

MARIA GABRIELA BELLO KOBLITZ

Engenheira Agrônoma

ESTUDO DE MÉTODO PARA REMOÇÃO DE
POLISSACARÍDEOS QUE PRECIPITAM EM CACHAÇA

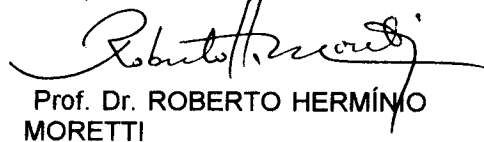
Dissertação apresentada ao Curso de
Mestrado em Tecnologia de Alimentos, da
Universidade Estadual de Campinas, como
requisito à obtenção do título de Mestre em
Tecnologia de Alimentos.

Orientador: PROF. DR. ROBERTO H. MORETTI

PARECER

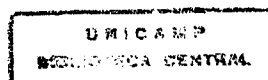
Este exemplar corresponde à
redação final da tese defendida por
MARIA GABRIELA BELLO KOBLITZ
aprovada pela Comissão Julgadora
em 27 de fevereiro de 1998.

Campinas, 27 de fevereiro de 1998.



Prof. Dr. ROBERTO HERMÍNIO
MORETTI

Presidente da Banca



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA	
V.º	
V.º	33710
V.º	395/98
V.º	0 X
V.º	R\$ 11,00
DATA	07/05/98
N.º CPD	

CM-00111156-4

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

477
B798e

Koblitz, Maria Gabriela Bello

Estudo de método para remoção de polissacarídeos que precipitam em cachaça / Maria Gabriela Bello Koblitz -- Campinas, SP: [s.n], 1998.

Orientador : Roberto H. Moretti

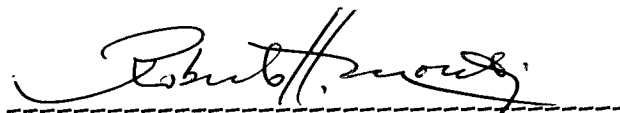
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Cachaça. 2. Precipitação (Química) 3. Polissacarídeos.
4. Estabilidade. I. Moretti, Roberto Herminio II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.
III. Título.

QUÃO HORRÍVEL O CONHECIMENTO DA
VERDADE PODE SER
QUANDO NÃO HÁ AJUDA NA VERDADE.

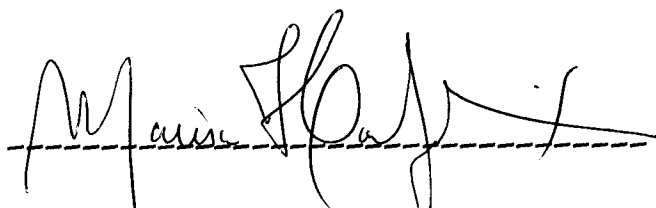
Sófocles
Édipo Rei.

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Roberto H. Moretti

Orientador



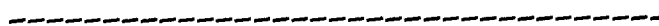
Profa. Dra. Marisa de N. Hoelz Jackix

Examinadora



Profa. Dra. Maria do Carmo G. Santos

Examinadora



Profa. Dra. Hilary C. de Menezes

Examinadora

Campinas, 27 de fevereiro de 1998.

DEDICATÓRIA

À minha família, Arnold, Arthur, Gilda ,Pedro e Nana, pelo carinho, interesse , incentivo e apoio.

Ao meu namorado, Flávio, por todo amor e paciência em todos os momentos.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Roberto H. Moretti, pela orientação e pela disposição de compartilhar sua experiência, sendo sempre receptivo à idéias e discussões.

Ao meu avô, Eng. Arnold V. Koblitz, por toda ajuda técnica, pelas boas idéias, pelo incentivo e interesse.

Às técnicas Ana e Mara, do Laboratório de Frutas e Hortaliças (DTA/FEA/UNICAMP), por toda ajuda e amizade.

A todos os funcionários do Departamento de Tecnologia de Alimentos e de toda Faculdade de Engenharia de Alimentos, em especial à Marlene, principalmente por sua simpatia e boa vontade e ao Seu Douglas, pela elaboração do agitador necessário ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao CPQBA pelo empréstimo do polarímetro e em especial ao Prof. Gil Serra, a Marily, a Cibele, a Graça e a todos que contribuíram com auxílio técnico, com boa vontade e com sua amizade para realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, pelo empréstimo do turbidímetro e em especial à Carolina e ao Rodrigo pela simpatia, disponibilidade, confiança e amizade.

Às Indústrias Müller de Bebidas (Caninha 51) pelas informações recebidas e principalmente ao Dr. Jorge, ao Alessandro e à Luciane pela atenção e ajuda.

À SPAL - Indústria Brasileira de Bebidas S/A pelo fornecimento de açúcar e auxiliar de filtração e à Dra. Hiroko pela solicitude e interesse.

À Usina São Luiz (Dedini Agroindústria S/A) pelo fornecimento do auxiliar de floculação utilizado nos ensaios deste trabalho.

À SANASA pelo auxílio indispensável à realização deste trabalho e em especial ao Eng. Fausto E. Coppi, coordenador, por toda atenção, disponibilidade, boa vontade e interesse.

À Prof. Isabel do DEAV FEA, UNICAMP por todo auxílio na análise estatística do trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Frutas, Hortaliças e Produtos Açucarados pela companhia e pelos bons momentos passados juntos.

Aos meus amigos: Mara, Margarida, Carolina, Carla, Randolpho, Márcio, Ezequias, Ana Maria, Alessandra e Rex, por tornarem a vida em Campinas divertida e ajudarem de todas as formas na realização deste trabalho.

Índice Analítico

1.....	Resumo	9
2.....	Abstract	10
3.....	Introdução	11
4.....	Revisão Bibliográfica	13
Polissacarídeos da cana-de-açúcar 13		
4.1.1 Gomas presentes, problemas por elas causados e métodos existente para sua remoção 13		
Remoção de polissacarídeos por "coagulação-floculação-filtração" 23		
5.....	Material e métodos	26
Matéria prima 26		
5.1.1.....	Açúcares	26
5.1.2.....	Policloreto de alumínio (PAC)	27
5.1.3.....	Terra Diatomácea	28
5.1.4.....	Polieletrólito	28
5.1.5.....	Equipamentos	28
Procedimento 29		
5.1.6 Preparo do xarope e Coagulação - Floculação - Filtração 29		
Métodos Analíticos 29		
5.1.7.....	Reagentes	29
5.1.8.....	Metodologia	30
6.....	Resultados e discussão	37
Resultados 37		
6.1.1.....	Açúcar 1	37
6.1.2.....	Açúcar 2	54
6.1.3.....	Discussão	67
7.....	Conclusões	74
8.....	Sugestões para trabalhos futuros	75
9.....	Bibliografia	76
10.....	Anexos	85

Índice de Tabelas

Tabela 1: Especificações de açúcar cristal utilizadas pelos produtores no Brasil (FUKUSHIMA e IDA, 1997).....	26
Tabela 2: Especificações do policloreto de alumínio (TAKI CHEMICAL Co.)	27
Tabela 3: Parâmetros variáveis dos ensaios realizados. (variáveis independentes)	36
Tabela 4: Leitura de cor dos ensaios. Açúcar 1.....	38
Tabela 5: Tabela ANOVA para variável cor. Açúcar 1.....	38
Tabela 6: Teste do álcool-surgimento de flocos ao longo do tempo. Açúcar 1.....	41
Tabela 7: Surgimento de flocos após 84h. Açúcar 1.....	42
Tabela 8: Tabela ANOVA para variável flocos. Açúcar 1.....	42
Tabela 9: Leitura de turbidez. Teste do álcool, 84h. Açúcar 1.....	44
Tabela 10: Leitura de turbidez. Teste do álcool. 8 dias. Açúcar 1.	44
Tabela 11: Tabela ANOVA para variável turbidez em álcool. Açúcar 1.	46
Tabela 12: Polissacarídeos totais. Açúcar 1.....	48
Tabela 13: Tabela ANOVA para a variável polissacarídeos totais. Açúcar 1.....	49
Tabela 14: Resultados de POL e diferenças em módulo. Açúcar 1.	51
Tabela 15: Tabela ANOVA para a variável polarização. Açúcar 1.	52
Tabela 16: Ranking das respostas obtidas	53
Tabela 17: Leitura de cor dos ensaios. Açúcar 2.....	54
Tabela 18: Tabela ANOVA para variável cor. Açúcar 2.....	55
Tabela 19: Teste do álcool-surgimento de flocos ao longo do tempo. Açúcar 2.	56

Tabela 20: Tabela ANOVA para variável flocos. Açúcar 2.....	57
Tabela 21: Leitura de turbidez. Teste do álcool. 84h. Açúcar 2.....	59
Tabela 22: Tabela ANOVA para variável turbidez em álcool. Açúcar 2.	60
Tabela 23: Polissacarídeos totais. Açúcar 2.....	61
Tabela 24: Tabela ANOVA para variável polissacarídeos totais. Açúcar 2.	62
Tabela 25: Resultados de POL e diferenças em módulo. Açúcar 2.	64
Tabela 26: Tabela ANOVA para variável polarização. Açúcar 2.	65
Tabela 27: Ranking das respostas obtidas.....	66

1 Resumo

Este trabalho teve por objetivo estudar o uso de coagulação-floculação-filtração, no tratamento de xarope de sacarose, para evitar a formação de flocos em aguardentes de cana adoçadas com açúcar cristal superior. Para tanto foram testados diferentes tratamentos usando policloreto de alumínio, polieletrólitos negativamente carregados a diferentes valores de pH de acordo com ensaios estabelecidos pelo planejamento experimental de superfície de resposta. Esperava-se também determinar um método rápido para avaliação da eficiência dos tratamentos. Com uso destes reagentes, de acordo com a tecnologia estabelecida no trabalho, foi possível prolongar por até 48 horas a estabilidade em álcool a 85% dos xaropes produzidos com os açúcares utilizados. No entanto, não foi possível estabelecer relações diretas entre esta estabilidade e os métodos utilizados para estimá-la.

2 Abstract

The goal of this work was to study the use of coagulation-flocculation-filtration for the treatment of sucrose syrups in order to avoid haze formation in sugarcane spirits sweetened by crystal superior type sugar. With this objective different treatments using aluminium polychloride, negatively charged polyelectrolytes, by different pH values were tested, using the assays determined by the experimental plan of the response surface methodology. We also hoped to determine a rapid method to evaluate the treatment efficiency. Using these reagents and according to the technology established in this work, it was possible to increase the stability of the syrups produced in 85% alcohol with the sugars used by up to 48 hours. However, it was not possible to establish a direct relationship between this stability and the methods used for its estimation.

3 Introdução

A aguardente de cana é a bebida alcoólica destilada mais consumida no Brasil tendo atingido, em 1995, 1.083.000.000 litros produzidos e movimentado 2 bilhões de dólares em vendas (BRAZILPACK'96). Ela consiste no destilado da fermentação alcoólica do caldo de cana que pode ser, posteriormente, adoçado com 2% de açúcar cristal. O hábito de adoçar a aguardente de cana é derivado da exigência do consumidor brasileiro, mas causa um problema que afeta a vida de prateleira do produto. Aguardentes de cana adoçadas com "açúcar cristal superior" (de cristais de tamanho médio e cor amarelada) apresentam ao final de dois a três meses, após o engarrafamento, um precipitado formado por flocos brancos levíssimos, o que deprecia a qualidade do produto. Sabe-se que este precipitado é proveniente do açúcar usado, pois aguardentes não adoçadas não apresentam este problema. Acredita-se que ele seja consequência da presença de polissacarídeos que acompanham os cristais de sacarose pelos seguintes motivos:

1. As substâncias formam uma solução coloidal (hidrocolóide), que pode ser separada tanto por osmose reversa quanto por ultra-filtração, o que prova ser ela de alto peso molecular. (MORETTI, 1997)
2. Quando submetidas a testes de calor e de ponto isoelétrico, não ocorre precipitação (uma vez dissolvidas para os testes, não precipitam sob as condições impostas pelos mesmos) provando não ser de constituição protéica. (MORETTI, 1997)
3. Quando são usados açúcares mais puros (com baixo teor de gomas) não ocorre precipitação.

4. Praticamente a totalidade do açúcar cristal produzido atualmente apresenta teores de "gomas" variando entre 100 e 500ppm (dependendo do método de determinação usado, da safra e das condições climáticas) provenientes da cana e que não são removidas durante os processos de produção. (CLARKE e GODSHALL, 1988)

Um problema semelhante vem sendo enfrentado pelas engarrafadoras de refrigerantes e licores. Estas bebidas são formuladas com base em xaropes de sacarose e, somente os primeiros, venderam em 1995, 9.941.000.000 litros no Brasil (BRAZILPACK'96). Refrigerantes, principalmente sabor limão, vêm apresentando problemas de deposição de flocos algum tempo após o engarrafamento. Sabe-se que isto deriva da qualidade do açúcar e algumas marcas mantêm um controle sobre a qualidade do açúcar usado, baseado em testes de presença de polissacarídeos. (MACHADO, 1997)

Atualmente, as indústrias que produzem e/ou comercializam aguardente de cana têm evitado o problema usando açúcares mais puros o que vem aumentando os custos de produção e, em alguns casos, o problema ainda assim persiste. Nas indústrias de refrigerante o problema também ainda não foi solucionado.

4 Revisão Bibliográfica

Polissacarídeos da cana-de-açúcar

4.1.1 Gomas presentes, problemas por elas causados e métodos existente para sua remoção

IMRIE e TILBURY (1972), em uma completa revisão sobre polissacarídeos presentes em cana-de-açúcar e seus produtos, identificaram ao todo oito diferentes compostos divididos por eles em dois grupos. Um grupo, de quatro compostos, compreenderia os polissacarídeos presentes naturalmente na planta, uma vez que foram isolados de colmos sadios, moídos imediatamente após o corte. Destes, três foram facilmente identificados como:

- pectina: originária da lamela média das paredes celulares;
- celulose e hemicelulose: presentes na estrutura do colmo e
- amido: material de reserva energética em praticamente todos os vegetais superiores e também presente na cana, embora em quantidades relativamente pequenas.

O quarto polissacarídeo não fora identificado, até então, quanto à composição e estrutura, sendo conhecido apenas por sua rotação ótica (negativa) e por seu peso molecular bastante alto.

Do outro grupo, também de quatro compostos, fariam parte os polissacarídeos considerados produto de infecção microbiana, pois são encontrados em caldo de cana envelhecida e/ou deteriorada, geralmente acompanhados por outros metabólitos (por ex.: ácido láctico). São eles:

- dextranas: produzidas principalmente por bactérias do gênero *Leuconostoc* e *Streptococcus* (*L. mesenteroides*, *L. dextranicum*);
- levanas: produzidas principalmente por bactérias do gênero *Bacillus* (*B. subtilis*);
- sarkaran: inicialmente tomada como dextrana, mas identificada por BRUJIN (1975) na África do Sul e por BLAKE e LITTLEMORE (1984) na Austrália como sendo um tipo diferente de glucana, provavelmente produzida por uma levedura.

