo de emprego? Esse do bóia-fria? Vi e vivi ao lado dos camponeses expulsos das colônias da policultura e transformados em marginais das cidade e paus-de-arara por décadas.”*



Empresas que almejam selos de qualidade para se diferenciar e atuar em mercados sócio-ambientais também deverão desenvolver programas educacionais para seus trabalhadores, e visando a diminuição da sazonalidade da mão-de-obra e o aumento da oferta de emprego, deverão também promover a diversificação de culturas e integração das atividades agrícolas e industriais. Assim, para a certificação da cana como produto ecológico, deve haver compromisso com o bem estar socio-econômico e respeito à cultura das comunidades locais onde a atividade agroindustrial está inserida (IMAFLOA, 1998).

“No caso específico da certificação sócio-ambiental na cana-de-açúcar, verificamos que o processo de discussão sobre os padrões de certificação da cana trouxe à luz a existência de um amplo consenso sobre o que poderia ser considerado um emprego digno e condições sustentáveis de manejo agrícola no setor sucroalcooleiro, em como a efetiva necessidade de promoção do bem-estar social para as populações envolvidas na dinâmica deste complexo.” (PAIXÃO, citado por EURIPA, 1999c)

#### 4. O mercado canavieiro

Analisando-se a história do setor canavieiro, observa-se que muitas dificuldades podem ser creditadas a erros de anos anteriores, em que não se alcançava preço para os derivados de cana, principalmente o álcool e se continuou a produzi-lo, inflando o mercado. No final de 1999, foi registrado o valor do álcool hidratado por volta de R\$ 0,40, o que não remunerava a produção, mas também não incorreu em prejuízo – diferentemente do que ocorria em outra épocas. Segundo SOARES (1999):

*“O endividamento do setor foi brutal. Eles estão quebrando as usinas e milhares de produtores de cana que acreditaram no governo. O governo precisa regulamentar as distribuidoras, ou então, nos liberar para vender diretamente aos postos, pois tanto o anidro como o hidratado são produtos prontos para o consumo.”*

No II *Workshop* “Agroindústria Canavieira: crise e reestruturação”, realizado recentemente na Unicamp (1999) sobre as mudanças no setor, representantes das áreas envolvidas nesta questão (agrícola, social, ambiental, legislação e pesquisa) debateram a crise sob vários aspectos e apontaram tendências e perspectivas. Uma das questões levantadas foi a diversificação de produtos nacionais, como a ampliação do mercado “diferenciado” (açúcar líquido, invertido, orgânico, demerara, etc), mesmo porque o padrão de consumo, política, história e produto é diferente daquele internacional (ZANETTI, 1999b). O autor questiona também o papel das Universidades e do governo, *“que continuam favorecendo (subsidiando) quem já está ganhando. Compromisso e imparcialidade? Os projetos de extensão para a área são voltados à mecanização ou engenharia e pouca preocupação social.”*

Assim, questiona-se também o papel das Universidades e Centros de Pesquisa na busca de soluções ou, ao menos, alternativas para a reestruturação

do setor. Talvez o mínimo ou a falta de contato entre usineiros e agricultores com estes centros de desenvolvimento acentue a crise na área, e este panorama só será revertido quando todos aqueles envolvidos (produtores de açúcar e álcool, governo, etc) tornarem-se parceiros nesta busca.

Além disso, a retomada do Pró-Álcool ou ao menos as leis que visem o aumento do consumo de álcool como em mistura à gasolina, já melhorariam um pouco o escoamento da produção agrícola e alcooleira. Porém, se a absorção do excesso de álcool pela sociedade (carros a álcool, bebidas, etc) é lenta, e o produtor brasileiro também encontra dificuldade e preço abaixo do custo para seu açúcar no mercado devido a competitividade, a utilização do bagaço como matéria-prima para ração ou papel, ou sua queima para gerar energia, são opções neste período de transição e crise.

A fibra lignocelulósica do bagaço é utilizada para a produção de papéis e papelões de excelente qualidade, que segundo HERRERA & RIVACOBÁ (1999), competem com derivados da madeira e a substituem em grande parte dos seus usos atuais. Porém, com o bagaço não é possível a produção de papéis que demandem alta tenacidade, devido ao menor comprimento das suas fibras. Assim, seu uso pode ser voltado à produção de aglomerados, sendo uma fonte renovável de matéria-prima fibrosa.

Segundo CORDOBA (1999), a produção de polpa de alto rendimento para papéis de embalagem a partir do bagaço é uma alternativa que requer menor investimento que tecnologias como para co-geração de energia e a recuperação deste é dado em menor período de tempo. Porém, o resíduo para ser processado deve estar dentro de algumas condições, como 50-55% de umidade, o transporte por caminhões “gaiola” até os centros de consumo e estocadas em pilhas por até meses. Este material tem características físico - químicas superiores às fibras

recicladas (aparas), atingindo o preço de R\$ 160,00 a 180,00/tonelada e o processamento para sua obtenção gera uma solução de pH alto (pH 9 a 10), que após misturado ao vinhoto (pH 4 a 4,5), pode ser usado na agricultura devido ao grande valor nutricional.

Quanto à alimentação animal com derivados de cana, principalmente bagaço, é uma área que não necessita grandes investimentos e apresenta impacto rápido na dieta de diferentes tipos de animais e é um mercado assegurado (DIAS, 1999b). Tecnicamente, a cana e os subprodutos da indústria açucareira são capazes de se constituir no suporte alimentício básico, tanto para suínos como para ruminantes, sendo que para este último, uma ampla experiência no uso integral da planta (previamente cortada ou desmedulada) demonstrou que com adequada complementação (pré-digestão da fibra ou adição de precursores glucogênicos), obtém-se bons indicadores e resultados econômicos (HERRERA & RIVACOBÁ, 1999).

Já a co-geração de energia, além de diminuir a necessidade de produção de mais hidrelétricas ou outras fontes energéticas, traz nova dinâmica para o mercado através das comercializadoras (EURIPA, 1999d). A geração de energia pela combustão de bagaço de cana é capaz de suprir a demanda de toda uma região, além da autosuficiência energética da usina. Porém, além da construção de estruturas próprias, esta queima tem um preço: a alta produção de fuligem e gases (especialmente CO<sub>2</sub>), que emitidos à atmosfera contribuem grandemente para o efeito estufa. Instituições de crédito internacionais como Banco Mundial estabeleceram normas de emissão de particulados em caldeiras de bagaço (Quadro 1), as quais encontram-se em vigor em diversos países (HERRERA & RIVACOBÁ, 1999).

**Quadro 1.** Normas de emissão de partículas para caldeiras de bagaço (Banco Mundial)

País ou Instituição	Normas de emissão de particulados (g/m <sup>3</sup> )	Observações
África do Sul	120	-
Índia	250	Caldeiras tipo "parrila"
	850	Caldeiras tipo "spreader stocker"
Ilhas Maurício	400	-
Malásia	400	-
Brasil	70	Áreas de preservação e
	100	Caldeiras metropolitanas/
	120	Caldeiras existentes
Banco Mundial	100	Em geral caldeiras
	150	pequenas

A poluição causada por este sistema, e aquela produzida na queima do canavial representam um dos motivos de oposição à cultura canavieira por parte dos ambientalistas. Assim, estima-se no Brasil uma gradual e inevitável queda, senão até o cessar da tradicional prática agrícola da queimada. Isso significa dificuldades na colheita e, talvez, uma inversão na produção: a ordem de importância em um futuro próximo seria bagaço, seguido do álcool e finalmente o açúcar.

De qualquer forma, é necessário investir no desenvolvimento destes derivados da cana, o que constitui a chamada **diversificação**, cujo aproveitamento da planta amplia-se para usos distintos do açúcar e obtenção de produtos de alto valor agregado e de interesse mercadológico. Segundo ROJAS (1999), existe em muitos países um mercado cativo para mais de 50 % de açúcar líquido para uso direto que não requer o branqueamento do açúcar, mas que tenha suficiente doçura e livre de impurezas insalubres. No Brasil, algumas usinas do centro-sul tem orientado sua produção diferenciando o açúcar em tipos e qualidade para os mercados interno e externo, continuando a investir na

racionalização de suas operações (SILVA, 1999). No Quadro 2, é possível observar a variedade de produtos obtidos a partir dos açúcares da cana.

QUADRO 2. Alguns derivados dos açúcares da cana e sua utilização (HERRERA & RIVACOBIA, 1999)

<b>Produtos</b>	<b>Processo</b>	<b>Utilização</b>
Sacarose	Químico	Indústria alimentícia e consumo doméstico
Glicose/Frutose	Químico	Indústria alimentícia e farmacêutica
Álcool etílico	Biológico	Combustível/Bebidas/Ind. Química e farmac
Leveduras	Biológico	Rações/ Panificação/ Ind. Biotecnológica
L-lisina	Biológico	Rações e Indústria alimentícia
Ácido cítrico	Biológico	Indústria alimentícia e farmacêutica
Ácido láctico	Biológico	Indústria química e farmacêutica
Ácido acético	Biológico	Consumo direto e várias indústrias
Glutamato monos.	Biológico	Indústria alimentícia
Acetona e butanol	Biológico	Indústria química
Ácido oxálico	Químico	Indústria química e de construções
Dextrana e xantana	Biológico	Indústria química e alimentícia
Sorbitol e manitol	Químico	Indústria alimentícia e farmacêutica
Tensoativos	Químico	Várias indústrias e uso doméstico

Dadas as diferentes frações que compõem a estrutura vegetal da cana, e as características destas partes, variada é sua exploração, entre açúcares, fibra, etc., sendo que o investimento na pesquisa e produção de derivados de cana também é promissor, apesar de ainda incipiente no Brasil.

Outros países latinos também procuram desenvolver a agroindústria da cana, como Cuba, que criou em 1963 o Instituto Cubano de Pesquisa dos Derivados de Cana-de-açúcar (ICIDCA) para o desenvolvimento de produtos e técnicas para máximo aproveitamento dos resíduos da cana. A experiência

cubana no desenvolvimento de derivados e alternativas para o setor teve vários avanços, e segundo ALMEIDA (citado por DIAS, 1999), está na 4<sup>a</sup> geração:

- . 1<sup>a</sup> geração, que corresponde ao uso direto dos subprodutos ou derivados de um baixo nível de processamento, como por exemplo o consumo direto do melaço com uréia na ração animal, produção de mel-uréia-restolho, bagaço pré-digerido e bagaço hidrolisado.
- . 2<sup>a</sup> geração, formada pelos produtos que utilizam como matéria-prima subprodutos ou produtos intermediários do processo açucareiro, tais como o álcool, os tabuleiros prensados de bagaço (aglomerados para móveis), a levedura, o mel proteico, o papel e a celulose, as enzimas e cera de cachaça, entre outros
- . 3<sup>a</sup> geração, de produtos obtidos pela transformação química e/ou bioquímica de derivados, como o etileno, a celulose microcristalina, dextrina, levedura para consumo humano, medicamentos, resinas, ácidos orgânicos, tensoativos e outros
- . 4<sup>a</sup> geração de compostos obtidos de subprodutos e utilizados em outros processos. Este compostos partem de tecnologias químicas e bioquímicas de elevada complexidade, como betaglicanos, betacarotenos e aminoácidos.

## **5. Variedades de cana-de-açúcar**

Com a conscientização das mudanças ocorridas na cultura canavieira, uma das áreas que mais tem se desenvolvido é a seleção das espécies da cana que apresente qualidade e rendimento. Considerando-se a colheita de cana mecanizada e sem queima, as espécies devem apresentar facilidade para este sistema e não ter excesso de folhagem (CLARKE & LEGENDRE, 1996).

MAGRO (1996) considera a quantidade de palha produzida o principal problema para a colheita da cana crua, sendo que esta característica é determinada geneticamente, diferindo em cada variedade. Este autor atenta também para o acamamento dos colmos, seja por característica genética ou alta produtividade associada a ventos fortes, e que prejudica a colheita, mesmo com queima.

Cabe ressaltar que a especificidade das variedades depende da região e suas características climáticas. O calendário agrícola da região sudeste para a cultura canavieira, desenvolvida principalmente no Estado de São Paulo, é bastante marcado em algumas regiões. Em Piracicaba, o calendário ligado à cana conta com o período de chuvas em que há plantio (janeiro a março), seguido do período de crescimento, que compreende até a chegada das chuvas e temperatura alta novamente, pois até então, a evolução do canavial é lenta (vegetativo). Após o verão, há o estresse hídrico e a planta passa a acumular açúcar no colmo advindo da folha. O crescimento cessa nesta etapa de maturação e acúmulo, e após 18 meses do início do plantio, ocorre a 1ª safra (abril a maio).

A quantidade de colheitas depende da variedade e das condições da planta (soqueira), isto é, após a máxima produção de sacarose, o teor de açúcar sofre declínio. Este período é geralmente de 6 a 7 colheitas, quando então, se extrai a soqueira e prepara o solo para o próximo plantio (BOVI, 2000). Segundo este autor, a cultura canavieira na região de Piracicaba é quase exclusivamente sem rodízio de culturas, dadas as experiências de produtores que se depararam com pragas devido à propagação por outras plantas. Um exemplo é o amarelinho, que se proliferou após a proibição da queimada, trazido de outras vegetações. Outras doenças e pragas também aparecem e necessitam de controle químico ou biológico.

Devido à legislação ambiental que suspende a queimada, vários estudos no sentido de se avaliar e minimizar o impacto desta mudança foram e continuam sendo realizados. FURLANI NETO *et al.* (1996) investigaram a produtividade da colheita mecânica da cana sem queima prévia e verificaram pouca diferença no rendimento em relação a mesma variedade de cana quando queimada. Estes autores observaram, porém, que dependendo da variedade, a mecanização da colheita dobrou a porcentagem de material vegetal estranho ao colmo em relação àquela sem queima, mostrando que na seleção da colhedora deve-se também considerar a variedade a ser colhida.

Na co-geração de energia a partir de resíduos da cana crua, é possível observar a influência da origem da matéria-prima, desde que esta apresenta mais umidade que aquela que sofreu queimada. No caso da co-geração com cana crua, a palha gerada pela planta e dela separada no processo de despalha e desponte, é mais combustível que o bagaço, produzindo mais energia que este na queima em caldeiras (BOVI, 2000).

Quanto a pesquisas de melhoramento genético de espécies voltadas ao processamento da cana sem queima, MAGRO (1996) relata que é possível reduzir o acamamento e o volume de massa da palha pela obtenção de variedades com comprimento e largura foliar menores. Segundo o autor, naquele ano já existia um clone a ser cultivado com boas características de produtividade agrícola, rico em sacarose e pouca massa foliar. Apesar do desenvolvimento de algumas variedades transgênicas por órgãos competentes, não há aceitação pelo mercado brasileiro, assim como ocorre na maioria dos países, que rejeita a adoção destas espécies. No caso de certificadoras com carácter socio-ambiental, a utilização destas variedades é vetada e implica na não obtenção do selo de qualidade para aquela cana ou seus derivados (IMAFLOA, 1998).

## **6. A cana e o meio ambiente**

A degradação socioambiental é um dos produtos da agricultura moderna, desde que o padrão produtivo baseado na monocultura (substituição da agricultura familiar de subsistência), na exploração extenuante da terra, no uso intensivo de fertilizantes químicos e de agrotóxicos com alto poder biocida, tem provocado grandes impactos ambientais. Segundo GOULART (1999), alguns custos socioambientais são a erosão, “impactação” e perda de fertilidade dos solos, dilapidação do patrimônio genético, biodiversidade e recursos naturais não renováveis, aumento dos custos de produção, além da falta de equilíbrio natural (solos, águas, animais e alimentos) e do homem (contaminantes, concentração de riqueza, migração e urbanização caótica e exclusão social).

No final deste século, e marcadamente a partir da Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento (ECO 92), muito tem se discutido sobre a interferência antropogênica na qualidade de vida do planeta. A conscientização ecológica crescente fez com que vários conceitos e práticas agrícolas passassem por reflexões e até transformações. Segundo HERRERA & RIVACOBÁ (1999), nenhum produto de mercado no mundo de hoje poderá desenvolver-se à revelia do seu impacto ao meio ambiente, e coloca que no caso da cana e seus derivados, os produtores podem apresentar muitas vantagens e argumentos para demonstrar a superioridade da cana como matéria-prima para uma produção ambientalmente equilibrada e sustentável.

Por outro lado, outros autores associam a esta cultura graves problemas ambientais. SPAROVEK *et al.* (1997), que enumeraram alguns aspectos envolvidos com a cana-de-açúcar, como a degradação dos solos, poluição de mananciais (agrotóxicos em excesso) e de áreas urbanas (material particulado proveniente da queimada que antecede a colheita). Além disso, a produção de

cana em terras de baixa aptidão para esta atividade tem sido apontada como nociva ao ambiente.