É ainda citado um quarto tipo de polissacarídeo identificado como sendo uma mistura heterogênea de compostos, provavelmente formados pela ação de enzimas da própria planta e/ou enzimas de origem microbiana.

Em uma outra revisão sobre o mesmo assunto, KITCHEN (1988) apresenta, em detalhes, a estrutura dos polissacarídeos citados porém não identificados anteriormente:

- ISP (indigenous sugarcane polysaccharide): polissacarídeo nativo da cana-de-açúcar. Identificado como uma arabinogalactana por ROBERTS e colaboradores e totalmente caracterizada em 1984 nos EUA.
- Robert's glucan: identificado pela mesma equipe de pesquisa em Louisiana em 1985. Contém 98% de glucose.
- polissacarídeo C.P.: Identificado no Japão por MIKI e colaboradores (1975) a partir de açúcar proveniente da Austrália, Filipinas, Cuba e África do Sul como tendo duas frações distintas: uma de galactomanana e outra de glucana.

- polissacarídeo do melaço: identificado por CREMATA e OROZCO (1980) como composto basicamente por glucose e galactose.

Excetuando-se a celulose, todos os outros polissacarídeos citados, ou são solúveis em água ou são solubilizados em algum dos processos necessários para obtenção do açúcar e são removidos em escala bastante reduzida durante as etapas de clarificação e filtragem do caldo o que possibilita sua presença no produto final. Nas usinas de açúcar, os polissacarídeos são responsáveis por três dificuldades básicas:

- aumento da viscosidade do caldo: dificultando a decantação de impurezas e, conseqüentemente a clarificação do caldo;
- entupimento de filtros;
- deformação dos cristais de sacarose: a presença de polissacarídeos impede a perfeita cristalização gerando perdas de açúcar.

A produção de açúcar cristal de má qualidade também implica em perdas durante o refino gerando um produto final inferior. Além disso, os produtos que usam estes açúcares como matéria prima também sofrem danos devido à presença de polissacarídeos. Os problemas mais comumente citados são:

- distorção de balas duras;
- formação de turbidez (deposição de flocos) em bebidas carbonatadas e alcoólicas.

No primeiro caso, credita-se o problema unicamente à presença de dextranas no açúcar. Tratando-se de bebidas carbonatadas, o polissacarídeo responsável pela formação de flocos (haze) foi identificado no Japão como sendo o polissacarídeo C.P. que é insolúvel

em água carbonatada. Entretanto, no caso de bebidas alcoólicas praticamente todos os polissacarídeos citados podem ser responsáveis pelo problema de turbidez, uma vez que grande parte deles, embora solúvel em água, seja insolubilizada na presença de etanol.

A clarificação do caldo de cana para produção de açúcar tem por objetivo a obtenção de um caldo claro e límpido mediante a coagulação, floculação e precipitação de colóides e substâncias corantes que são eliminadas por decantação e filtração (MEADE 1967 e COOPERSUCAR 1988). No Brasil predominam dois modelos de clarificação: defecação simples - usando apenas cal para obtenção de açúcar bruto - e sulfo-defecação que, além de cal, usa SO_2 para fabricação de açúcar cristal branco. Segundo DELGADO e CESAR (1977) esses reagentes modificam o pH do meio e, aliados ao aquecimento, provocam a precipitação da maioria dos colóides do caldo. Algumas usinas utilizam também a adição de fosfatos. De acordo com LEME Jr. e BORGES (1965), seu uso proporciona caldos mais claros, maior eliminação de colóides e decantação mais rápida. Isto se deve, segundo estudos de JOURANI *et al* (1995) às reações necessárias à formação do fosfato de cálcio (pela adição de ácido fosfórico ao caldo com cal) que, ao produzir apatita e outros intermediários, são capazes de absorver colóides e principalmente corantes. Esses tratamentos se mostram bastante eficientes na remoção de colóides protéicos que são sujeitos à precipitação por alteração de pH e à altas temperaturas além da remoção de ceras e matérias graxas que são emulsificadas. Entretanto, polissacarídeos não estão sujeitos à insolubilização por alterações no pH e se tornam ainda mais solúveis à altas temperaturas, o que os faz passar com

muito pequenas alterações pelos processos de clarificação do caldo e permanecer no produto final.

Em seu trabalho de revisão, IMRIE e TILBURY (1972) apresentam diferentes métodos para remoção de polissacarídeos de caldo de cana que podem ser também aplicadas a xaropes de sacarose. Entretanto, segundo os autores, nenhum dos métodos, por eles citados, se mostrou realmente eficiente na redução dos danos causados pela presença de polissacarídeos no açúcar. São sugeridas as seguintes metodologias:

- métodos químicos:
 - o SEIP (1967) analisou diferentes agentes auxiliares de clarificação, associados a métodos distintos de aplicação dos mesmos, para remoção de polissacarídeos em caldo de cana severamente danificada por geadas e chegou à conclusão que o uso de dióxido de enxofre (SO_2) é o mais indicado nesta etapa do processamento. Os resultados alcançados, no entanto, só foram suficientes para minimizar o problema que aparece em safras ruins, sem realmente resolvê-lo.
 - o CROSS (1966) enfrentando o mesmo problema fez um estudo para indicar as melhores condições sanitárias de processamento do caldo de cana muito danificada para não agravar suas conseqüências, sem remover os polissacarídeos já presentes.

Açúcares são substâncias opticamente ativas, isto é, são capazes de girar o plano de propagação de um feixe luminoso que foi passado através de um polarizador (REISER et al, 1995). O ângulo desta rotação é proporcional à concentração do componente ativo,

mantendo-se constantes a temperatura do meio, os comprimentos de onda da fonte de luz e percurso da luz no interior da solução (AMORIN, 1996). Desta forma, devido à rotação específica da sacarose, a polarimetria pode ser um bom indicador da pureza desta substância em uma solução. Entretanto, a presença de gomas no caldo de cana interfere na análise polarimétrica dos mesmos, uma vez que grande parte destas gomas, sendo dextrorrotatórias como a sacarose, mascara o verdadeiro conteúdo da mesma no caldo (BRADBURY et al, 1986). Para evitar este tipo de erro, o caldo deve ser clarificado antes de ser submetido à leitura em polarímetro. O método normalmente usado para este fim prevê a aplicação de sais de chumbo e tem se mostrado bastante eficiente.(CLARKE 1989)

o GUZMAN (1977), em um estudo sobre a influência dos agentes de clarificação na análise polarimétrica do açúcar, testou duas substâncias: acetato básico de chumbo e reagente de Herles (nitrato de chumbo + hidróxido de sódio) para remoção de polissacarídeos que interferem significativamente na leitura dos resultados. O uso do acetato se mostrou ineficiente quando a concentração de polissacarídeos é muito alta, entretanto, o reagente de Herles foi bastante eficaz, sendo indicado pelo autor para este fim.

Sabe-se que alguns metais pesados como chumbo, estrôncio e cádmio têm ação complexante de polissacarídeos, entretanto, eles não devem ser usados no tratamento de produtos alimentícios devido à sua toxidez, mesmo em concentrações mínimas, em virtude de seu caráter cumulativo. Também alguns hidróxidos, de cátions não tóxicos, têm esta atividade complexante. São citados por OLANO e colaboradores (1977) e por VORAGEN e colaboradores (1990,

1991, 1994) os hidróxidos de sódio, potássio e bário. Este último é usado em laboratório para extração de arabinoxilanas e glucanas de material vegetal.

Para evitar o uso de sais tóxicos e poluentes, danosos para o meio ambiente, vários pesquisadores foram levados a procurar outras substâncias capazes de remover polissacarídeos de forma tão eficiente como os sais de chumbo.

o CLARKE e LEGENDRE (1989) reuniram em uma revisão sobre métodos alternativos de clarificação os resultados de vários trabalhos neste sentido concluindo haver grandes possibilidades de substituição dos sais de chumbo principalmente por hidróxido de alumínio. LEW (1986), CASTRO (1989), GUZMAN (1977) e SANFIEL (1991) também testaram o uso de sais de alumínio com bastante sucesso na clarificação de caldo de cana.

o CLARKE *et al.* (1990) chegaram a uma formulação de sal básico de cloreto de alumínio, hidróxido de cálcio, bentonita e polieletrólitos que se mostrou tão eficiente quanto os sais de chumbo, com alta praticidade, a um custo mínimo e sem apresentar efeito poluente.

Embora muitos esforços tenham sido feitos no sentido de remover polissacarídeos do caldo para fins analíticos, muito poucos pesquisadores têm se preocupado em se utilizar de tecnologias semelhantes para aplicação no caldo destinado à fabricação de açúcar.

- métodos físicos:

o KISHIHARA *et al.* (1993) estudaram os efeitos da ultra-filtração do caldo no crescimento dos cristais de sacarose e concluíram que a ausência de polissacarídeos proporcionada

pelo método aumentou em muito a taxa de cristalização e o aumento dos cristais de sacarose.

- o IMRIE e TILBURY (1972) sugerem ainda o uso de ultra-filtração para remoção de substâncias de alto peso molecular do caldo de cana. Embora este seja um método bastante eficiente no caso de caldo de cana, ele não é aplicável a xaropes devido à sua alta viscosidade que reduz o fluxo a níveis antieconômicos.
- método bioquímico: considerado pelos autores como o mais promissor devido, principalmente, aos bons resultados alcançados por TILBURY (1971). Neste trabalho, o autor compara as atividades das enzimas dextranase, α -amilase bacteriana, α -amilase fúngica e glicoamilase na hidrólise de polissacarídeos removidos de caldo de cana por precipitação com etanol. Segundo os dados publicados, todas as enzimas testadas apresentaram atividade hidrolítica, sendo a dextranase a mais efetiva entre elas. Além disso, nem o processo nem as condições em que é conduzido afetam a sacarose presente no meio e os produtos da hidrólise (glucose, maltose e maltotrioses, majoritariamente) não são passíveis de causar prejuízos aos produtos confeccionados com o açúcar assim tratado.

Outros autores também desenvolveram estudos sobre hidrólise enzimática de polissacarídeos do caldo de cana. Entre eles, MARTENS e colaboradores (1991) isolaram diversos microorganismos produtores de dextranase, isolando e purificando a enzima e analisando sua atividade. Obtiveram uma linhagem de *Penicillium sp* com alta produção da enzima que é capaz de hidrolisar,

em 60 min de reação, 90% da dextrana presente no caldo de cana. BRUJIN (1970) estudando a estrutura do sarkaran (muito semelhante à dextrana) promoveu a hidrólise deste composto usando a enzima pululanase e α -amilase salivar obtendo como produto maltotrioses e maltotetroses. Este composto, entretanto, não é atacado por α -amilase bacteriana.

No entanto, em se tratando de aguardentes de cana, não é aconselhável o uso de enzimas pois é possível que o produto da hidrólise enzimática, quando em solução etanólica, por um período de tempo prolongado, acaba por se unir novamente em moléculas maiores que formam turbidez e precipitam. Como o prazo de validade deste tipo de produto costuma ser longo, este fenômeno acontece com bastante frequência, inviabilizando o uso de métodos bioquímicos para solução deste problema. Nestes casos, se faz necessária a remoção dos polissacarídeos e não a simples redução de seu peso molecular. Para tanto deve-se acelerar a insolubilização dos mesmos de modo que seja possível removê-los por filtração.

Outro atributo do açúcar cristal como ingrediente para uso em cachaça e refrigerantes é a cor. A cor final de um açúcar é devida a cinco causas principais a saber:

- Presença de compostos coloridos originados da cana, principalmente clorofilas, xantofilas e carotenos que são insolúveis em água e facilmente removidos por uma filtração criteriosa além de antocianinas que são solúveis e não precipitam durante a clarificação.
- Decomposição de açúcares por aquecimento em pH alcalino. Representa a maior parte da formação de cor gerando um

conjunto de substâncias de alto peso molecular e de cor amarronzada denominado de caramelo.

- Reação de açúcares com aminoácidos e amidas do caldo, conhecida como "Reação de Maillard" gera compostos poliméricos marrons denominados melanoidinas.
- Decomposição enzimática de compostos fenólicos pela ação da polifenoloxidase gerando compostos negros ou marrom escuros chamados melaninas.
- Reação entre compostos fenólicos e ferro (presente no material dos equipamentos) formando compostos de cor escura.

(PULZATO e SERRA, 1995)

A redução da cor é importante devido a fatores estéticos e de classificação do açúcar, pois, embora a formação de cor seja bastante significativa, a perda de sacarose correspondente não afeta muito o rendimento final da usina (KELLY e BROWN, 1978). Durante a clarificação do caldo é possível reduzir a concentração de compostos coloridos e prevenir a degradação de açúcares através da utilização de SO_2 que além de inibir a ação da polifenoloxidase, ainda se liga a intermediários da degradação impedindo a formação de compostos coloridos. Entretanto, o uso de sulfito tem sido reduzido nos últimos anos devido aos efeitos tóxicos de sua ingestão freqüente (RIFFER, 1988).

Tanto o caramelo quanto as melanoidinas e melaninas formadas são substâncias de alto peso molecular que se apresentam em solução coloidal no caldo e, conseqüentemente, no xarope posteriormente obtido do açúcar produzido. Desta forma, as

substâncias coloridas estão sujeitas à remoção por processos de floculação de colóides.

Remoção de polissacarídeos por “coagulação-floculação-filtração”

Polissacarídeos, por sua constituição polimérica e conseqüente alto peso molecular, quando em água, formam suspensões coloidais. Desta forma, embora não possam ser vistos a olho nu nem possam ser separados por filtração comum, não formam soluções verdadeiras e são passíveis de sofrer complexação por substâncias coagulantes ou clarificantes.

Os colóides, de uma forma geral, podem ser classificados em hidrófilos e hidrófobos. Os colóides hidrófilos apresentam cargas positiva e negativas, ou não apresentam carga, tendo em torno de si uma camada de moléculas de água adsorvidas o que dificulta sua complexação. Os colóides hidrófobos apresentam cargas positivas ou negativas se mantendo em suspensão devido aos choques entre suas moléculas e as da água e ao seu reduzido tamanho. Destes, os colóides de maior facilidade de complexação são os negativamente carregados.(CAMPOS e POVINELLI, 1974). Entre os polissacarídeos encontrados no açúcar cristal o mais abundante é a dextrana que é um colóide hidrofílico neutro (BUCHLER e SANTOS, 1986). Dos outros polissacarídeos já encontrados neste tipo de açúcar não há referências sobre carga elétrica.

Partículas coloidais próximas estão sujeitas à duas forças distintas: uma de repulsão devido à suas cargas semelhantes e outra de atração devido às forças de Van der Waals. Para que a força de repulsão seja menor que a de atração é necessário:

- _ introdução de íons que estabeleçam um elo entre partículas de cargas iguais;
- _ energia para que haja maior número de colisões entre as moléculas.

Para tanto, são usados agentes coagulantes introduzidos no meio sob agitação.