A atividade agrícola (produção sustentável) deve ser uma ação ambientalmente correta, socialmente justa, economicamente viável e culturalmente apropriada (GOULART, 1999a).

MAGALHÃES (1999) critica os modelos atualmente utilizados no setor agrícola, como plantio em grandes extensões de monocultura aliado ao uso de agrotóxicos e fertilizantes (*Revolução Verde*). Na cultura canavieira, então, este autor questiona a necessidade da prática da queimada, ressaltando seus efeitos maléficos sobre o meio ambiente, e adverte sobre a desestruturação do solo e riscos de erosão. Esta intensificação, sem descanso da terra ou rotação de culturas (como se fazia antigamente), pode gerar a perda de fertilidade e até esterilização daquela área (desertificação).

Esta mudança nas práticas agrícolas dos séculos XVIII e XIX (transição do feudalismo ao capitalismo na Europa Ocidental), em que a pecuária complementava a agricultura pelo fornecimento de esterco e se tinha diversidade e rotação de culturas em várias propriedades, até a *Revolução Agrícola* ocorrida em meados do século XIX pela utilização de fertilizantes e implementos motomecanizados, foi acompanhada pela substituição dos sistemas rotacionais diversificados e consorciados por monoculturas, e conseqüente redução da utilização da mão-de-obra. Tal padrão intensificou-se e tornou-se hegemônico na década de 70, com um modelo agrícola químico-mecânico-genético, hoje imposto pelos países centrais aos periféricos como um *pacote tecnológico* (GOULART, 1999).

“A cultura da cana, introduzida pelos europeus na descoberta das américas e intensificada na partir do século XVIII, colaborou para a derrubada de várias áreas de mata nativa, inclusive Mata Atlântica”, ressalta MAGALHÃES (2000).

Assim, desde a introdução do cultivo de cana (originada provavelmente de regiões do Pacífico Sul, Java e Nova Guiné), até o uso atual de espécies e híbridos do gênero *Saccharum* em vários países como Brasil, Estados Unidos, Índia, Austrália, Cuba, etc, a cana substituiu áreas nativas e outras culturas por apresentar alta rentabilidade e produtividade aliada a insumos, o que justifica sua ampla difusão (HERRERA & RIVACOBÁ, 1999).

Apesar das opiniões controversas sobre tal cultura, é grande a importância desta agroindústria, principalmente em São Paulo, em que gera bilhões em negócios e milhares de empregos, e se questiona, então, a restrição generalizada de práticas como a queimada. SPAROVEK *et al.* (1997) descrevem que o ponto de equilíbrio está num custo social aceitável e a preservação da viabilidade econômica, parâmetros a serem usados para a definição da redução do impacto ambiental. ZANETTI (2000a) sugere a formação de fóruns regionais, compostos por setores envolvidos na questão agrícola, econômica e social, a fim de debaterem sobre a queimada e outras práticas. Estes fóruns auxiliariam na adequada posição da legislação tanto em âmbito estadual quanto federal, pois a cultura e as necessidades em relação ao uso da terra variam mesmo dentro do Estado, assim como medidas protetoras do meio ambiente e da economia local.

Além disso, segundo ZANETTI (2000a), questões agroecológicas apoiam a cultura canavieira como um bom fixador do solo devido à rede formada pelas raízes da planta. Esta estruturação tem sido recomendada a agricultores com solo em estado de erosão ou susceptíveis. Outro argumento favorável à produção

canavieira é sua elevada eficiência fotossintética comparativamente a outros cultivos comerciais, o que permite uma maior utilização da energia solar e, conseqüentemente, um maior coeficiente de fixação do dióxido de carbono atmosférico. Conforme HERRERA & RIVACOBÁ (1999), este fator está diretamente relacionado à diminuição do efeito estufa, fenômeno provocado por uma maior retenção da radiação emitida pela superfície do planeta, com conseqüência no seu regime térmico (“Mudança Climática”).

Tal fato, aliado à extinção da queimada, coloca a cana como uma proposta ecológica de agricultura, desde que a matéria vegetal (não queimada) para cobertura do solo substitui o fertilizante químico, assim como o aproveitamento de efluentes líquidos e da torta de filtro. Esta última, pode ser estabilizada e enriquecida através de processos simples como compostagem, com a incorporação de cinzas das caldeiras e de outros elementos que aportam fósforo de potássio, importantes no crescimento da cana. Em Cuba, utiliza-se há vários anos os efluentes para a irrigação, do mesmo modo em que no Brasil encontra-se generalizada a irrigação da cultura da cana com vinhaça residual de destilarias de álcool, práticas que contribuem para o aporte de materiais orgânicos e minerais à terra (HERRERA & RIVACOBÁ, 1999).

Assim, com a lenta e progressiva conscientização da população sobre seus direitos e deveres como consumidor e cidadão, preocupado com as conseqüências de seus hábitos de consumo, o redirecionamento dos programas de utilização da cana e derivados estimula muitos agricultores por técnicas que não afetem o meio ambiente (“ecologicamente corretas”) e em contrapartida, alcançam um mercado e preços diferenciados (EURIPA, 1999b).

O mercado de produtos orgânicos, por exemplo, têm na certificação pela ISO 14000 conceitos ligados à gestão ambiental, que prescreve princípios da

agricultura como um todo (solo, planta, paisagem, animais e homem), percebendo os detalhes da natureza, estudando e aplicando tecnologias voltadas à recuperação e preservação do meio ambiente. Se até há bem poucos anos, a cultura canavieira dificilmente era ligada à biodiversidade, devido ao caráter de monocultura e uso de agroquímicos, atualmente, esta abertura (ou retomada) de nichos naturalistas exigiu alternativas, diversificação da produção, e a reflexão por parte de agricultores e população sobre a qualidade dos serviços do setor (resíduos da produção de açúcar, álcool e da qualidade de vida das pessoas envolvidas com o setor) (TRENTO F<sup>o</sup>, 1999).

Assim, a agricultura orgânica se tornou uma forte demanda e chega a mercados ecológicos ou sociais, constituídos por pessoas que optam por uma alimentação sem contaminantes, sem solos comprometidos por agrotóxicos e fertilizantes, além de consumidores de países desenvolvidos ou de regiões mais avançadas do terceiro mundo buscando associar seus hábitos com um grau mínimo de responsabilidade social (EURIPA, 1999 b).

Certificadoras ganham peso nesta fase de transformação de muitos produtos. No caso do açúcar e outros derivados da cana, a certificadora normalmente exige que a matéria-prima também seja produzida de acordo com os padrões de qualidade ecológicos. Este é um dos aspectos que dão à certificação e os produtos sob tal selo, credibilidade. O mercado orgânico que se projeta é solidário e tem em países como o Japão, Alemanha e Estados Unidos a maior expansão – contraditoriamente, estes países são os mesmos que fazem barreiras à importação de produtos de outros países, inclusive do Brasil (TRENTO F<sup>o</sup>, 1999).

Um dos nomes mais reconhecidos em certificação é o Instituto Biodinâmico de Desenvolvimento Rural (IBD), que atua desde 1982 em diversas áreas da

América Latina. Estes produtos, além da isenção de agrotóxicos, exigem a qualidade do produto, como aparência, sabor, ausência de contaminação por microorganismos, etc. Vários produtores do Brasil e exterior atestam que através da implantação desta agricultura natural houve sensível redução da incidência de pragas e doenças, aumento gradual da produtividade e redução dos custos de produção (EURIPA, 1999 b).



A cana orgânica tem como trato cultural o uso de resíduos industriais não contaminados, compostados ou não, e o plantio de leguminosas ou outras culturas nas entrelinhas da cana. A queima não é permitida na cultura orgânica e o manejo contempla não só o processo produtivo, e por esta razão, o custo desta produção é superior ao tradicional (TRENTO F<sup>o</sup>, 1999).

Outros tipos de certificação, como pelo IMAFLORA, não exigem o cessar imediato do uso de agroquímicos, mas um plano de redução, além da capacitação e treinamento obrigatório dos trabalhadores para manejo adequado e seguro destas substâncias e equipamentos. Esta certificadora tem entre suas exigências, a atividade agrícola promovendo a conservação dos solos e recursos hídricos a curto prazo e a recuperação dos solos e recursos hídricos a longo prazo. Segundo o IMAFLORA (1999), na atividade industrial deve-se também minimizar o uso de

água e promover sua reciclagem visando a manutenção de sua qualidade e quantidade.

Este tipo de tendência ecológica envolvendo a recuperação e melhoria das características físicas, químicas e biológicas do solo, repercute em sua capacidade produtiva, e auxilia no controle de áreas que não cuidavam de nascentes ou conservação das águas, o que causou o assoreamento de cursos d'água e alteraram seu ciclo. A manutenção de matas ciliares, berço e criadouro de inúmeras espécies auxilia no combate de pragas que infestam algumas culturas, além de formar filtros para contenção de agrotóxicos e matéria orgânica geralmente carregados pela chuva (juntamente com toneladas de terra fértil) em direção a rios e mares. Incentiva-se também o plantio direto e roçamento da vegetação das entre-linhas, o que preserva a umidade e acelera os processos biológicos de melhoria do solo (SOUZA, 1999).

Outra questão é a utilização da vinhaça ou qualquer outro fertilizante, que deve ser acompanhada pelo estudo das influências nos lençóis, desde que a Lei 6134/88 em seu artigo 4º, parág.3º, considera "*poluição qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas das águas subterrâneas, que possa ocasionar prejuízo à saúde, à segurança e ao bem estar das populações, comprometer o seu uso para fins agropecuários, industriais, comerciais, recreativos e causar danos à fauna e flora naturais*".

Tais cuidados são obrigações impostas ao proprietário, e o não cumprimento da *função social*, composta pelo elemento *econômico* (produtividade), *social* (relações de trabalho) e *ambiental* (uso adequado dos recursos naturais e preservação do meio) torna o imóvel susceptível de desapropriação para fins de reforma agrária (GOULART, 1999; SOUZA, 1999).

Desde que observadas estas regras (válidas para toda propriedade rural), o manejo agrícola sustentado no setor sucroalcooleiro poderá, então, estar aliado ao bem estar social para as populações envolvidas nesta dinâmica, que abrange desde o plantador da cana, o beneficiador (produtor de álcool ou açúcar) e os setores chamados de 3ª ou 4ª geração, que respondem pela utilização do bagaço para alimentação animal, biofertilizante, etc.

Na literatura, é possível encontrar exemplos de sistemas integrados envolvendo o cultivo da cana, pecuária e geração de energia de modo autosustentável, conforme apresentado na Figura 1.

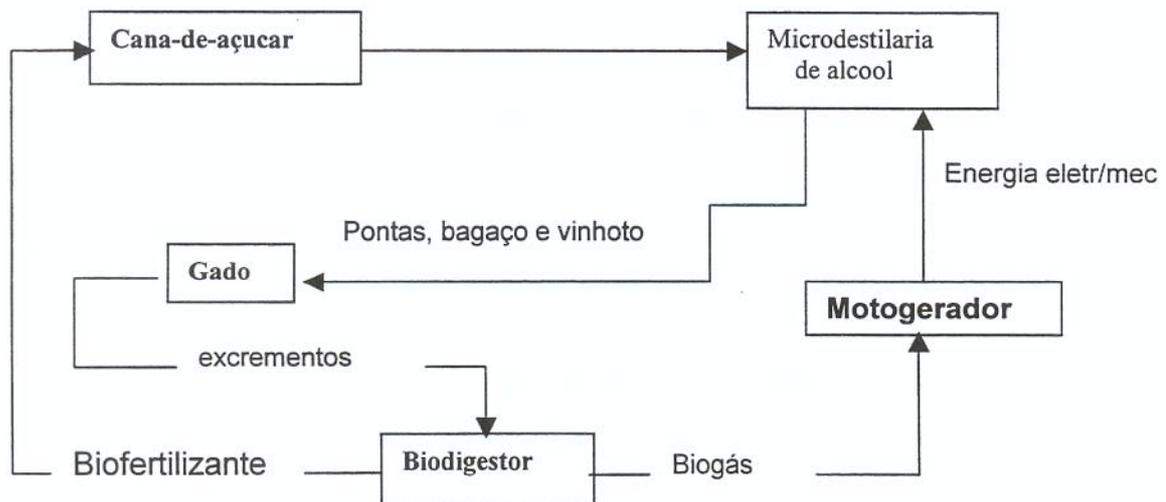


Figura 1. Diagrama de sistema integrado para cana e derivados (CAIELLI, citado por LOPES, 1999)

Outro apelo ecológico e social do setor canavieiro é a diminuição da importação de petróleo através da adição de álcool à gasolina (~ 5 %) e estudos apontam também para seu uso em óleo diesel. Esta medida significa para usineiros e produtores o fortalecimento (ou reerguimento) da cultura alcooleira nacional, principalmente na área de combustíveis e biotecnologia (leveduras), além de ser menos poluente e um potencial substituto da gasolina (EURIPA, 1999b).

## **7. Alternativas e perspectivas**

“O padrão produtivo da agricultura modernas tem características que negam o projeto de sociedade democrática delineado na Constituição da República. A propriedade que adota esse padrão, descumpra a função social, fere a ordem econômica (dignidade da existência) e social (bem-estar de todos) e frustra o cumprimento dos objetivos fundamentais da República brasileira” (GOULART, 1999).

Deste modo, produtores que respondem por processos de danos ao meio ambiente ou que simplesmente procuram alternativas mais saudáveis e sustentáveis para sua produção, podem utilizar a cana-de-açúcar em rotação ou consórcio com outras espécies, ou ainda, com práticas agrícolas menos prejudiciais conforme citado anteriormente (agricultura natural, orgânica, etc), e encontram vários mercados estrangeiros pela produção diferenciada (EURIPA, 1999b; DIAS, 1999b; HERRERA & RIVACOBÁ, 1999).

A venda do bagaço ou da energia por sua queima gerada também é uma opção. Os problemas relacionados a esta queima podem ser controlados, segundo SARAN (1999), pois a falha está na forma se operacionalizar esta produção de energia, realizada de forma ineficiente nas usinas, o que gera menos rendimento energético, emissão de monóxido de carbono em excesso e aumento da quantidade de particulados. Esses problemas podem ser reduzidos se melhoradas as condições para combustão (quantidade de ar na caldeira, velocidade de entrada para sistema com ar secundário, entre outros). Outra opção para controle deste material particulado é o sistema de lavagem de gases (abatedor de fuligem via úmida), que foi implantado na maioria das unidades produtoras de açúcar e álcool.

A energia elétrica obtida pela queima do bagaço da cana é a mais barata que existe. O custo de investimento da eletricidade das hidrelétricas chega a US\$ 3 mil o quilowatt/hora e demora de 8 a 12 anos para entrar em operação; de uma central nuclear demora o mesmo tempo e custa US\$ 5 mil; e de uma termelétrica, movida a gás natural, demora 18 meses e o investimento consome US\$ 1500. O investimento da eletricidade do bagaço de cana custa apenas US\$ 400 e está praticamente pronto para se instalado (EURIPA, 1999d). Porém, deve-se observar que este tipo de investimento (estrutura para co-geração e outros usos de derivados) nem sempre é acessível e significaria para muitos uma mudança considerável (DIAS, 1999a).

Além das questões econômicas, grande parte das alterações que ocorrem na agricultura canavieira atualmente são decorrentes da proibição da queimada, que segundo RIPOLI (1999), continua gerando polêmica, pois afeta o emprego rural e demanda novas tecnologias. Esta proibição gradativa fará com que apenas os produtores que tiveram condições de mecanizar a colheita de cana em área acidentadas permaneçam no mercado, isto é, será necessário em cada propriedade o Plano de Eliminação de Queimadas (PEQ), pois a CETESB multará as usinas que comprarem a cana queimada destes fornecedores. Segundo MENDES (1999), a maioria dos agricultores não conta com o PEQ e para sua elaboração, o custo é alto e acima do alcance do pequeno produtor.

SPAROVEK *et al.* (1997) investigaram a aptidão das terras da região de Piracicaba (SP), área de forte ligação com a cultura da cana-de-açúcar (20,6 % da produção estadual), para o **corte mecanizado** de cana-de-açúcar sem queima prévia. Baseados na inclinação do terreno (declividade) e e tipo de solo das áreas, além das características de fertilidade, encharcamento, pedregosidade, etc, os autores observaram que apenas uma pequena parte da região produtora de Piracicaba continuará em boas condições para a cultura canavieira. Segundo esta análise, a região apresentou somente 31 % de suas terras aptas ao corte

mecanizado, sendo que grande parte desta área já contém cana-de-açúcar (76%). Com a introdução da colheita sem queima, a mecanização passa a ser uma necessidade e determinante para a produção canavieira, sendo que grandes reduções são esperadas para as safras com o novo sistema. A pesquisa revelou que mais de 45 mil hectares estão inaptos à cana sem queima, enquanto 26.612 hectares tem baixa aptidão para tal cultura.