Os agentes coagulantes, em geral, são sais de cátions trivalentes (Al^{+3} , Fe^{+3}) cujo poder complexante é muitas vezes maior que o de cátions bi- e monovalentes. Esses sais, ao reagirem com álcalis, produzem precipitados floculentos, cujos flocos apresentam grande superfície de adsorção de colóides e de material em suspensão. Desta forma, a coagulação além de um processo químico de complexação de moléculas, também é um processo físico de adsorção e arraste de partículas. As substâncias formadas pela reação destes sais com álcalis têm caráter anfótero. Isto implica na solubilização destas substâncias em valores de pH muito ácidos ou muito alcalinos restando apenas uma faixa de pH em que são ativas, isto é : formam precipitados floculentos. Esta faixa é variável para cada sal usado.

Entre os coagulantes mais utilizados em tratamento de águas, operação que os utiliza rotineiramente, o mais comum no Brasil é o sulfato de alumínio pois, além de atender as exigências básicas para este fim, ainda é muito solúvel, de fácil armazenamento e transporte e não oferece dificuldades para ser encontrado no mercado a preços relativamente baixos. O sulfato de alumínio é comercializado em três formas distintas: com alto grau de pureza, com óxidos de ferro (impureza que não interfere na ação coagulante) e com adição de carvão ativado (para remoção de colóides, pigmentos e aromas).

Atualmente está em teste, em algumas estações de tratamento de água (ETAs) no estado de São Paulo, (Espírito Santo do Pinhal, São João da Boa Vista e São José dos Campos) um novo coagulante desenvolvido no Japão e já em uso nas ETAs daquele país. Este produto (policloreto de alumínio-PAC) contém em sua formulação 10% de Al_2O_3 , o ingrediente ativo. O PAC oferece algumas vantagens técnicas sobre os coagulantes tradicionalmente usados: é capaz de flocular em qualquer faixa de pH, apresenta maior eficiência, em comparação ao sulfato de alumínio, na remoção de colóides com menor gasto de reagentes e gera menor resíduo de alumínio no produto final. O alumínio é o segundo elemento mais abundante da Terra e não está provado que seja tóxico ou cumulativo no organismo humano JACOBS (1944) ,entretanto, estudos recentes têm tentado relacionar a presença de grandes quantidades de alumínio em neurônios com os sintomas do Mal de Alzheimer e tem havido maior preocupação das autoridades sanitárias e de saúde pública de vários países com o teor de alumínio em alimentos e na água (BLOODWORTH, *et al*, 1991).

Para que a coagulação aconteça é necessária a presença de um agente alcalinizante no meio reacional. Este pode ser a alcalinidade natural do produto ou deve ser introduzido na ausência da mesma. Os reagentes mais comumente utilizados são óxido de cálcio (cal virgem), hidróxido de cálcio (cal hidratada) ou carbonato de sódio, sendo este último o mais indicado devido à sua maior solubilidade. Podem ainda ser aplicados auxiliares de floculação (sílica ativada, polieletrólitos, argila, betonita, etc.), cuja maior finalidade é tornar o floco mais denso, facilitando sua decantação. A decantação é uma etapa que visa aumentar a vida útil dos filtros mas não é indispensável ao processo de remoção de colóides. Sua aplicação em xaropes é inviável devido à

alta viscosidade dos mesmos. A filtração, ao contrário, é uma etapa fundamental para remoção não apenas de colóides mas também de outras impurezas em suspensão e deve ser promovida com auxílio de terra diatomácea para maior retenção das partículas. Normalmente, este procedimento é suficiente para perfeita clarificação do xarope. Caso este apresente coloração e odores muito acentuados pode se tornar necessário o uso de carvão ativado (MERIGHE, 1973; OLIVEIRA, 1974).

5 Material e métodos

Matéria prima

5.1.1 Açúcares

a) Açúcar 1 (SP): açúcar cristal de classificação superior, cujas especificações se encontram na tabela 2.

b) Açúcar 2 (SP): açúcar cristal superior encontrado no comércio local (Barão Geraldo-Campinas) e adquirido em sacos de 1Kg.

Ambos os açúcares usados são da safra 97/98.

Tabela 1: Especificações de açúcar cristal utilizadas pelos produtores no Brasil (FUKUSHIMA e IDA, 1997)

Especificação	Classificação			
	Padrão	Superior	Especial	Especial extra
Umidade Máx. (%)	0.15	0.04	0.04	0.04
Polarização. Mín (%)	99.3	99.5	99.7	99.8
Cor Máx. (U.I.)	760	480	230	150

Cinzas Máx. (%)	0.15	0.10	0.07	0.05
SO ₂ Máx (mg/Kg)	-	70	20	20
Pontos pretos(Nº/100g)	-	30	30	20
Reflectância min (%)	-	60	62	65
Resíduo insol. Máx (Nº)	-	10	8	8
Partículas magn. Máx (mg/Kg)	-	20	15	10

5.1.2 Policloreto de alumínio (PAC)

O PAC é um sal básico de cloreto de alumínio, cuja fórmula genérica é $Al_n(OH)_mCl_{n-m}$ combinada com pequenas quantidades de outros componentes. Pode ser adquirido em sua forma líquida ou em pó solúvel, cujas especificações são listadas a seguir.

Tabela 2: Especificações do policloreto de alumínio (TAKI CHEMICAL Co.)

Código	PAC-250 ^A	PAC-250AD
Aparência	Líquido amarelo claro	Pó solúvel
Al ₂ O ₃ (%)	10,3 ± 0,3	Min 30,0
Fe(%)	Máx.0,006	Máx 0,03
As(ppm)	Máx.0,5	Máx 20
Mn(ppm)	Máx.10	Máx 75
Cd(ppm)	Máx.0,3	Máx 6
Pb(ppm)	Máx.1,0	Máx 30
Hg(ppm)	Máx.0,1	Máx 0,6
Cr(ppm)	Máx.1,0	-
Basicidade (%)	51,0 ± 4,0	50,0 ± 5,0
PH (25°C)	2,6 ± 0,3	0,85 ± 0,05

Viscosidade (25°C)	4,0 ± 0,5	–
Ponto de cong.	-12,0 ± 1,0	–

Neste trabalho foi usado o produto em sua forma líquida.

5.1.3 Terra Diatomácea

Como auxiliar de filtração foi usada Diatomita CA 500 (Ciemil - Comércio Indústria e Exp. de Minérios Ltda.).

5.1.4 Polieletrólito

Usado como auxiliar de floculação para clarificação de caldo de cana em usinas de açúcar, consiste em um polímero de alto peso molecular que pode ser negativa- ou positivamente carregado ou não conter carga (CAMPOS e POVINELLI, 1974), adquirido sob a forma de cristais grandes e translúcidos semelhantes aos da sacarose pura. Para maior facilidade de uso deve ser dissolvido em água formando uma solução transparente de alta viscosidade. Neste trabalho foi usado Magnofloc LT-27, polieletrólito negativamente carregado.

Os demais reagentes usados no tratamento do xarope (carbonato de sódio e ácido fosfórico) foram de grau analítico. A leitura de pH foi feita com papel indicador universal Merk e a temperatura foi tomada com termômetro graduado manual.

5.1.5 Equipamentos

Para o preparo do xarope e aquecimento da amostra foi usada uma chapa de aquecimento com agitação magnética (Corning: PC-420). A mistura necessária à coagulação - floculação foi efetuada com misturador (Fisatom) com haste de 3 haletas retas e

perpendiculares. Para filtração foi utilizada uma bomba de sucção com 558 mm Hg de vácuo (Fabbe-Primar - 551/v).

Procedimento

5.1.6 Preparo do xarope e Coagulação – Flocculação – Filtração

Em bequer de 600ml foram pesados 180g da amostra homogeneizada (em balança digital Gehaka BG 4000) e adicionados 120g de água destilada. A amostra foi agitada a 60°C até completa dissolução do açúcar. Em seguida foram adicionados carbonato de sódio (solução saturada) até ser atingido o pH desejado, o auxíllar de filtração (na proporção de 1% sobre o peso do açúcar) e o polieletrólito (quando necessário). Esta mistura foi aquecida a 85°C e agitada por 5 minutos. A seguir o xarope foi levado ao misturador e adicionado da solução de PAC. Foi, então iniciada a agitação rápida, imediatamente seguida da agitação lenta segundo as condições previamente estabelecidas, mantendo-se a temperatura por todo tempo do processo. Em seguida a amostra foi filtrada à vácuo e acondicionada em frasco de vidro que foi armazenado sob refrigeração em câmara fria a 4°C. Todos os ensaios seguiram este procedimento.

Métodos Analíticos

5.1.7 Reagentes

Todos os reagentes usados nas análises foram de grau analíticos de diferentes procedências.

5.1.8 Metodologia

5.1.8.1 Teste do Álcool

Desenvolvido nas Indústrias Müller de Bebidas (Caninha 51 - Pirassununga - SP) como método para acelerar a formação de flocos, este teste consiste na adição de 2% de xarope, 13% de água destilada e 85% de álcool anidro. Esta solução deve ser agitada e deixada em repouso ao abrigo da luz em local fresco. Neste trabalho, cada amostra tratada foi testada em triplicada e observada, após 48 horas de repouso, a cada 12 horas até completarem-se 84 horas. Na indústria, este método é usado para estimar o tempo real de precipitação no produto, que contém 2% de açúcar e 40% de álcool, através da seguinte relação:

- ♦ Tempo de precipitação no ensaio: entre 60 e 70 horas
- ♦ Tempo de precipitação no produto: entre 3 e 4 meses do engarrafamento.

Quanto mais rápida e intensa for a precipitação no ensaio, mais rapidamente ela ocorrerá no produto. Essa relação é derivada da experiência e da observação dos técnicos responsáveis pelo controle de qualidade da indústria e se baseia no conhecimento da insolubilidade dos polissacarídeos da cana em etanol. Embora seja basicamente empírica esta metodologia tem se mostrado bastante eficiente.

O teste do álcool é, portanto, considerado o método mais indicado para se determinar a eficácia dos tratamentos nos ensaios. No entanto, seus resultados, por serem puramente visuais, não podem ser quantificados com exatidão, sendo dependentes do observador. Para quantificação precisa dos resultados foi desenvolvida a seguinte metodologia.

5.1.8.2 Turbidez em álcool

As soluções obtidas no teste anterior, após repouso por 84 horas, foram homogeneizadas em banho de ultra-som por 5 minutos para completa destruição dos flocos, de modo que estes formassem uma suspensão fina. As amostras, então, foram submetidas à leitura em turbidímetro (Hach, modelo 2100P, que opera no princípio nefelométrico de medição de turbidez, na faixa de 0,1 a 1000 NTU (unidades nefelométricas de turbidez), calculando a razão entre a luz refletida e a transmitida e corrigindo interferências de cor e outras substâncias que absorvam luz. Desta forma, pode-se afirmar que quanto maior a turbidez da amostra, maior a precipitação ocorrida em álcool.

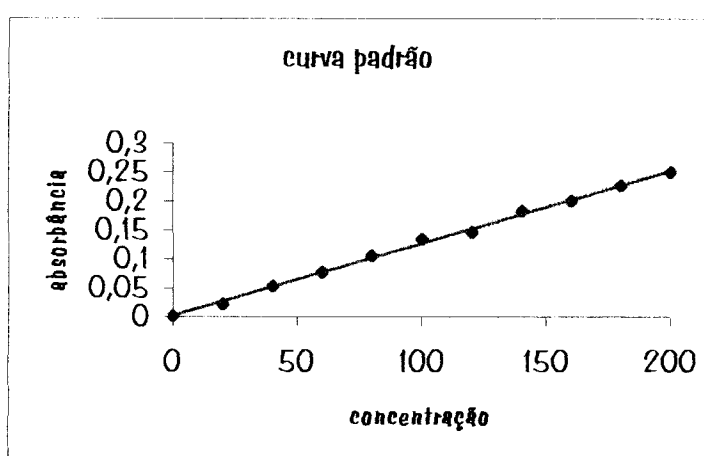
5.1.8.3 Determinação de polissacarídeos totais:

Para quantificação dos polissacarídeos presentes nos açúcares, antes e depois de cada tratamento, utilizou-se diálise em membrana semi-permeável como técnica de separação.

Cinco mililitros de amostra (5ml) foram introduzidos em sacos de diálise de celulose e deixados por 24 horas sob água corrente. Neste período, toda sacarose foi removida da amostra restando nos sacos apenas substâncias de maior peso molecular em solução. Esta foi transferida para balões volumétricos de 100ml, sendo o volume completado. Alíquotas de 1ml foram transferidas para tubos de ensaio e adicionadas de 3ml de solução de Antrona (0,2% p/v) (de acordo com DREYWOOD, 1946). Os tubos foram mantidos em banho (Büchi - B480) a 75°C por 10 minutos e imediatamente resfriados. As amostras foram, então, submetidas à leitura em espectrofotômetro (Beckman DU-70) - em contraste com um branco, feito da mesma

forma utilizando água destilada - a 620nm. Todas as amostras foram lidas em triplicata e a média das respostas foi usada na comparação com a curva padrão preparada da seguinte forma:

0,2g de glucose anidra P.A. foram dissolvidas em 100ml de água destilada. Desta solução foram retiradas alíquotas de 1 a 10ml que foram diluídas para 100ml formando soluções de 20,40,60,80,100,120,140,160,180 e 200µg/ml. Destas foram retiradas alíquotas de 1ml que foram tratadas como acima descrito.



Os resultados foram graficados gerando a seguinte curva:

$$\text{Equação de Reta: } \text{Conc.} = \frac{\text{Abs.} - 0,002041}{0,001255}$$

Deste modo, aplicando-se aos resultados a equação da reta gerada pelos padrões, foi possível determinar a concentração de polissacarídeos presente nas amostras.

5.1.8.4 Polarização

Foram submetidas à leitura em sacarímetro (Autopol IIS) amostras de xarope sem tratamento, amostras de todos os

tratamentos testados e amostras clarificadas com acetato de chumbo de acordo com a seguinte metodologia:

50ml de xarope foram adicionados de 5ml de solução de acetato de chumbo neutro (30%) e após agitação, de 2ml de uma solução contendo fosfato monobásico de potássio e oxalato de potássio. O volume desta mistura foi completado a 100ml e deixado em repouso por 5 minutos após o que foi filtrado em papel filtro qualitativo.

Para possibilitar a leitura do aparelho as amostras foram todas diluídas para 15°Brix com água destilada (1:4). Os valores obtidos pelo polarímetro foram, então multiplicados por um fator de densidade da solução (na tabela em anexo) e pela diluição fornecendo respostas como percentagem em peso.

5.1.8.5 Cor

Para medida de cor foi usado o colorímetro Colorquest II (Hunterlab) acoplado ao *software Universal* versão 3.1. Foi usada uma cubeta de vidro de 5cmx1cm e a leitura foi feita no modo para amostras translúcidas (TTran). A escala utilizada foi a CIE 1976 L*a*b* na qual L* mede a luminosidade (de branco a preto), a* mede tendência para vermelho quando positivo e para verde quando negativo e b* indica tendência para amarelo quando positivo e para azul quando negativo. Para melhor ilustrar o efeito dos tratamentos sobre a cor foi usado um recurso que permite estabelecer um padrão de cor e obter a diferença entre este e cada amostra. Neste caso foi usada como padrão uma solução a 60% de sacarose P.A.. Desta forma, quanto menor a diferença entre a amostra e o padrão, maior a eficiência do tratamento na remoção da cor.

5.1.8.6 Planejamento Experimental

Para a análise estatística deste experimento foi escolhido um delineamento composto rotacional central, baseado na metodologia de superfície de resposta. Esta metodologia é utilizada para a análise de problemas em que diversas variáveis independentes (fatores) influenciam uma variável dependente (resposta) (THOMPSON, 1982) e apresenta como vantagens a possibilidade de variação de todos os parâmetros testados ao mesmo tempo e a redução no número de ensaios para tanto, pois identifica relações matemáticas e estatísticas entre níveis pré-determinados das variáveis independentes e a resposta. A planilha de trabalho com os ensaios a serem realizados foi desenvolvida com auxílio do programa de computador *STATISTICA*, na versão 5.0 para Windows que também foi usado na análise matemática dos resultados e na construção das superfícies de resposta.

Após a análise estatística é possível obter os efeitos simples e combinados das variáveis independentes sobre cada uma das respostas, além de um modelo matemático de previsão que pode ser avaliado por dois índices estatísticos distintos: F (significância estatística da regressão) e r^2 (porcentagem de variância explicada pelo modelo). De acordo com estes índices é possível avaliar o ajuste do modelo matemático gerado e, conseqüentemente, a precisão das previsões que podem ser feitas baseadas nele. (BARROS NETO, 1996)

5.1.8.7 Ensaios realizados

A tabela abaixo foi gerada através do *software* STATISTICA de planejamento experimental e contém as condições variáveis dos ensaios realizados neste trabalho.

Tabela 3: Parâmetros variáveis dos ensaios realizados.
(variáveis independentes)

Ensaio	Tratamentos					
	PAC*		pH		Polieletrólito	
	(ppm)				(ppm)	
	Codif.	Decodi	Codif.	Decodi	Codif.	Decodi
1	-1	20	-1	7	-1	0
2	-1	20	-1	7	1	4
3	-1	20	1	11	-1	0
4	-1	20	1	11	1	4
5	1	80	-1	7	-1	0
6	1	80	-1	7	1	4
7	1	80	1	11	-1	0
8	1	80	1	11	1	4
9	-1	20	0	9	0	2
10	1	80	0	9	0	2
11	0	50	-1	7	0	2
12	0	50	1	11	0	2
13	0	50	0	9	-1	0
14	0	50	0	9	1	4
15	0	50	0	9	0	2
16	0	50	0	9	0	2
17	0	50	0	9	0	2
18	Branco					

*Policloreto de alumínio.

Algumas condições do tratamento foram mantidas fixas, são elas:

- ♦ Temperatura: 85°C. Escolhida por ser a temperatura de pasteurização do xarope e por reduzir sua viscosidade facilitando a agitação e a filtração.
- ♦ Tempo de agitação:
 - Rápida: 15 segundos
 - Lenta: 15 minutos
- ♦ Rotação:
 - Rápida: 60 rpm
 - Lenta: 30 rpm

Escolhidos por serem os mais indicados para boa coagulação - floculação e recomendados na literatura e por comunicação pessoal (COPPI, 1997) (COHEN e HANNAH, 1973).

6 Resultados e discussão

Resultados

Os resultados obtidos pelas análises e leituras foram analisados com auxílio do *software* STATISTICA a nível de significância de 5%.

6.1.1 Açúcar I

6.1.1.1 Cor

O objetivo da medida de cor foi avaliar a eficiência dos tratamentos na remoção dos colóides coloridos presentes no xarope, visando sua utilização em cachaça e refrigerantes. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela a seguir.

Tabela 4: Leitura de cor dos ensaios. Açúcar 1.

Ensaio	L*	a*	b*	DE*
padrão	98.39	-.23	1.78	
1	95.91	-1.76	9.07	7.85
2	96.89	-1.38	6.54	5.12
3	88.69	-1.15	6.71	10.91
4	95.36	-1.11	6.71	5.85
5	96.57	-1.25	6.51	5.17
6	96.90	-1.29	6.20	4.79
7	96.04	-0.81	5.94	4.81
8	96.77	-.99	6.30	4.86
9	96.78	-1.81	8.12	6.73
10	96.87	-1.84	7.93	6.53
11	96.52	-1.14	6.35	5.01
12	96.78	-1.03	5.89	4.48
13	96.31	-1.99	9.02	7.73
14	97.12	-1.86	7.68	6.25
15	96.85	-1.74	7.73	6.32
16	97.02	-1.98	8.17	6.76
17	97.16	-1.65	7.00	5.55
18	96.48	-0.64	4.88	3.66

Estão grifadas as melhores respostas.

Esta variável apresentou bom ajuste com $R^2 = 0,88$ e $F_{calc.} > F_{tab.}$. Isto garante uma boa correlação entre a superfície de resposta gerada e o comportamento real do processo.

Tabela 5: Tabela ANOVA para variável cor. Açúcar 1

	Soma	Grau de	Média	
	quadrática	liberdade	quadrática	$F_{calc.}$
Regressão	36,01	9	4,00	5,88
Resíduo	4,79	7	0,68	$F_{tab.}$
Falta ajuste	4,04	5	0,81	3,68
Erro puro	0,75	2	0,38	R^2
Total	40,80	16	2,55	0,88

De acordo com a análise, as concentrações de PAC e de polieletrólitos, além da interação entre elas, foram mais significativas na remoção da cor sendo que, o aumento na concentração de coagulante melhora a cor final, como já havia sido previsto por Cohen e Hannah (1973), enquanto que o aumento na concentração de polieletrólitos dificulta a remoção da mesma.

Pela observação dos gráficos (encontrados em anexo) de superfície de resposta, pode-se determinar as condições a serem usadas no melhor tratamento para este parâmetro, são elas:

- PAC: conc. entre 50 e 80 ppm
- Polieletrólito: conc. entre 0 e 2 ppm
- pH: 7 e abaixo ou 11 e acima. O ponto central, com pH em torno de 9,0 apresenta as piores respostas para remoção de cor.

Observações: Nenhum tratamento eliminou completamente a cor, pelo contrário, o xarope com menor valor de cor foi justamente o que não recebeu tratamento. Isto pode ter ocorrido, devido ao prolongado aquecimento em pH alcalino necessário aos tratamentos de um xarope com cor inicial bastante clara, o que pode ter provocado degradação de açúcares (sacarose em meio alcalino), gerando

compostos escuros. Neste caso, cumpre escolher o tratamento que menos prejudicou a cor do xarope. Para uso em cachaça, os níveis de cor atingidos com este tratamento não são considerados elevados, no entanto, para uso em refrigerantes o xarope deve ser totalmente incolor, o que pode ser conseguido com uso de carvão ativado.

6.1.1.2 Formação de flocos

Este parâmetro, justamente por ser visual, é o mais importante indicador da eficiência dos tratamentos, uma vez que estes pretendem eliminar o aparecimento de flocos em bebidas alcoólicas e carbonatadas adoçadas com açúcar cristal do tipo superior. As amostras observadas receberam valores que foram atribuídos de acordo com o aparecimento dos flocos ao longo do tempo de observação, da seguinte forma: 1 ponto para cada observação positiva e meio ponto caso a intensidade da precipitação fosse visivelmente menos intensa em relação ao branco. Os resultados podem ser conferidos na Tabela 6

Tabela 6: Teste do álcool-surgimento de flocos ao longo do tempo. Açúcar 1.

Ensaio	48h	60h	72h	84h	Valor atribuído
1	N	N	N	N	0
2	S	S	S	S	4
3	S	S	S	S	4
4	S	S	S	S	4
5	S	S	S	S	4
6	S	S	S	S	4
7	S	S	S	S	4
8	N	N	S	S	2
9	N	N	N	N	0
10	N	N	N	S(pouco)	0.5
11	N	N	N	N	0
12	N	N	N	S(pouco)	0.5
13	N	N	N	N	0
14	N	N	N	N	0
15	N	N	N	S(pouco)	0.5
16	N	N	N	N	0
17	N	N	N	N	0
18	N	S	S	S	3

Estão grifadas as melhores respostas.

N= não S= sim

Algumas das amostras que apresentaram as melhores respostas foram submetidas novamente ao teste por um período de tempo maior obtendo o seguinte resultado.

Tabela 7: Surgimento de flocos após 84h. Açúcar 1.

Ensaio	96h	120h	144h	168h	192h
1 (10)	N	S	S	S	S(pouco)
2 (9)	N	S	S	S	S
3 (11)	N	S	S	S	S(pouco)
4 (13)	N	S	S	S	S(pouco)
5 (14)	N	S	S	S	S
6 (15)	N	S	S	S	S
7 (16)	N	S	S	S	S(pouco)
8(17)	N	S	S	S	S
N= não S= sim					

Esta variável apresentou ajuste muito bom com $R^2 = 0,93$ e F_{calc} quase 3 vezes maior que F_{tab} .

Tabela 8: Tabela ANOVA para variável flocos. Açúcar 1.

	Soma	Grau de	Média	
	quadrática	liberdade	quadrática	F_{calc} .
Regressão	52,28	9	5,81	10,19
Resíduo	3,98	7	0,57	F_{tab} .
Falta ajuste	3,81	5	0,76	3,68
Erro puro	0,17	2	0,09	R^2
Total	56,26	16	3,52	0,93

Para este cálculo foram usados apenas os resultados obtidos até 84 horas. De acordo com a análise, todas as variáveis influenciaram a resposta, incluindo as interações entre elas. Todas as

variáveis apresentaram melhores respostas em torno do ponto central. As concentrações de coagulante e de auxiliar de floculação apresentaram comportamento semelhante: em níveis baixos as respostas são ligeiramente mais altas que no ponto médio e, a partir daí, a medida que os valores aumentam as respostas para formação de flocos também aumentam.

De acordo com a análise dos gráficos (em anexo) as condições ideais para o não surgimento de flocos são:

- PAC: conc. entre 50 e 20 ppm
- polieletrólito: conc. entre 0 e 2 ppm
- pH: entre 9 e 7

Observações: O teste em álcool a 85% é extremamente rigoroso quando comparado com as condições normais de uso do xarope. Este açúcar apresentou tratamentos nos quais o aparecimento de flocos só aconteceu após 96 horas de repouso sob as condições de teste e, em alguns casos, a intensidade da precipitação foi bem pequena quando comparada com o branco (sem tratamento). Isto indica que, embora não tenha removido a totalidade dos polissacarídeos que precipitam em álcool, os tratamentos obtiveram sucesso na estabilização do xarope para os usos desejados.

6.1.1.3 Turbidez em álcool

Com esta medida, pretendia-se estabelecer uma relação entre a formação de precipitado e o valor em unidades nefelométricas de turbidez de cada solução. As respostas obtidas pela leitura em turbidímetro estão apresentadas na tabela abaixo.

Tabela 9: Leitura de turbidez. Teste do álcool, 84h. Açúcar 1.

Ensaio	Turbidez (NTU) triplicata			Média
1	2.40	3.05	3.08	2.84
2	1.87	2.06	2.39	2.11
3	2.90	2.70	2.67	2.76
4	2.14	2.03	2.11	2.09
5	4.49	3.39	3.26	3.68
6	2.47	2.11	2.87	2.48
7	1.98	1.75	1.95	1.89
8	2.27	2.18	2.07	2.17
9	2.27	2.43	1.96	2.22
10	1.95	2.85	2.24	2.35
11	3.05	2.42	2.60	2.69
12	1.36	1.36	1.38	1.37
13	2.90	2.28	2.29	2.49
14	2.67	2.07	2.54	2.43
15	2.02	2.24	1.82	2.03
16	2.15	2.17	2.21	2.18
17	1.86	1.53	1.77	1.72
18	2.49	3.17	2.29	2.65

Estão grifadas as melhores respostas.

Os ensaios que foram prolongados por mais de 84 horas também foram submetidos à leitura de turbidez. Os resultados podem ser vistos a seguir.

Tabela 10: Leitura de turbidez. Teste do álcool. 8 dias. Açúcar 1.

Ensaio	Turbidez (NTU) triplicata (8 dias)			Média
1(1)	3.11	2.61	3.09	2.94
2(9)	3.45	5.51	5.68	4.88
3(11)	3.32	2.94	2.83	3.03
4(13)	2.23	2.22	2.23	2.23
5(14)	6.34	5.96	6.00	6.10
6(15)	5.76	6.08	5.35	5.73
7(16)	2.91	2.85	2.87	2.88
8(17)	4.76	3.64	3.76	4.05

Esta variável apresentou $r^2 = 0,82$ que representa uma boa percentagem da variância explicada pelo modelo. Entretanto, o F_{calc} encontrado foi menor que o F_{tab} . Isto indica que a regressão teve uma significância estatística baixa. Em termos práticos, isto quer dizer que a representação do processo pelo modelo gerado, para esta variável, pode apresentar desvios que nem sempre correspondem à realidade.

Tabela 11: Tabela ANOVA para variável turbidez em álcool.
Açúcar 1.

	Soma	Grau de	Média	
	quadrática	liberdade	quadrática	$F_{calc.}$
Regressão	3,46	9	0,38	3,45
Resíduo	0,74	7	0,11	$F_{tab.}$
Falta ajuste	0,63	5	0,13	3,68
Erro puro	0,11	2	0,06	r^2
Total	4,20	16	0,26	0,82

Embora o ajuste do modelo para esta variável não seja o ideal, o erro não é grande e pode-se considerar os resultados como preditivos do processo.

Segundo a análise feita, o pH é a variável de maior influência neste parâmetro, indicando que, a medida que se eleva o pH do tratamento, menor é a turbidez após 84h em álcool a 85%. Entretanto, a concentração de polieletrólito também influencia a resposta da seguinte forma: quanto maiores os níveis de polieletrólito usados, menor a turbidez, até um certo ponto em que esta afirmativa se inverte. Isto acontece em concentrações próximas a 4 ppm. A influência do coagulante é função do pH. Em valores de pH muito baixos, o aumento dos níveis de coagulantes é prejudicial à resposta, enquanto que, em valores de pH mais altos, este aumento é benéfico.

De acordo com a análise gráfica (gráficos em anexo) o melhor tratamento para este parâmetro deve ser conduzido sob as seguintes condições:

- PAC: conc. entre 50 e 80 ppm

- Polieletrólito: conc. entre 2 e 4ppm
- pH: em torno de 11.

Observações: Não foi possível estabelecer relação de nenhuma ordem entre as respostas obtidas pela leitura em turbidímetro e de formação de flocos. Acredita-se que, embora contribuam para formação de turbidez, os flocos não são as únicas partículas que influenciam a leitura do aparelho. Isto acontece porque partículas causadoras de turbidez podem nem sempre chegar a precipitar na forma de flocos. Embora não seja possível relacionar turbidez com precipitação, este parâmetro também é importante na qualidade do xarope, uma vez que tanto cachaça quanto refrigerantes devem se apresentar límpidos.