Devido a estas mudanças, NOGUEIRA NETO (1999) diz que haverá uma tendência a deixar as encostas mais inclinadas reocupadas por florestas nativas, e um possível efeito econômico pelo incentivo à constituição de florestas seqüestradoras de carbono, financiado por indústrias nacionais e estrangeiras para compensar a própria poluição delas proveniente.

Segundo ZANETTI (2000a), regiões como Piracicaba não apresentam “vocaçãõ” para outras culturas (ou mesmo pecuária) e nem se deram tão bem quanto a cana, que muito contribuiu ao desenvolvimento regional direta ou indiretamente. O autor observa que algumas culturas, como as lavouras anuais, podem ser prejudiciais ao solo devido às características de cada área, levando-o ao desgaste e até à erosão. Esta falta de alternativa agrícola agrava a situação, e espera-se, então, nas próximas safras uma luta para se alcançar uma cultura de boa produção nacional e ecologicamente correta. Nesta fase em se aproxima a época de colheita de várias áreas canavieiras do Estado de São Paulo, e devido às questões de legislação ambiental, observa-se a apreensão de produtores que não tem acesso a mecanização, seja por motivos econômicos ou inadequação do solo para tal mudança.

Para driblar a crise do setor, as empresas que tem capacidade para sobreviver à situação vêm investindo em inovações tecnológicas para produção de açúcar e álcool, envolvendo controle da moagem, processamento, manutenção da

maquinaria, etc, o que exige equipe qualificada, bem treinada e, em alguns casos, boa assessoria técnica (AMORIM, 1999). Assim, o setor está mobilizado, principalmente porque não é somente uma parcela que se encontra em dificuldade, mas a crise afeta desde produtores, trabalhadores rurais até o usineiro. A indústria alcooleira aposta na sobrevivência setorial e a saída da crise através do incentivo a “frota verdes” (principalmente para carros de uso governamental), diminuição da poluição e gastos em importação de petróleo e retomada do país como produtor mundial de energia renovável em larga escala, isto é, apostando no desenvolvimento sustentável (SOARES, 1999).

SOARES (1999) cita a criação de “distribuidoras verdes” das próprias usinas, que além de reduzirem o preço do combustível e facilitarem a comercialização pelo setor, tem em sua “bandeira” o fortalecimento da indústria e energia genuinamente nacional, não poluente, e com geração e distribuição de riquezas internas. Segundo este autor, uma das alternativas para a superação da crise é a integração entre as usinas, como ocorre na região oeste de São Paulo, para que ocorra intercâmbio de informações, tecnologias, funcionários e práticas de administração.



## **8. Referência**

AMORIM, H.V. Planejar é o melhor caminho. **Jornalcana**, n. 68, p. 14-16, 1999.

BOVI, R. Comunicação Pessoal, 2000.

BUZZANELL, P. The sugar market in Brazil. **Sugar y Azucar**, v. 92, n. 9, p. 20-34, 1997.

CLARKE, M.A., LEGENDRE, B.L. Sugar quality: impact on sugar yield and quality factors. The South African Sugar Technol. Association, n. 70, xvi-xix, 1996.

CORDOBA, P.G. Produção de polpa de alto rendimento para papéis de embalagem a partir do bagaço. **Jornalcana**, n. 72, p. 24, 1999.

CUNHA, J. Tribuna Livre. TRIBUNA DE RIBEIRÃO, Ribeirão Preto, 11. Set. 1999, p. 2.

DIAS, A. Da revolução cubana de “Che” à revolução tecnológica da cana-de-açúcar. **Jornalcana**, n. 62, p. 4-7, 1999a.

DIAS, A. O aproveitamento total da cana-de-açúcar. **Jornalcana**, n. 62, p. 19, 1999b.

EURIPA, M. Em lugar de comemoração, mobilização - Um dia no campo. **Jornalcana**, n. 65, p. 10-11, 1999a.

EURIPA, M. Trabalhadores acreditam na parceria para salvar o setor. **Jornalcana**, n. 65, p. 4-5, 1999b.

EURIPA, M. Certificação ambiental: a qualidade em 1º lugar. **Jornalcana**, n. 68, p. 16-17, 1999c.

EURIPA, M. Cogeração de energia: comercializadoras trazem nova dinâmica para o mercado. **Jornalcana**, n. 68, p. 20, 1999d.

FURLANI NETO, V.L.; RIPOLI, T.C.; VILLA NOVA, N.A. Avaliação de desempenho operacional de colhedora em canaviais com e sem queima prévia, **STAB**, v. 15, n. 2, p. 18-23, 1996.

GOULART, M.P. O Ministério Público, as práticas rurais antiambientais e reforma agrária. Congresso Nacional do Ministério Público, 13., Curitiba, 1999, **Livro de Teses**. Curitiba, v. 3., 1999a, p. 103-112.

GOULART, M.P. Qual é o novo ambiente institucional ? II Workshop Agroindústria canavieira: Crise e Reestruturação, Unicamp, Campinas, S.P., 1999b.

HERRERA, M.C.; RIVACOBÁ, R.S. Cana de açúcar e meio ambiente. Conferência Açucareira, FAO/Cuba, Havana, 1999.

IMAFLOA. Padrões para avaliação, monitoramento e certificação socioambiental da cana-de-açúcar e seu processamento industrial. Versão 4, 1998. Disponível na Internet:<http://www.imaflora.com.br>.

FOLHA DE SÃO PAULO, São Paulo, Caderno de Ribeirão, p. 3-3, 09. Set. 1999.

FOLHA DE LONDRINA, Caderno de Economia, Londrina, p. 2., 09. Set. 1999.

INFORMAÇÃO ÚNICA. Capital, trabalho e governo se unem para promover o emprego no setor sucroalcooleiro, n. 23, p. 4-7, 1999.

LOPES, C.C. **Planejamento e projeto de sistemas sustentáveis para produção de alimentos pela abordagem do ecodesenvolvimento: bases metodológicas e estudo de caso.** Campinas, 1999. 360p. Dissertação (Doutor em Engenharia de Alimentos) – FEA, UNICAMP.

MAGALHÃES, E.S. Comunicação pessoal, 2000.

MAGRO, J.A. Variedade de cana para colheita sem queimar. **STAB**, v. 4, n. 4, p. 15, 1996.

MAGRO, J.A. Sistema cana crua: perspectivas de viabilidade. **STAB**, v. 16, n. 4, p. 31-32, 1998.

MENDES, A. Da cultura canavieira a culturas alternativas. *Jornal de Piracicaba*, 20. Jul. 1999.

NOGUEIRA NETO, P. Cana: contribuição na preservação do ambiente e no reflorestamento. **Saccharum**, v. 1, p. 25, 1999.

RIPOLI, T.C.C. Queima de cana e perdas por exsudação. **Jornalcana**, n. 67, p. 25, 1999.

ROJAS, R.C. O carvão animal. Açúcar de qualidade – VII. **Jornalcana**, n. 65, p. 32, 1999.

- ROMANACH, L.M.; CARON, D. Emprego, trabalho, custos e mecanização da colheita da cana-de-açúcar. **Saccharum**, v. 1, p. 54-56, 1999.
- ROZEFF, N. The USDA task force on agricultural air quality – Agricultural Burning Subcommittee. **Sugar Journal**, p. 17-23, 1998.
- SARAN, L.F. Combustão completa: otimização energética das caldeiras. **Jornalcana**, n. 68, p. 14-16, 1999.
- SILVA, J.G. (coord.) **Política para o setor sucroalcooleiro frente à crise: uma proposta alternativa para o estado de São Paulo**. RWC, São Paulo, 44 p., 1999.
- SILVA, M.R.S. & FROES, N.D.T.C. As cinzas de cana promovem câncer? **STAB**, v. 16, n. 4, p. 42, 1998.
- SOARES, J.F.A. Equilíbrio entre a razão e a paixão pela agroindústria canavieira. **Jornalcana**, n. 68, p. 4-6, 1999.
- SOUZA, J.C.R. Legislação ambiental e a cana-de-açúcar. **Saccharum**, v. 1, p. 33-36, 1999.
- SPAROVEK, G.; ALLEONI, L.R.F.; PEREIRA, J.C.; ROSSETO, R. Aptidão das terras de Piracicaba para o corte mecanizado de cana de açúcar. **STAB**, v. 15, n. 5, p. 14-17, 1997.
- STUPIELLO, J.P. Alguns aspectos da qualidade da matéria-prima. **STAB**, v. 7, n. 3/5, p. 52-54, 1989.

TRENTO Fº, E. A experiência em uma unidade produtora de cana orgânica.  
**Saccharum**, v. 1, p. , 1999.

ZANETTI, P. Comunicação pessoal, 2000.

ZANETTI, P. II Workshop Agroindústria canavieira: Crise e Reestruturação,  
Unicamp, Campinas, S.P., 1999.



## CONCLUSÕES

Através do estudo simulado das conseqüências da mecanização no processamento da cana-de-açúcar, concluiu-se que:

. a investigação da natureza dos corantes no caldo de cana-de-açúcar através do efeito de diferentes pH na cor mostrou a presença de substâncias sensíveis a variações de pH, sendo caracterizadas através do valor indicador (VI) do caldo como pertencentes à classe dos compostos fenólicos

. ao se adicionar extratos fenólicos de bainha, folha e palmito na proporção de  $\frac{1}{4}$  e  $\frac{1}{3}$  do teor de compostos fenólicos totais do caldo, verificou-se uma variação de – 1,47 %, 44,22 % e 98,87%, e 39,46 %, 75,02 e 110,47%, respectivamente, na cor ICUMSA do caldo misto (14°Brix) em relação ao controle. Após a clarificação por sulfodefecação, estas mudanças foram de 23,13 %, 15,20 % e 62,31 % (Tratamento I) e 26,88 %, 37,12 % e 38,28 % (Tratamento II), respectivamente, em relação ao caldo controle

. o maior efeito na cor do caldo misto foi devido à inclusão de extrato fenólico de palmito, seguido da folha e finalmente bainha. Este efeito se manteve no caldo clarificado, onde grande parte dos compostos coloridos permaneceu solubilizada e parte menor destes coloridos foi removida

. na identificação dos compostos fenólicos e flavonóides das partes da cana, foram encontrados 18 derivados das flavonas apigenina, luteolina e tricina no palmito, 9 na bainha e 11 na folha, além dos ácidos p-hidroxibenzóico, gálico, protocatecuico, salicílico, vanílico, siríngico, p-cumárico, cafeico, ferúlico, sinápico e clorogênico, e também ácido gentísico, presente somente na folha. No colmo foi confirmada a existência de pelo menos 15 derivados de flavonas e os mesmos ácidos já citados.

. as reflexões sobre a mecanização na agroindústria canavieira mostraram alternativas de produção agrícola e industrial, de modo a tornar mais competitivo e sustentável (econômica e socioambientalmente) o setor, e minimizar os impactos da proibição da queimada, situação dos trabalhadores, produtores e usinas, etc

## SUGESTÕES

A questão da queimada é polêmica e merece ser estudada e discutida em maior profundidade, a fim de equilibrar os custos tecnológicos, ambientais, sociais e econômicos.

Devido à importância do efeito da matéria vegetal estranha ao colmo inclusa no processamento de cana-de-açúcar através da mecanização, poderia-se estudar métodos de otimização na purificação de caldos com alto teor de compostos fenólicos. Assim, estudos conjuntos dos diferentes processos de clarificação (defecação ou sulfodefecação a diferentes temperaturas) e purificação por resinas de troca iônica se mostram necessários para melhorar a cor destes caldos.

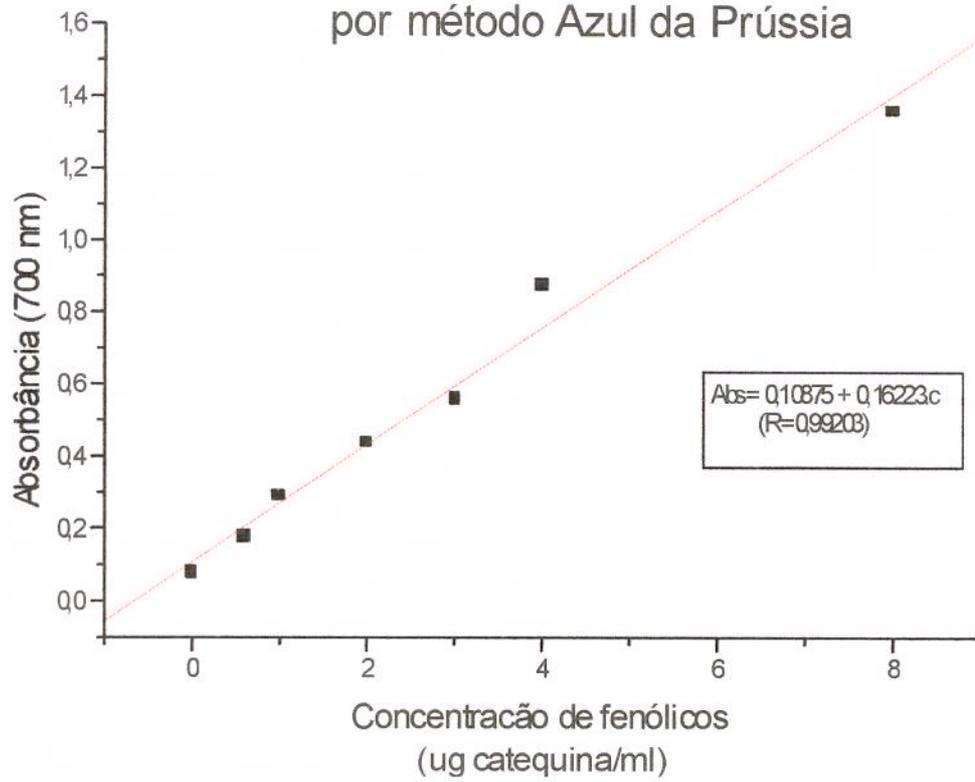
A identificação de compostos fenólicos de outras espécies de cana utilizadas no país pode contribuir através do conhecimento de suas propriedades, à elucidação de problemas ligados ao processamento.