6.1.1.4 Concentração de polissacarídeos totais

Esta resposta pretendia relacionar a quantidade de flocos formados com o residual de polissacarídeos após os tratamentos, além de verificar se o uso de coagulantes realmente reduz a concentração inicial de polissacarídeos. Os resultados obtidos estão na Tabela 12

Tabela 12: Polissacarídeos totais. Açúcar 1.

Ensaio	Absorbância (620nm) triplicata			Abs média	Conc. (ppm)
1	0.2541	0.2607	0.2615	0.2588	204.6
2	0.2638	0.2617	0.2903	0.2719	215.0
3	0.2691	0.2843	0.2613	0.2716	214.8
4	0.5118	0.3279	0.2544	0.3647	289.0
5	0.2359	0.2021	0.2093	0.2158	170.3
6	0.1710	0.1802	0.2381	0.1964	154.9
7	0.2105	0.1999	0.1940	0.2015	159.0
8	0.2957	0.2901	0.2753	0.2870	227.1
9	0.2026	0.2334	0.2231	0.2197	173.4
10	0.1814	0.2075	0.1859	0.1916	151.0
11	0.1908	0.1968	0.2011	0.1962	154.7
12	0.1736	0.1087	0.1367	0.1397	109.7
13	0.1915	0.1837	0.2056	0.1936	152.6
14	0.1658	0.1632	0.1787	0.1692	154.7
15	0.1797	0.1476	0.1606	0.1644	129.4
16	0.1425	0.1615	0.1421	0.1488	117.0
17	0.2975	0.2485	0.2922	0.2794	221.0
18	0.1963	0.1684	0.1856	0.1834	144.5

Estão grifadas as melhores respostas.

Esta variável apresentou valores para r^2 e para F_{calc} menores do que os considerados aceitáveis para um bom ajuste do modelo. Isto se deveu principalmente ao alto valor atribuído ao erro puro como pode ser visto na Tabela 13

Tabela 13: Tabela ANOVA para a variável polissacarídeos totais. Açúcar 1.

	Soma	Grau de	Média	
	quadrática	liberdade	quadrática	$F_{calc.}$
Regressão	26209,41	9	2912,16	1,82
Resíduo	11190,71	7	1598,67	$F_{tab.}$
Falta ajuste	4737,27	5	947,45	3,68
Erro puro	6453,44	2	3226,72	r^2
Total	37400,12	16	2337,51	0,70

Nos casos em que o erro puro é maior do que o erro por falta de ajuste atribui-se a inadequação da variável ao modelo a possíveis erros de análise. No presente caso, embora tenha-se procurado por uma metodologia que apresentasse boa repetibilidade de resposta, muitas variáveis podem ter contribuído para as diferenças encontradas entre os ensaios que não a simples variação de concentração de polissacarídeos na amostra como por exemplo: vazão da água de diálise, alterações na porosidade da membrana, tempo exato para o fim da hidrólise, etc.

Devido ao alto valor de erro, o programa não indicou os parâmetros de maior influência na resposta. Entretanto, as superfícies geradas se mostraram bastante coerentes com as outras respostas e o gráfico de distribuição dos valores esperados e observados (em anexo) apresenta uma distribuição bastante regular dos pontos em torno da reta gerada com desvio bem razoável. Desta forma, é interessante fazer uma análise dos gráficos para indicar quais as possíveis influências existentes.

De acordo com as superfícies de resposta, pode-se dizer que o pH interfere muito pouco na concentração final de polissacarídeos sendo esta bem mais dependente da concentração do coagulante. Assim, o uso de níveis mais altos de PAC implicariam em uma menor concentração de polissacarídeos. Valores intermediários de polieletrólitos provocam também uma redução da concentração final. Pode-se sugerir, então, que para esta resposta a melhor combinação de fatores seria a seguinte:

- PAC: conc. entre 50 e 80 ppm
- Polieletrólito: conc. entre 2 e 0 ppm
- pH: o mais próximo possível do pH inicial do xarope, para reduzir gastos com reagentes.

Observações: Com os dados estatísticos disponíveis não é possível afirmar com certeza que esta resposta vá se comportar como o previsto pelo modelo gerado. No entanto, os valores aqui apresentados servem como indicadores do provável comportamento do processo na realidade.

6.1.1.5 Polarização

Esta medida teve como objetivo comparar os tratamentos realizados com a clarificação alcançada pelo uso de sais de chumbo. Para tanto, foram analisadas as diferenças entre a POL dos ensaios e do padrão, como mostra a Tabela 14.

Tabela 14: Resultados de POL e diferenças em módulo. Açúcar 1.

Ensaio	Leitura	POL*	Diferença (módulo)
Chumbo	+56.66	55.69	
1	+56.78	55.80	0.11
2	+55.91	54.95	0.74
3	+58.71	57.70	2.01
4	+54.35	53.42	2.27
5	+55.70	54.74	0.95
6	+55.80	54.84	0.85
7	+53.04	52.13	3.56
8	+53.30	52.38	3.31
9	+53.65	52.73	2.96
10	+52.09	51.19	4.50
11	+59.19	58.17	2.48
12	+55.51	54.56	1.13
13	+58.47	57.46	1.77
14	+52.79	51.88	3.81
15	+51.78	50.89	4.80
16	+53.90	52.67	3.02
17	+57.82	56.83	1.14
18	+55.61	54.65	1.04

*POL= leitura x 0,2457(fator) x 4(diluição)

Estão grifadas as melhores respostas.

Esta resposta apresentou valores de r^2 e de $F_{calc.}$ muito inferiores aos aceitáveis. Isto pode ter sido devido a falhas na diluição usada, a problemas de homogeneidade das amostras e a formação de

bolhas de ar dentro do tubo polarimétrico. Os valores obtidos após análise estatística são apresentados a seguir.

Tabela 15: Tabela ANOVA para a variável polarização. Açúcar 1.

	Soma	Grau de	Média	
	quadrática	liberdade	quadrática	$F_{calc.}$
Regressão	17,89	9	1,99	1,05
Resíduo	13,30	7	1,90	$F_{tab.}$
Falta ajuste	6,60	5	1,32	3,68
Erro puro	6,70	2	3,35	r^2
Total	31,19	16	1,95	0,57

As superfícies (em anexo) geradas pelo modelo, além de não apresentarem grande confiabilidade, representam pontos de máxima diferença e não de mínima como era desejado.

Observações: Devido à baixa confiabilidade das respostas obtidas, é preferível não levar as respostas referentes a polarização em consideração quando do julgamento da eficiência dos ensaios realizados.

6.1.1.6 Comparação entre os resultados

Pela observação de todas as respostas pode-se escolher um tratamento que seja o mais benéfico possível para todas as variáveis estudadas. Para esta açúcar o tratamento mais indicado deve conter 50ppm de PAC e 2ppm de polieletrólitos. O pH, entretanto, deve ser escolhido de acordo com o resultado esperado pois, enquanto o pH acima de 11 é mais eficiente na remoção de cor e turbidez, o pH entre 7 e 9 é mais indicado para evitar a formação de flocos. Estas recomendações coincidem, em parte com o tratamento 12 dos ensaios

realizados que, como pode ser observado na Tabela 16, foi o tratamento que se manteve com melhores resultados para todas as respostas estudadas.

Tabela 16: Ranking das respostas obtidas

	Cor	Flocos	Turbidez	Polissac.	POL
Melhor	18	1,9,11,13,1 4,16,17	12	12	1
↓	12	10,12,16	17	16	2
	6	8	7	15	6
	7	18	15	18	5
	8	2,3,4,5, 6,7	4	10	18
	11		2	13	12
	2		8	11,14	17
	5		16	6	13
	17		9	7	3
	4		10	5	4
	14		14	9	11
	15		6	1	9
	10		13	3	16
	9		18	2	8
	16		11	17	7
	13		3	8	14
	1		1	4	10
Pior	3		5		15

6.1.2 Açúcar 2

6.1.2.1 Cor

Tabela 17: Leitura de cor dos ensaios. Açúcar 2.

Ensaio	L*	a*	b*	DE*
Padrão	98.39	-0.23	1.78	
1	91.65	-0.71	10.87	11.32
2	94.51	-1.20	9.22	8.45
3	96.63	-0.96	5.87	4.51
4	95.67	-1.01	7.21	6.12
5	93.08	-1.59	10.54	10.33
6	95.76	-1.87	8.47	7.37
7	94.18	-0.90	8.19	7.69
8	95.80	-1.48	8.44	7.25
9	96.92	-0.85	5.15	3.73
10	97.34	-0.86	5.01	3.45
11	96.89	-0.82	5.27	3.84
12	96.11	-1.06	6.81	5.58
13	95.58	-0.70	6.32	5.36
14	97.76	-0.78	4.34	2.69
15	97.18	-0.86	4.88	3.38
16	96.40	-0.80	5.63	4.37
17	96.92	-0.77	5.23	3.78
18	91.67	-0.27	8.96	9.83

Estão grifadas as melhores respostas.

Esta resposta apresentou um ajuste muito bom com $r^2 = 0,84$ e $F_{calc.} > F_{tab.}$ como pode ser observado na Tabela 18. Segundo a análise, as variáveis de maior influência foram o pH e a concentração de polieletrólito. Assim, a medida que o pH aumenta, aumenta a remoção de cor e a concentração de polieletrólito, ao aumentar ou diminuir muito, dificulta a eliminação da mesma.

Tabela 18: Tabela ANOVA para variável cor. Açúcar 2.

	Soma	Grau de	Média	
	quadrática	liberdade	quadrática	$F_{calc.}$
Regressão	86,84	9	9,65	4,21
Resíduo	16,60	7	2,29	$F_{tab.}$
Falta ajuste	14,11	5	0,25	3,68
Erro puro	0,49	2	2,82	R^2
Total	103,44	16	6,47	0,84

De acordo com análise dos gráficos (em anexo) as condições ideais para remoção de cor neste açúcar são:

- PAC: conc. em torno de 50 ppm
- Polieletrólito: conc. em torno de 2 ppm
- pH: entre 9 e 11.

Observações: Embora alguns tratamentos tenham aumentado o valor de cor do xarope, outros foram bastante eficientes, reduzindo o valor inicial de 9,83 para 2,69.

6.1.2.2 Formação de flocos.

Neste açúcar, o melhor tratamento só foi capaz de evitar o aparecimento de flocos até 72 horas em álcool a 85%. A tabela abaixo mostra os resultados obtidos com este teste.

Tabela 19: Teste do álcool-surgimento de flocos ao longo do tempo. Açúcar 2.

Ensaio	48h	60h	72h	84h	Valor atribuído
1	S	S	S	S	4
2	S	S	S	S	4
3	N	S	S	S	3
4	S	S	S	S	4
5	S	S	S	S	4
6	N	S	S	S	3
7	N	S	S	S	3
8	S (pouco)	S	S	S	3.5
9	N	S	S	S	3
10	N	S	S	S	3
11	N	S	S	S	3
12	N	N	N	S	1
13	S	S	S	S	4
14	N	S (pouco)	S	S	2.5
15	N	S	S	S	3
16	N	S	S	S	3
17	N	S	S	S	3
18	S	S	S	S	4

Estão grifadas as melhores respostas.

conclusivos sobre o comportamento desta resposta com relação ao pH.

Pela análise dos gráficos gerados, no momento, pode-se sugerir o seguinte tratamento ideal:

- PAC: conc. em torno de 50 ppm
- Polieletrólito: conc. em torno de 2 ppm
- PH: acima de 11 ou abaixo de 7.

Observações: Visualmente, o que se pode perceber foi que o melhor tratamento para este açúcar conseguiu mantê-lo estável até 72 horas em álcool a 85%. Como já foi dito, trata-se de um teste bastante rigoroso em comparação com as condições existentes no produto. Mesmo não tendo alcançado a marca das 84 horas, pode-se afirmar que o tratamento tornou o xarope passível de ser utilizado para adoçar aguardentes de cana oferecendo muito poucos riscos de apresentar a floculação indesejada durante o prazo de validade do produto.

6.1.2.3 Turbidez em álcool

Os resultados obtidos pela leitura em turbidímetro estão apresentados na tabela abaixo.

Tabela 21: Leitura de turbidez. Teste do álcool. 84h. Açúcar 2.

Ensaio	Turbidez (NTU) triplicata			Média
1	3.82	3.53	3.66	3.67
2	3.27	3.28	3.75	3.43
3	1.67	2.16	2.07	1.97
4	2.15	2.47	2.57	2.40
5	4.70	4.25	3.81	4.25
6	3.32	3.42	2.93	3.22
7	2.83	3.31	3.14	3.09
8	2.82	2.87	2.02	2.57
9	5.05	5.37	4.46	4.96
10	3.74	4.14	4.06	3.98
11	4.06	4.00	4.49	4.18
12	2.09	1.96	2.36	2.14
13	4.05	4.55	4.88	4.49
14	4.18	4.44	4.46	4.36
15	4.17	4.26	4.24	4.22
16	3.96	3.98	4.33	4.09
17	4.59	4.45	4.77	4.60
18	3.65	3.71	3.60	3.65

Estão grifadas as melhores respostas.

Este parâmetro teve um ajuste muito bom com $r^2 = 0,90$ e $F_{\text{calc.}}$ aproximadamente duas vezes maior que $F_{\text{tab.}}$

Tabela 22: Tabela ANOVA para variável turbidez em álcool.
Açúcar 2.

	Soma	Grau de	Média	
	quadrática	liberdade	quadrática	$F_{calc.}$
Regressão	12,35	9	1,37	7,21
Resíduo	1,32	7	0,19	$F_{tab.}$
Falta ajuste	1,18	5	0,24	3,68
Erro puro	0,14	2	0,07	R^2
Total	13,67	16	0,85	0,90

De acordo com os resultados obtidos, pode-se dizer que o pH foi praticamente o único fator que influenciou a resposta como foi demonstrado pela análise estatística e pode ser visto com nitidez pela análise dos gráficos (em anexo). A concentração de coagulante quase não tem efeito sobre a resposta, enquanto que o uso de polieletrólito em concentrações reduzidas pode auxiliar na redução da turbidez em álcool.

Os gráficos obtidos não determinam pontos mínimos e sim a região de máxima turbidez. Entretanto, pode-se ver uma forte tendência que indica a melhor combinação para redução da turbidez:

- PAC: conc. em torno de 20 ppm
- Polieletrólito: conc. abaixo de 2 ppm
- pH: acima de 11.

Observações: A maioria dos tratamentos alcançou turbidez inferior àquela apresentada pelo branco. Mesmo assim, as superfícies geradas apresentam principalmente pontos de máxima turbidez, o que indica que é possível reduzir ainda mais as respostas para este parâmetros se forem feitos ensaios na faixa de pH acima de 11.

6.1.2.4 Polissacarídeos totais

Tabela 23: Polissacarídeos totais. Açúcar 2.