## ANEXOS

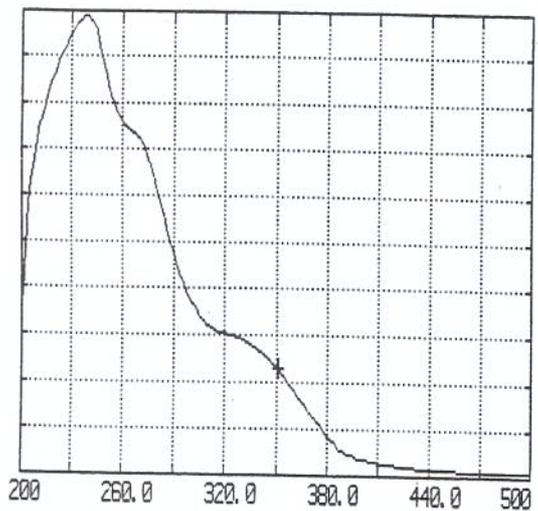


### Curva Padrão para compostos fenólicos por método Azul da Prússia

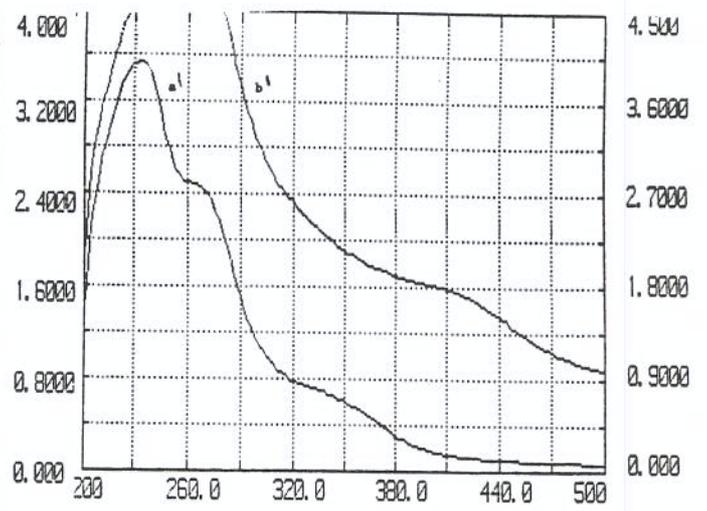


ANEXO 1

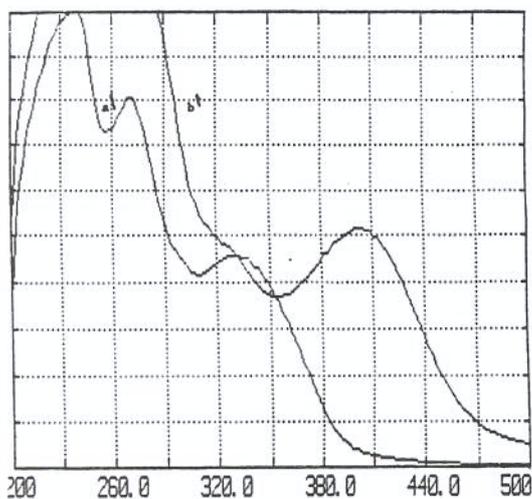




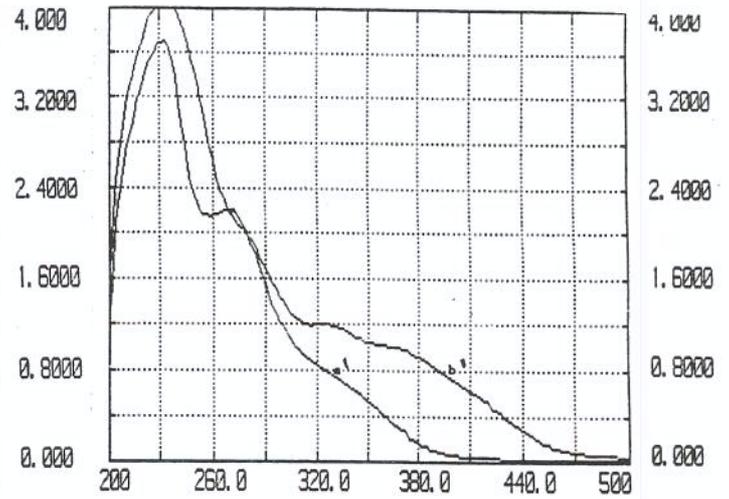
a.



b.

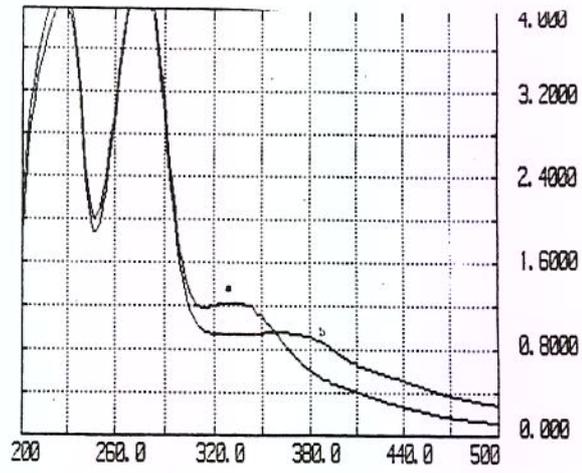


c.

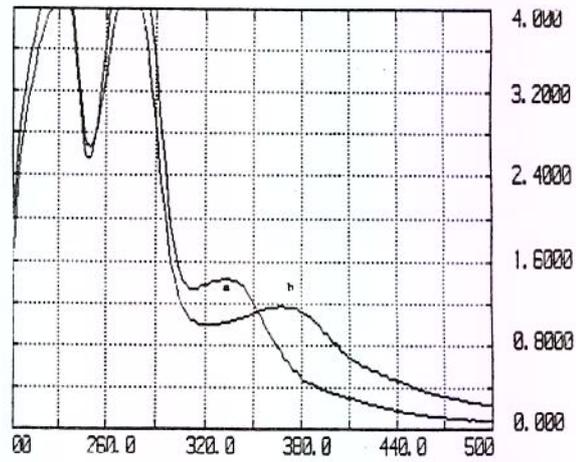


d.

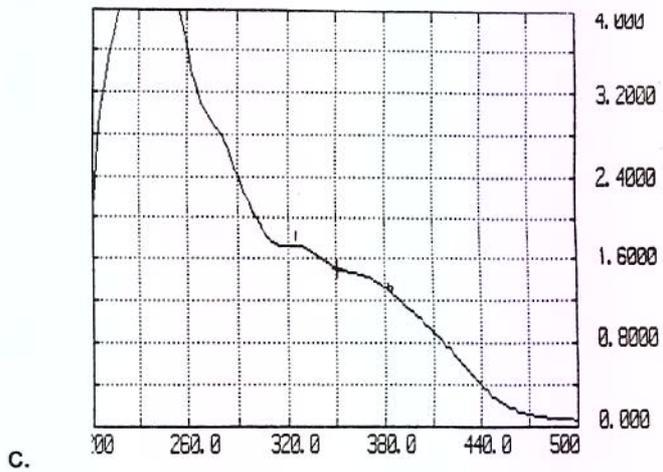
ANEXO 2. Espectro de absorção na região do U.V. do extrato fenólico bruto da cana-de-açúcar sem hidrólise (a), e suas frações 1 (b), 2 (c) e 3 (d), antes (a') e após adição de NaOMe (b')



a.

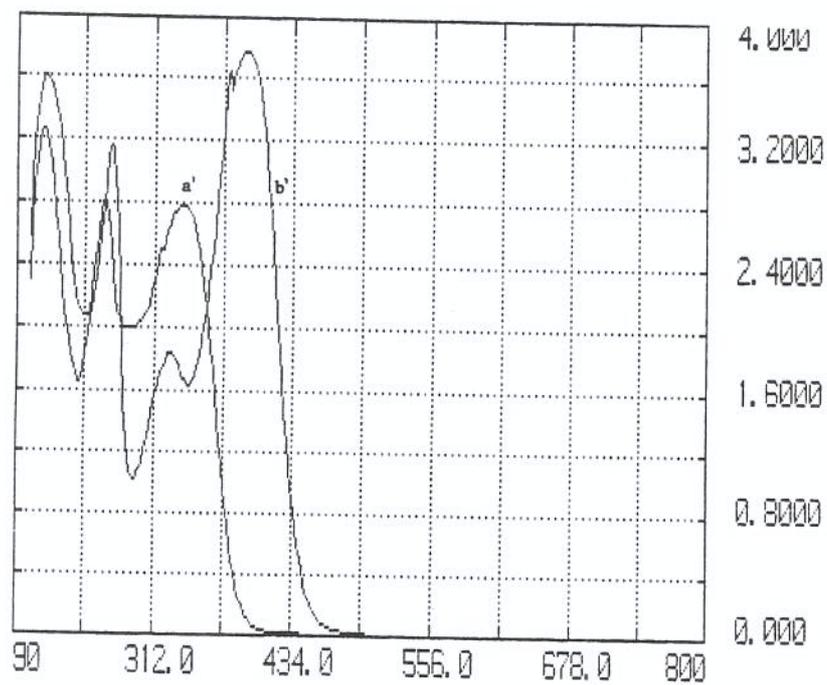


b.

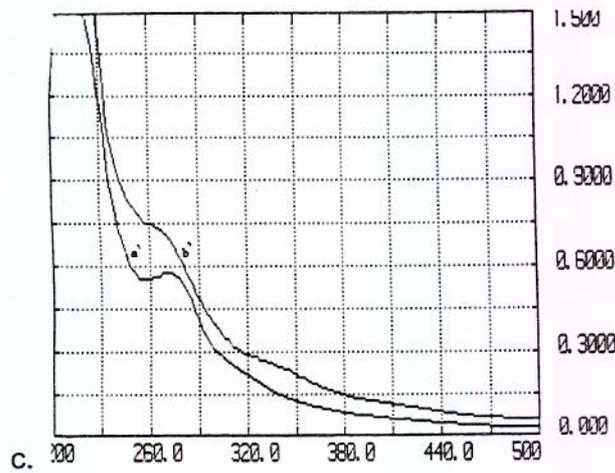
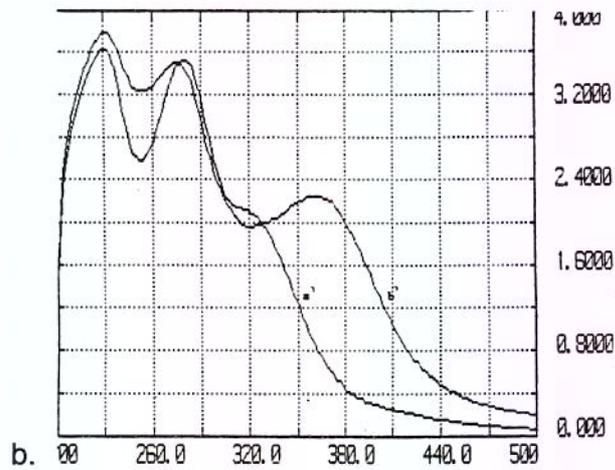
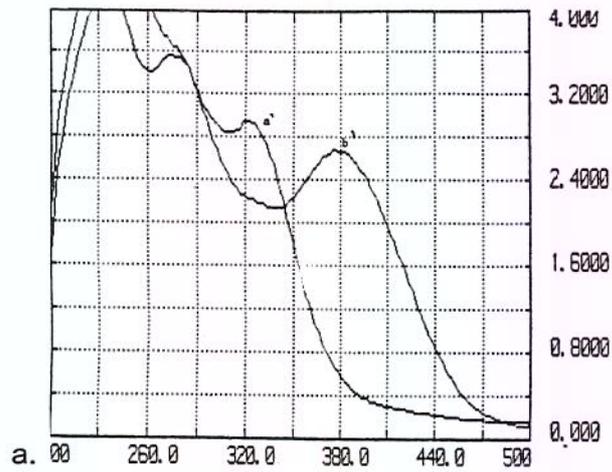