Ensaio	Absorbância (620nm) triplicata			Abs. Média	Conc. (ppm)
1	0.2394	0.2795	0.3003	0.2731	216.0
2	0.2796	0.2495	0.2491	0.2594	205.1
3	0.2476	0.2175	0.2359	0.2337	184.6
4	0.2284	0.2135	0.2298	0.2239	176.8
5	0.2349	0.2119	0.2055	0.2174	171.6
6	0.1624	0.1627	0.1616	0.1622	127.6
7	0.1779	0.2003	0.2110	0.1964	154.9
8	0.2628	0.2450	0.2159	0.2412	190.6
9	0.2301	0.2364	0.2168	0.2278	180.0
10	0.1822	0.1777	0.1571	0.1723	135.7
11	0.1216	0.1312	Perdido	0.1264	99.1
12	0.2282	0.1957	0.1797	0.2012	158.7
13	0.1702	0.1705	Perdido	0.1704	134.2
14	0.1330	0.1212	0.1358	0.1300	102.0
15	0.1402	0.1416	0.1497	0.1438	113.0
16	0.1418	0.1328	0.1230	0.1325	104.0
17	0.1998	0.206	0.1882	0.1980	156.1
18	0.2159	0.2166	0.2586	0.2304	182.0

Estão grifadas as melhores respostas.

Esta variável apresentou excelente ajuste com r^2 próximo de 1 e $F_{calc.}$ 11,52 vezes maior que $F_{tab.}$

Tabela 24: Tabela ANOVA para variável polissacarídeos totais.

Açúcar 2.

	Soma	Grau de	Média	
	quadrática	liberdade	quadrática	$F_{calc.}$
Regressão	400,65	9	44,52	42,40
Resíduo	7,35	7	1,05	$F_{tab.}$
Falta ajuste	5,35	5	1,07	3,68
Erro puro	2,00	2	1,00	R^2
Total	408,00	16	25,50	0,98

Assim com aconteceu com a resposta anterior, a faixa estudada também apresentou pontos de máximo para polissacarídeos e, da mesma forma apresentou uma tendência para redução dos mesmos. As variáveis que mais influenciaram a concentração final de polissacarídeos foram o pH e a concentração de coagulante utilizados. O uso de polieletrólitos pouco alterou os resultados. Desta forma, tanto para pH quanto para PAC, o ponto central de estudo foi o que apresentou maiores respostas para polissacarídeos.

O melhor tratamento a ser recomendado, neste caso, provavelmente deve ser:

- PAC: conc. abaixo de 20ppm
- Polieletrólito: não é recomendado seu uso por motivos econômicos, já que não interfere no resultado (nem de forma positiva e nem negativamente)
- pH: abaixo de 7 ou acima de 11.

Observações: A maioria dos tratamentos apresentou teores de polissacarídeos inferiores ao branco, embora, ao contrário do

esperado, alguns ensaios tenham obtidos respostas acima deste xarope.

Com base na observação da Tabela 27 é possível estabelecer alguma relação entre a concentração de polissacarídeos e o surgimento de flocos, uma vez que os ensaios que apresentaram melhor estabilidade em álcool, também tiveram as menores concentrações de polissacarídeos, embora não exatamente na mesma ordem. Isto impede que esta análise seja considerada definitiva na avaliação indireta da estabilidade em álcool.

6.1.2.5 Polarização

Tabela 25: Resultados de POL e diferenças em módulo. Açúcar
2.

Ensaio	Leitura	POL*	Diferença (módulo)
Chumbo	+57.29	56.30	
1	+56.83	55.85	0.45
2	+58.78	57.77	1.47
3	+58.08	56.92	0.62
4	+56.18	55.21	1.09
5	+57.70	56.71	0.41
6	+52.86	51.95	4.35
7	+57.17	56.19	0.11
8	+53.69	52.77	3.53
9	+54.57	53.63	2.67
10	+55.96	55.00	1.30
11	+57.25	56.27	0.03
12	+56.54	55.57	0.73
13	+58.70	57.69	1.39
14	+53.54	52.62	3.68
15	+56.58	55.61	0.69
16	+58.48	57.47	1.17
17	+56.88	55.90	0.40
18	+53.58	52.66	3.64

Estão grifadas as melhores respostas.

Esta variável foi principalmente influenciada pelas alterações de pH e da concentração de polieletrólito. As melhores respostas se encontram com o uso de baixos níveis deste reagente e a valores de pH em torno de 7. A concentração de coagulante foi pouco significativa, tendo sido até prejudicial em níveis mais elevados.

Tabela 26: Tabela ANOVA para variável polarização. Açúcar 2.

	Soma	Grau de	Média	
	quadrática	liberdade	quadrática	$F_{calc.}$
Regressão	23,63	9	2,63	4,05
Resíduo	4,56	7	0,65	$F_{tab.}$
Falta ajuste	4,26	5	0,85	3,68
Erro puro	0,30	2	0,15	R^2
Total	28,19	16	1,76	0,84

Pela análise dos gráficos (em anexo), o melhor tratamento deve incluir:

- PAC: conc. entre 20 e 50 ppm
- Polieletrólito: conc. entre 0 e 2 ppm
- PH: abaixo de 7 ou acima de 11.

Observações: Alguns tratamentos tiveram resultados muito próximos do valor encontrado para a amostra clarificada com chumbo. Isto vem a confirmar os dados encontrados na literatura sobre a possibilidade de substituição dos sais de chumbo por alumínio na clarificação de amostras para análise polarimétrica. No entanto, não foi possível estabelecer uma relação entre o aparecimento de flocos e esta resposta.

6.1.2.6 Comparação entre os resultados

Pela observação de todas as respostas obtidas, pode-se apenas afirmar que a única variável que pode ser fixada para melhor resultados em todos os parâmetros estudados é a concentração de polieletrólitos que deve ser de 2ppm. O pH pode ser recomendado em torno de 11 porém, para quatro dos parâmetros estudados a análise apenas sugere que haja redução nas respostas a valores de pH acima deste valor. A concentração de PAC deve variar entre 20 e 50ppm de acordo com o resultado desejado.

Neste caso, entre os ensaios realizados, também se recomendaria a aplicação do tratamento 12 como melhor solução.

Tabela 27: Ranking das respostas obtidas

	Cor	Flocos	Turbidez	Polissac.	POL
Melhor	14	12	3	11	11
	15	14	12	14	7
	10	3,6,7,9,1 0,11,15,16 ,17	4	16	17
	9	8	8	15	5
	17	1,2,4,5,13 18	7	6	1
	11		6	13	3
	16		2	10	15
	3		18	7	12
	13		1	17	4
	12		10	12	16
	4		16	5	10
	8		11	4	13
	6		15	9	2
	7		5	18	9
	2		14	3	8
	18		13	8	18
	5		17	2	14
Pior	1		9	1	6

6.1.3 Discussão

6.1.3.1 Cor

Enquanto que para o Açúcar 1 (açúcar 1), os tratamentos prejudicaram a cor final do xarope, para o Açúcar 2 (açúcar 2) eles foram, na maioria dos casos, muito eficientes na redução deste parâmetro. A cor inicial do xarope parece ser a principal explicação para a diferença de comportamento de dois açúcares distintos com os mesmos tratamentos. Os açúcares usados apresentavam cores muito diferentes, embora se encaixassem na mesma classificação. O açúcar 1 produzia um xarope de cor bem mais clara, o que pode ser atribuído a sua finalidade. Esse açúcar fazia parte de um lote fornecido pela usina para a fabricação de refrigerantes, enquanto o açúcar 2 era vendido para consumo. Este tipo de açúcar costuma a ser de qualidade bem inferior àquele destinado à aplicações industriais. Desta forma, o efeito prejudicial do aquecimento acrescido do pH alcalino foi maior do que o efeito benéfico da remoção de colóides coloridos pela coagulação para um açúcar de cor inicial clara, enquanto para um açúcar de cor inicial mais acentuada, isto se inverte. É importante notar que o melhor tratamento para o açúcar 2 conseguiu produzir um xarope com valores de cor inferiores aos valores atribuídos ao xarope do açúcar de cor inicial menor.

Outra diferença importante foi que, enquanto para o açúcar 1, a variável de maior influência foi a concentração de coagulante, como era esperado de acordo com a literatura, para o açúcar 2 esta variável aparentemente não teve influência significativa. Entretanto, o melhor tratamento recomendado para ambos os açúcares, de acordo com a análise gráfica, coincide, no que diz respeito à concentração de PAC e

de polieletrólitos, diferindo na recomendação para pH. Para o açúcar 1, a variável pH apresenta um comportamento atípico ilustrado pela superfície com duas tendências distintas de máximas e mínimas. Este comportamento impede conclusões definitivas sobre o melhor tratamento a ser recomendado. Em princípio, devido ao sucesso alcançado pelos ensaios realizados com açúcar 2, o tratamento a ser adotado, principalmente para xaropes com alto valor inicial de cor é:

- PAC: 50ppm
- Polieletrólitos: 1ppm
- pH: 11

6.1.3.2 Formação de Flocos

Nos dois açúcares testados, o uso de tratamentos promoveu o aumento da estabilidade dos xaropes em álcool. A estabilidade final foi proporcional às condições iniciais dos açúcares. O açúcar 1 sendo de melhor qualidade era, sem tratamento, estável em álcool por até 48 horas, enquanto o açúcar 2, após 24 horas, já apresentava precipitação bastante intensa. No primeiro caso, vários tratamentos testados promoveram o aumento do prazo de estabilidade de 48 para 96 horas, já o açúcar 2 só pode ser mantido até 72 horas sem apresentar flocos. Mesmo assim, segundo padrões de qualidade das Indústrias Müller de Bebidas, até o açúcar 2 se manteria estável por cerca de 4 meses nas condições normais do produto.

Para o açúcar 1 todas as variáveis apresentaram influência significativa para esta resposta. Para o açúcar 2, embora análise estatística não possa ser considerada conclusiva, pode se dizer que esta afirmativa também é verdadeira. Sendo assim, e sabendo-se que os resultados podem variar de acordo com as condições iniciais dos

açúcares usados, os resultados obtidos neste ensaio devem ser tomados como base para a condução de outros testes (conhecidos como "teste de jarros") e que devem ser realizados, a cada aquisição de um novo lote de açúcar, para a determinação do melhor tratamento a ser usado visando a melhor estabilidade do xarope com menor gastos de reagentes o que, além de promover economia de insumos ainda evita valores residuais altos de alumínio e alcalinizante. Este teste, que é obrigatório em estações de tratamento de água, deve ser conduzido, em escala de laboratório, da seguinte forma: amostras do xarope devem ser tratadas nas condições estabelecidas neste trabalho de temperatura (85°C), rotação (30 e 60 rpm), auxiliar de floculação (2ppm) e concentração de PAC (50ppm), variando o pH em cada amostra. Com o xarope assim tratado realizar testes com álcool a 85% e determinar qual o melhor pH para a promoção da estabilidade desejada.

6.1.3.3 Turbidez em álcool

Os resultados para os dois diferentes açúcares, com relação à esta resposta, foram bastante diversos. Enquanto para o açúcar 2 a maioria dos ensaios apresentou uma turbidez inferior ao branco, para o açúcar 1 isto não aconteceu.

A turbidez é provocada por partículas em suspensão a partir de um determinado peso molecular que as tornam visíveis, embora não sejam grandes o suficiente para flocular. Uma possível explicação para essas diferenças é de que, com a coagulação, moléculas menores foram aglutinadas atingindo um tamanho tal que não sendo retidas pela filtração, nem formando flocos, elas tenham ficado em suspensão causando turbidez. Isto deve ter sido mais freqüente no açúcar 1 que

apresentava menor intensidade de floculação e, portanto, supostamente polissacarídeos de tamanho menor que o açúcar 2. Isto pode também explicar porque amostras que apresentaram menos flocos tiveram respostas de turbidez maiores do que amostras com floculação bem mais visível. Aparentemente, a formação de flocos não está relacionada com a quantidade de moléculas presente mas sim com seu tamanho e\ou com sua afinidade e capacidade de se unir em grupos maiores. Assim, uma amostra que apresentava flocos, quando estes foram pulverizados pelo uso de ultra-som, pôde apresentar menor turbidez do que amostras sem flocos ou com menor número deles mas com maior quantidade de material em suspensão. Entretanto, exatamente o que provoca a união de algumas moléculas e não a provoca entre outros compostos, mesmo que estes estejam em maior quantidade, ainda não ficou esclarecido pela literatura consultada.

Foi, portanto, impossível, em ambos os casos, determinar uma relação entre a formação de flocos e a turbidez em álcool. Isto elimina esta medida como possível método para determinação analítica da estabilidade de um xarope em álcool.

6.1.3.4 Concentração de polissacarídeos totais

Esta resposta apresentou resultados tão inesperados quanto a resposta anterior, isto é: embora os tratamentos tenham aumentado a estabilidade dos xaropes em álcool, muitos deles - para o açúcar 1 - e alguns deles - para o açúcar 2 - obtiveram valores maiores de polissacarídeos que o branco. A resposta para o problema anterior também parece se encaixar no presente: os compostos formados pela coagulação, de peso molecular intermediário, os mesmos que estariam

causando turbidez, muito provavelmente seriam retidos pela membrana de diálise utilizada nesta determinação e incluídos, na forma de monoses, pelo teste de antrona realizado. Desta forma, foram quantificados, nos xaropes tratados, monossacarídeos que, embora presentes no branco, neste não foram retidos pela membrana por estarem compondo substâncias de peso molecular inferiores. Esta teoria pode também explicar porque foi impossível, neste trabalho, conseguir uma repetibilidade aceitável nas análises que usaram como método de separação a precipitação dos polissacarídeos com álcool. Tendo realmente havido formação de novos compostos que não foram removidos pela filtração, estes podem ter variado muito em composição, tamanho e peso, o que altera de forma considerável o seu comportamento em álcool e a separação não era reprodutível de forma idêntica entre as triplicatas. Um estudo mais aprofundado sobre os diferentes pesos moleculares dos polissacarídeos antes e depois dos tratamentos pode vir a confirmar esta teoria ou ainda sugerir uma nova explicação.

Com relação a esta resposta, não há nenhuma coincidência entre as condições recomendadas para cada açúcar. O melhor tratamento, portanto, vai depender de testes a serem realizados com o açúcar em questão.

Também não foi possível estabelecer relações entre as respostas para concentração de polissacarídeos e formação de flocos, sendo esta medida pouco recomendável para avaliação da estabilidade de xaropes em álcool.

6.1.3.5 Polarização

Alguns tratamentos para o açúcar 2 se aproximaram muito dos resultados obtidos pela clarificação tomada como padrão. Entretanto, não foram esses os tratamentos que apresentaram as melhores respostas para formação de flocos. Isto sugere inicialmente duas possíveis interpretações: ou a leitura de polarização não tem relação estreita e direta com a presença de polissacarídeos no xarope, ou a quantidade de polissacarídeos não tem relação com a formação de flocos. Entretanto há uma terceira possibilidade que não exclui nenhuma das anteriores: os compostos formados pela coagulação, sendo açúcares, podem apresentar atividade ótica. Isto explicaria a total disparidade de respostas obtida para o açúcar 1 cujo conjunto não pôde se ajustar à equação gerada pelo programa estatístico e no qual se supõe ter havido maior ocorrência destes compostos.