c.

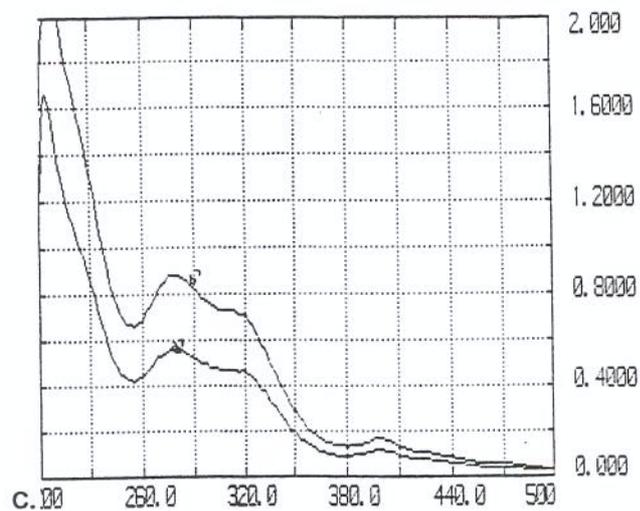
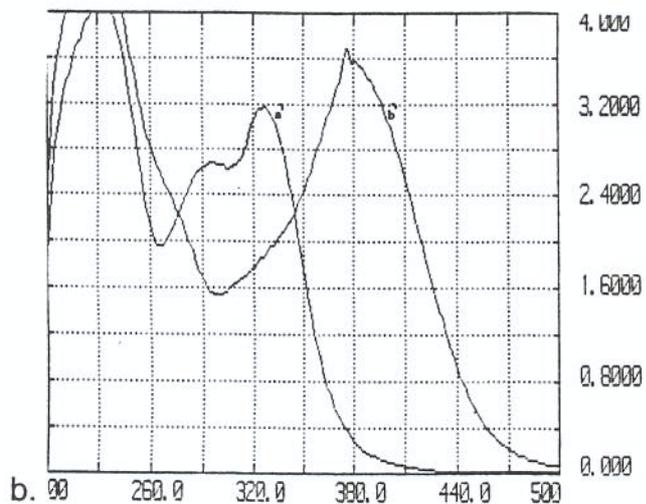
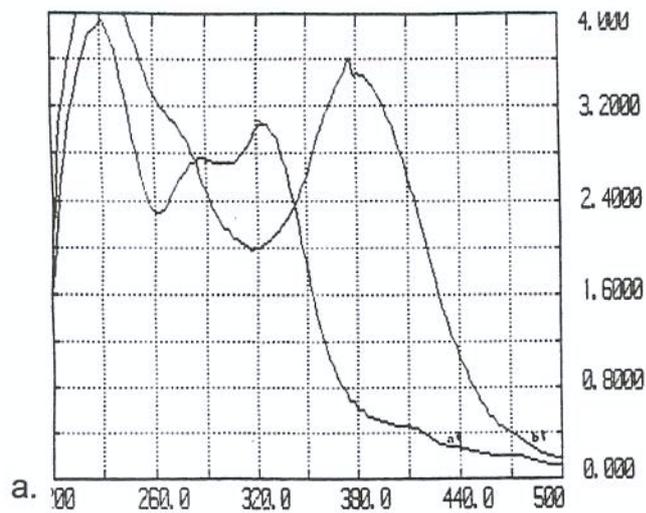
ANEXO 3. Espectro de absorção na região do U.V. de frações do extrato fenólico de cana-de-açúcar após hidrólise (a) ácida da fração 1 (b) alcalina da fração 2 (c) ácida da fração 3, antes (a') e após adição de NaOMe (b')



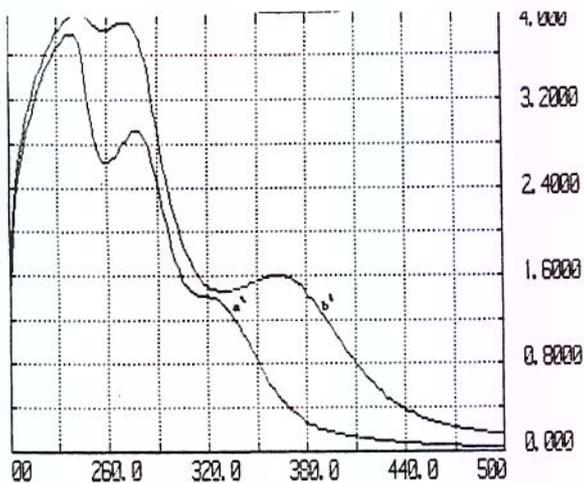
ANEXO 4. Espectro de absorção na região do U.V. da mistura de padrões de flavonas, antes (a') e após adição de NaOMe (b')



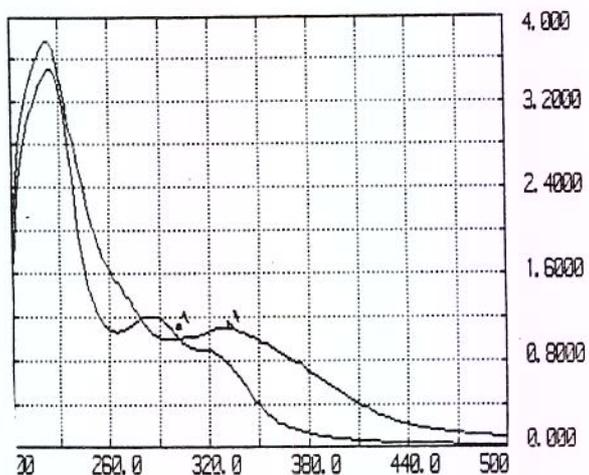
ANEXO 5. Espectro de absorção na região do U.V. do extrato fenólico bruto da balsa da cana sem hidrólise (a), e após hidrólise ácida (b) ou alcalina (c), antes (a') e após adição de NaOMe (b')



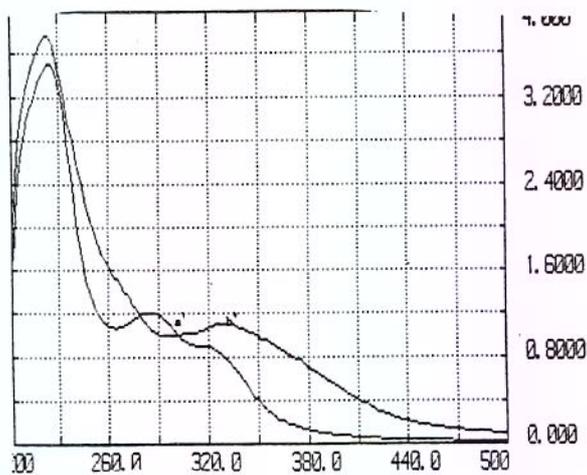
ANEXO 6. Espectro de absorção na região do U.V. do extrato fenólico bruto da folha da cana sem hidrólise (a), e após hidrólise ácida (b) ou alcalina (c), antes (a') e após adição de NaOMe (b')



a.



b.



c.

ANEXO 7. Espectro de absorção na região do U.V. do extrato fenólico bruto do palmito da cana sem hidrólise (a), e após hidrólise ácida (b) ou alcalina (c), antes (a') e após adição de NaOMe (b')



UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

163