Qualquer que seja a causa para as diferenças encontradas, o uso de polarimetria não deve ser indicado para estimativa da eficiência dos tratamentos na estabilização de xaropes para uso em aguardentes de cana.

Tendo a análise para o açúcar 1 sido bastante inconclusiva, é impraticável o estabelecimento de um tratamento ideal comum aos açúcares testados.

6.1.3.6 Observações

O açúcar 2, embora tenha apresentado menor estabilidade em álcool em termos de tempo, foi o que apresentou maiores sinais de melhoria pela aplicação dos tratamentos no que diz respeito a cor, concentração de polissacarídeos e polarização. Além disso, o aumento

do número de horas de estabilidade foi o mesmo para ambos os açúcares (de 48 para 96 horas para o açúcar 1 e de 24 para 72 horas para o açúcar 2 dando uma diferença de 48 horas para os dois). As condições iniciais dos dois açúcares eram bastante distintas e são necessárias maiores informações sobre as transformações ocorridas após os tratamentos para esclarecer melhor os motivos para as diferenças encontradas, embora fique claro que as características iniciais sejam muito importantes no resultado do tratamento. É necessário ainda descobrir se há realmente permanência de compostos formados durante o tratamento no xarope final, se isto foi mais intenso no açúcar 1 e quais as implicações disto no uso posterior do xarope.

Embora os açúcares tenham se comportado de forma diversa, apresentando diferentes fatores de influência e tendências, para ambos, dentre os ensaios realizados, o tratamento 12 foi considerado a melhor opção. Isto sugere que talvez seja possível estabelecer condições ideais de tratamento que consigam estabilizar em álcool xaropes produzidos com qualquer açúcar, sem ao mesmo tempo prejudicar outros atributos do mesmo como cor e turbidez.

A concentração de alumínio, embora possa ser preocupante na água de abastecimento das cidades, não oferece tanto perigo em xaropes para utilização em cachaça. Isto acontece porque a ingestão média de água é em torno de três litros diários, o que seria impossível em se tratando de cachaça. Além disso, a cachaça recebe apenas 2% de xarope o que, mesmo havendo resíduos de alumínio, garante que a ingestão deste elemento seja muito reduzida.

7 Conclusões

- 1.) O tratamento com uso de policloreto de alumínio, polieletrólitos negativamente carregados a valores de pH alcalinos é eficiente no aumento do tempo de estabilidade de xaropes em álcool a 85% conseguindo, nos melhores casos, um atraso de 48 horas no aparecimento do precipitado nos dois açúcares testados. Aparentemente, em ambos os casos, os açúcares estariam aptos a serem utilizados na produção de aguardentes de cana adoçadas. A confirmação deste fato deve, no entanto, ser feita por testes em condições normais de produção, estocagem, transporte, etc.
- 2.) O melhor tratamento a ser usado e o resultado final a ser obtido são dependentes das características iniciais do açúcar a ser utilizado.
- 3.) Não foi possível estabelecer uma relação estreita e direta entre o surgimento de flocos e as outras medidas realizadas com o xarope. O teste com álcool a 85% ainda é o mais confiável na determinação da estabilidade do xarope, mesmo apresentando a inconveniência de requerer alguns dias para fornecer os resultados desejados.
- 4.) É possível que os tratamentos promovam a síntese de compostos que permaneçam no xarope final. Estes podem ser responsáveis pela formação de turbidez e ainda serem opticamente ativos.

8 Sugestões para trabalhos futuros

Faz-se necessária a confirmação, ou não, da teoria sugerida de formação de substâncias de peso molecular intermediário, para completa explicação do ocorrido durante os tratamentos com policloreto de alumínio no xarope de sacarose. Para tanto, deve ser elaborado um estudo seletivo dos polissacarídeos presentes no xarope antes e depois dos tratamentos.

Para completa garantia do sucesso dos tratamentos e estabelecimento do período de estabilidade do xarope tratado na cachaça, deve ser conduzido um teste de estabilidade em condições normais de processo comparando-se cachaças adoçadas com xaropes tratados e não tratados. Deve-se ainda, montar uma curva que faça a relação entre o tempo de estabilidade em álcool a 85% e o tempo para floculação na cachaça de modo a permitir o uso do teste em previsões precisas da estabilidade do açúcar no produto ao longo do tempo.

9 Bibliografia

- AMORIN, H.V. Métodos Analíticos para o Controle da Produção de Álcool e Açúcar. FERMENTEC/ FEALQ/ ESALQ - USP. 2^a edição. Piracicaba. 1996.
- BARROS NETO, B. , SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E. Planejamento e Otimização de Experimentos. Ed. UNICAMP. Campinas. 1995.
- BLAKE, J. D. e CLARKE, M.L. Observations on Structures of I.S.P. Intern. Sugar J. v.86. P. 295-299. 1994.
- BLAKE, J. D. e LITTLEMORE, J. A Water Soluble Polysaccharide from Stand-over Cane. Intern. Sugar J. v.86. p. 235-240. 1984
- BLOODWORTH, B.C., HOCK, C.T. e BOON, T.O. Aluminium Content in Milk Powders by Inductively-Coupled Argon Plasma-Optical Emission Spectrometry. Food Additive and Contaminants. v.8. p.749-754. 1991.
- BOX, G.E.P., HUNTER, S.W. e HUNTER, J.S. Statistics for Experimenters. Willey-Interscience, 1978.
- BRADBURY, G.A.; URQUAT, R.M.; CURTIN, J.H.; McCOWAGE, R.J. The Effect of Dextran on Raw Sugar Polarisation. Sugar Journal. Jan. p 11-13.1986.

BRUJIN, J. Deterioration of Sugar Cane after Harvesting. III. Enzymatic Hydrolysis of the Polysaccharide Formed. *Int. Sugar Journal*. 72 p 195-198. 1970.

BRUJIN, J. Research at Sugar Milling Research Institute. *South Africa Sugar J.* v.37. p.7-9. 1975.

CAMPOS, J.R. e POVINELLI, J. Coagulação. In: *Técnica de Abastecimento e Tratamento de água*. v.2. cap.21. Faculdade de Saúde Pública. USP. 1974.

CASTRO, M.J.; PEREZ, F.H.; HERNANDEZ, Z. Utilizacion del Hidroxido de Aluminio en lático Determinacion de POL en Mieles Finales. *CubaAzucar*- julho/dezembro. 1989.

CLARKE, F.S.; BOURGEOIS, J. A Simple and Safe Replacement for Dry Lead Subacetate. *Int. Sugar Journal*. 92 (1094) 1990.

CLARKE, M.A. e LEGENDRE, B.L. Replacement of Lead Salts in Polarimetric Analysis. *Sugar Industry Technologists Inc.* 48^a. Annual Meeting. May, 1989.

CLARKE, M.A.; GODSHALL, M.A. Determination of Dextran in Raw Cane Sugar by Roberts Copper Method: Collaborative Study. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 71(2). P 276-279. 1988.

COHEN, J.M.; HANNAH, S.A. Coagulation e Flocculation. In: Water Quality and Treatment. The American Water Works Association Inc. 3^o. edição

COOPERSUCAR. Fundamentos do Processo de Fabricação de Açúcar e Alcool. Série Industrial. P 1-12. Piracicaba. 1988.

COPPI, F.E. Comunicação pessoal. 1997.

CREMATA, J.A. e OROZCO, L.R. A New Polysaccharide Isolate from High Viscosity Final Molasses Structural Study. Proc. Intern. Soc. Sugarcane Technol. v.17. p. 2546-2555. 1980.

CROSS, W.E. The Problem of Frozen Cane in the Argentine. The Sugar Journal. v.3. p.8-14. 1966

DELGADO, A.A.; CESAR, M.A.A. Elementos de Tecnologia e Engenharia do Açúcar de Cana. P 365-752. Piracicaba. 1977.

DREYWOOD, R. Qualitative for Carbohydrate Material. Ind. Eng. Chem. Anal. v.18. p.499. 1946.

DREYWOOD, R. Qualitative Test for Carbohydrate Material. Ind. Eng. Chem. Anal. 18 p 499. 1946.

FUKUSHIMA, P.S.; IDA, E.I. Influência do Açúcar Cristal no Encolhimento de Balas Duras: uma Abordagem Multivariada. Tese de Mestrado. Universidade Estadual de Londrina. 1997.

GALEA, C.F., INKERMANN, P.A. Dextran Analysis of Raw Sugar. Part I. A Specific Method for Total Dextran. *Int. Sugar J.* v.95. p.309-313. 1993.

GUZMAN, B. Polarimetric Analysis in the Sugar Industry: Influence of Clarifying Agents of the Polysaccharides on the Polarization of Cane Juices and Molasses. 1977.

IMRIE, F.K.E. e TILBURY, R.H. Polyssacarides in Sugar Cane and its Products. *Sugar Tech. Reviews.* Elsevier Publishing Company. Amsterdam. 1972.

JACOBS, M.B. The Chemistry and Technology of Food and Food Products. Págs.291 e 292. Interscience Publishers, Inc. Nova York. 1944.

JOURANI, A.; BOUNAHMIDI, T. The Kinetics of Calcium Phosphate Precipitation in Clarification. II. Sucrose Solutions with Mg^{2+} and SO_4^{2-} Impurities and Industrial Cane Juices. *Int. Sugar Journal.* 97 (1163) p 633-639. 1997.

JOURANI, A.; BOUNAHMIDI, T.; LAGUERIE, C. The Kinetics of Calcium Phosphate Precipitation in Clarification. I. The Water-sucrose-phosphoric acid-milk of Lime System. *Int. Sugar Journal.* 97 (1162) p 586-597. 1997.

- KELLY, F.H.C.; BROWN, D.W. Thermal Decomposition and Colour Formation in Aqueous Sucrose Solutions. Sugar Tech. Reviews. Amsterdam, 6(1) P. 1-48.1978.
- KISHIHARA, S.; TAMAKI, H.; WAKINSHI, N.; FUJII, S. Effect of Ultrafiltration of Factory Sugar Solution on Growth of Sucrose Crystals. Int. Sugar Journal, 95 (1135) p 273-277. 1993.
- KITCHEN, R.A. Polysaccharides of Sugarcane and Their Effects on Sugar Manufacture. Chemistry and Processing of Sugarbeet and Sugarcane. Cap. 14. Elsevier Science Publisher, Amsterdam. 1988.
- LEME Jr., J.; BORGES, J.M. Açúcar de Cana. Imprensa Universitária. 320p. 1965.
- LEW, R.B. Replacement of Lead by aluminium Hydroxide for Clarification of Beet end Samples. Int. Sugar J. v.88. p.68-72. 1986.
- MACHADO, H.N.F. Comunicação pessoal. 1997.
- MARTENS, I.S.H.; PASTORE, G.M.; PARK, Y.K. Produção de Dextranase por Fungo e sua Aplicação para Remoção de Dextrana em Suco de Cana Deteriorado. Ciênc. e Technol. de Aliment. 11(1). P 121-136. 1991.

- MEADE, G.P. Manual del Azúcar de Caña. Montaner & Simon. 940p. 1967.
- MERIGHE, L. Operação e Manutenção de E.T.A. CETESB. Governo do Estado de São Paulo. Secretaria dos Serviços e Obras Públicas. 1973.
- MIKI, T.; SAITO, S. e KAMODA, M. Composition of Polysaccharides in Carbonated Beverage Floc. Intern. Sugar J. v.77. p. 67-69. 1975.
- MORETTI, R.H. Comunicação pessoal. 1997.
- NICHOLSON, R.L. e HORSLEY, M. Determination of Dextran and Starch in Cane Juices and Sugar Products. Agricultural Food Chemistry. v.7. p.640-643. 1959.
- OLANO, A.; NICKERSON, T.A. e BERNHARD. R. A. Recovery of Lactose from Aqueous Solutions: Precipitation with Calcium Chloride and Sodium Hydroxide. J. Food Sci. v. 42. P. 1484-1486. 1977.
- OLIVEIRA, W.E. Qualidade da Água, Impurezas, Características Físicas, Químicas e Biológicas das Águas, Padrões de Potabilidade e Controle de Qualidade da Água. Técnica de Abastecimento e Tratamento de água. v.1. cap.2. Faculdade de Saúde Pública. USP. 1974.

- PULZATO, M.E.; SERRA, G.E. Ação do Fósforo e do Enxofre na Clarificação por Sulfo-defecação do Caldo de Cana de Açúcar. Tese de Mestrado. UNICAMP. 1995.
- REISER, P.; BIRCH, G.G.; MATHLOUTHI, M. Physical Properties. In: Sucrose Properties and Applications. Blackie Academic and Professional. Paris. 1995.
- RIFFER, SR. The Nature of Colorants in Sugarcane Manufacture. In: CLARKE, M.A.; GODSHALL, M.A. Chemistry and Processing of Sugarbeet and Sugarcane. Cap.13, p. 20-34. Elsevier. Amsterdam. 1988.
- ROBERTS, E.J. A Quantitative Method for Dextran Analysis. Int. Sugar J. v.85. p.10-13. 1983.
- ROBERTS, E.J.; CLARKE, M.A.; GODSHALL, M.A.; PARRISH, F.W. A Glucan from Sugarcane. Proc. Sugar Process. Res. Conf. P 60-71. 1984.
- ROSSIN, A. C. Testes de Jarros. Técnica de Abastecimento e Tratamento de água. v.2. cap.26. Faculdade de Saúde Pública. USP. 1974.
- SABESP. Pesquisa sobre Aplicação de Produto Químico para Tratamento de Água. PAC-Policloreto de Alumínio. Apostila. 1991.

SANFIEL, F.P., HERNANDEZ Z. e CASTRO, M.J. A New Method for Determining Pol in Sugar Products Using Non-toxic Substances. 1991.

SEIP, J.J. Clarification of Freeze-damaged and Stale Cane. The Sugar Journal. v.3. p.15-19. 1967.

SOUZA, P.F., NETO, M.A.T., SALES, J.A. Preparação de Amostras de Açúcar para Análise de Metais por Espectrofotometria de Absorção Atômica. Coopersucar. Apostila. 1993.

TAKI CHEMICAL Co. Apostila.

THOMPSON, D.R. Response Surface Experimentation. Journal of Food Proc. and Preservation. West Port. v.6. p.155-188. 1982.

VERSELOTTI, S.V. e CLARKE, M.A. Comparison of Modern and Traditional Methods of Sugar Analysis.. Int. Sugar J. v.96. p.437-445. 1994.

VORAGEN, G.J. et al. Barium Hidroxide as a Tool to Extract Pure Arabinoxylans from Water-insoluble Cell Wall Material of Wheat Flour. Journal of Cereal Science. v.13. p.275-290. 1991.

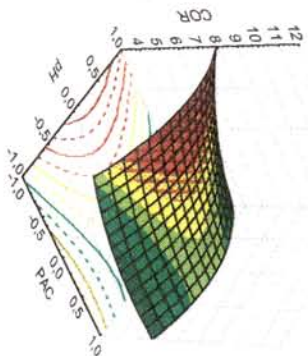
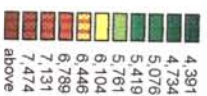
VORAGEN, G.J. et al. Structural Features of Arabinoxilans from Braley and Malt Cell Wall Material. Journal of Cereal Science. v.15. p.213-222. 1992.

VORAGEN, G.J. et al. The Selective Extraction of Glucuronoarabinoxylan from Sorghum Endosperm Cell Walls Using Barium and Potassium Hydroxide Solutions. *Journal of Cereal Science*. v. 21. p.271-282. 1995.

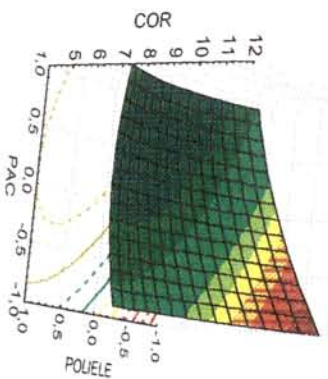
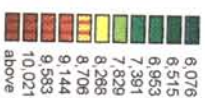
WALLIS, G; KENNEDY, J. DATAMARK. Brazilpack'96: Parte I: O Mercado Brasileiro de Embalagens. In: *A Indústria Brasileira de Embalagens*. 11^a. edição. P. 111-122. 1996.

10 Anexos

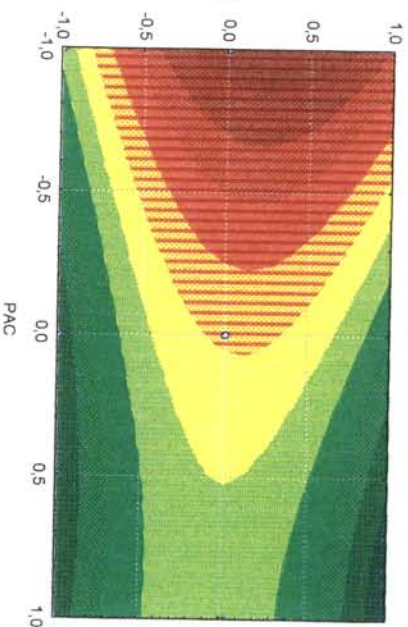
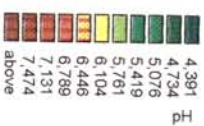
- Gráficos de superfície de resposta obtidos através do software STATISTICA e utilizados na análise dos resultados e elaboração da discussão.
- Tabela para o valor do fator de POL em função do Brix.



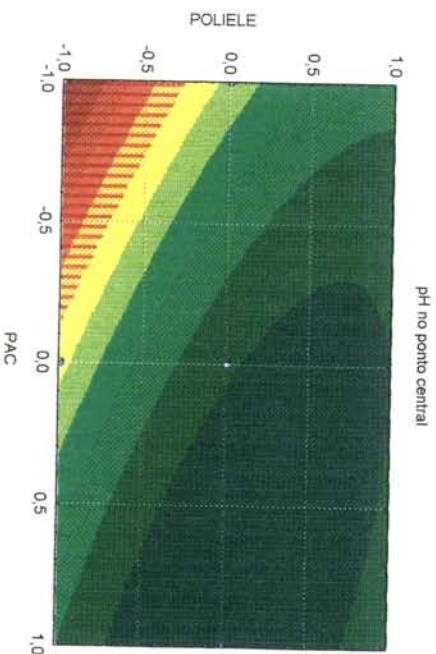
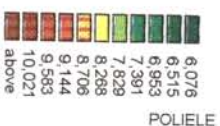
Apúcar 1
Cor
Polietileno no ponto central



Apúcar 1
Cor
pH no ponto central

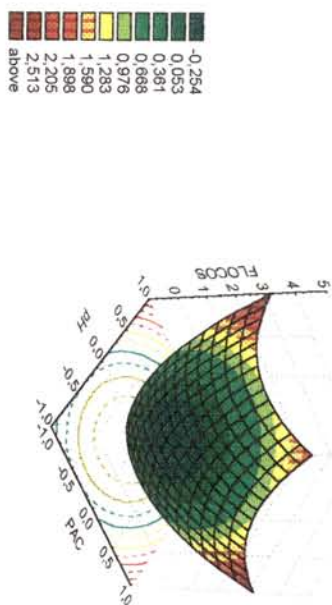


Apúcar 1
Cor
Polietileno no ponto central

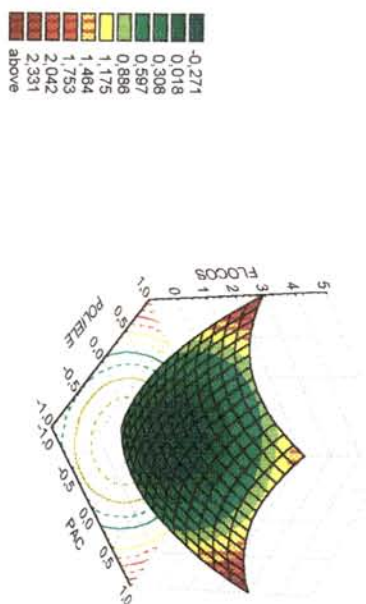


Apúcar 1
Cor
pH no ponto central

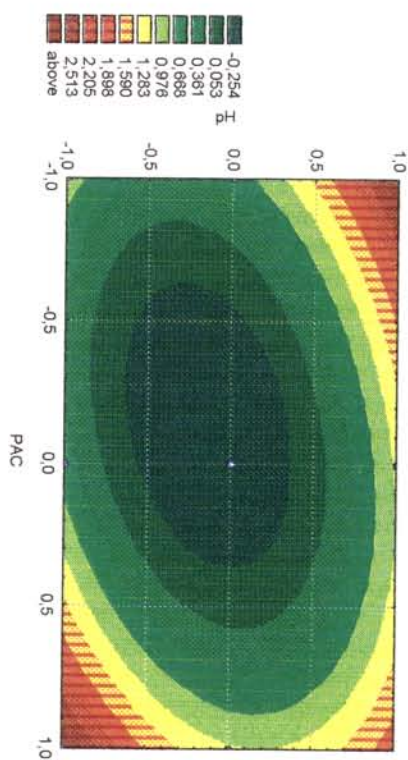
Agúcar1
Formação de flocos
Polietrôlito no ponto central



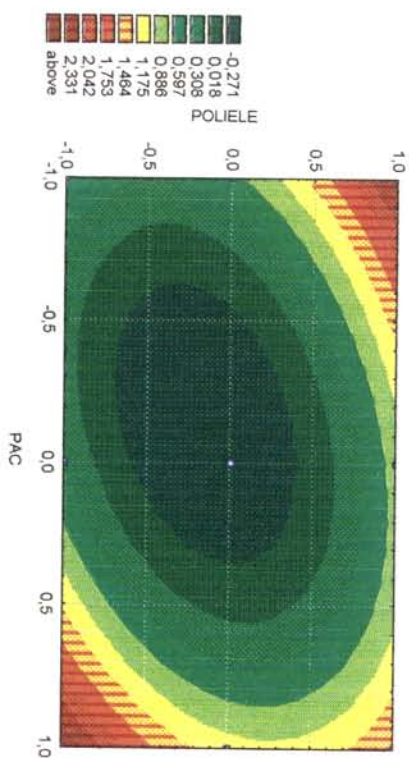
Agúcar1
Formação de flocos
pH no ponto central



Agúcar 1
Formação de flocos
Polietrôlito no ponto central

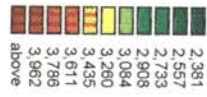


Agúcar 1
Formação de flocos
pH no ponto central

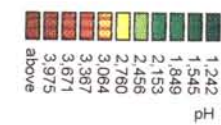




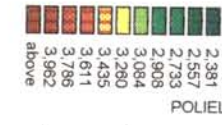
Açúcar 1
Poliarização
Polietrolito no ponto central



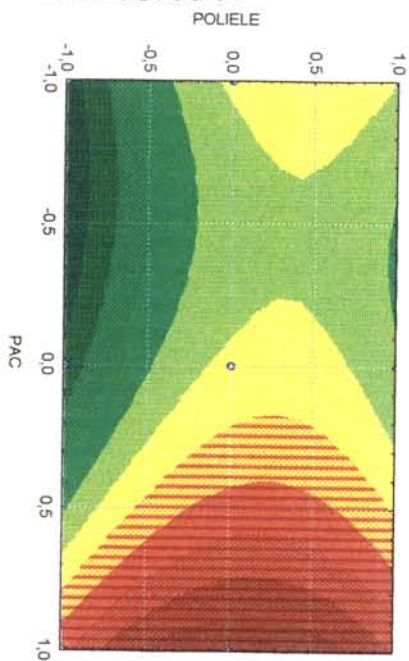
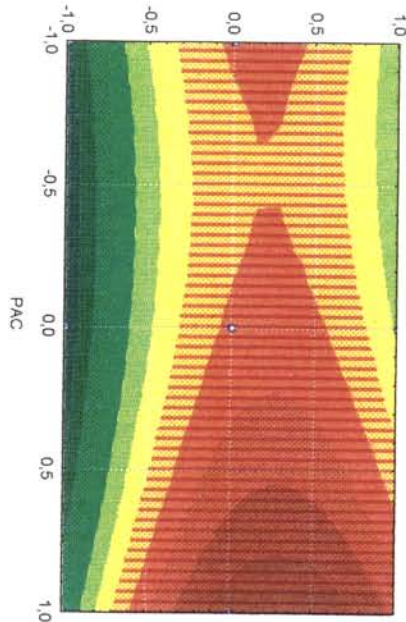
Açúcar 1
Poliarização
pH no ponto central



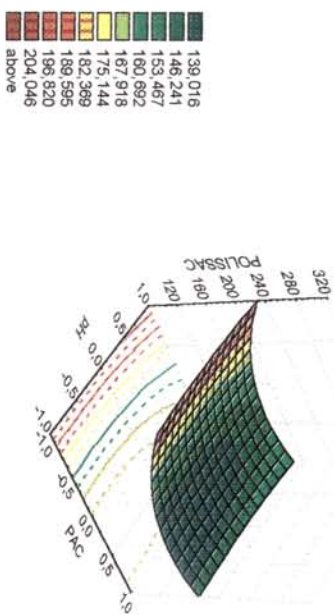
Açúcar 1
Poliarização
Polietrolito no ponto central



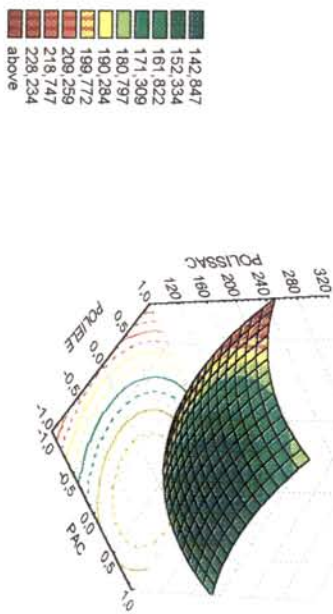
Açúcar 1
Poliarização
pH no ponto central



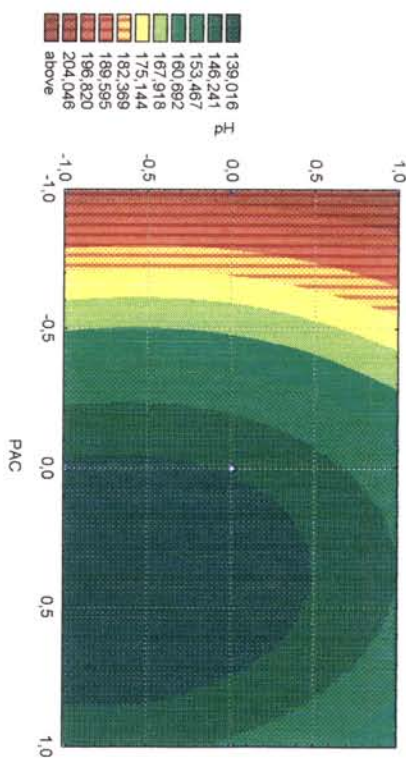
Açúcar 1
 Polissacarídeos totais
 Polieletrólito no ponto central



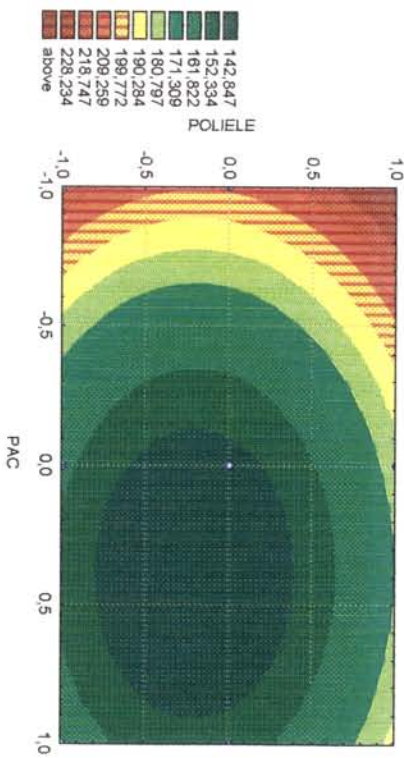
Açúcar 1
 Polissacarídeos totais
 pH no ponto central

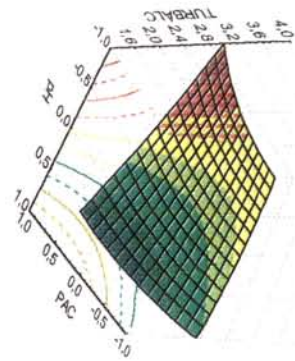
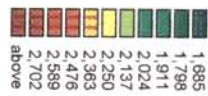


Açúcar 1
 Polissacarídeos totais
 Polieletrólito no ponto central

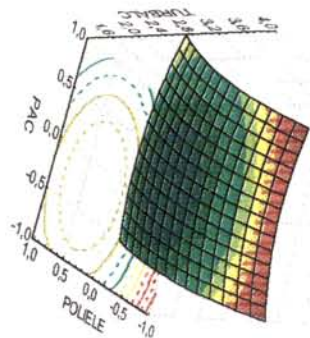
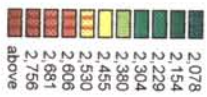


Açúcar 1
 Polissacarídeos totais
 pH no ponto central

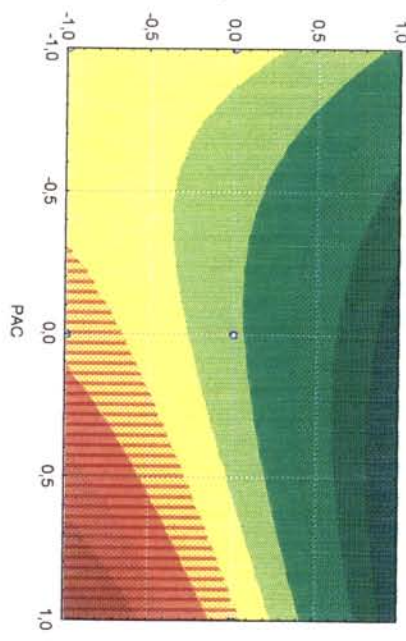
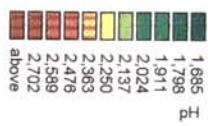




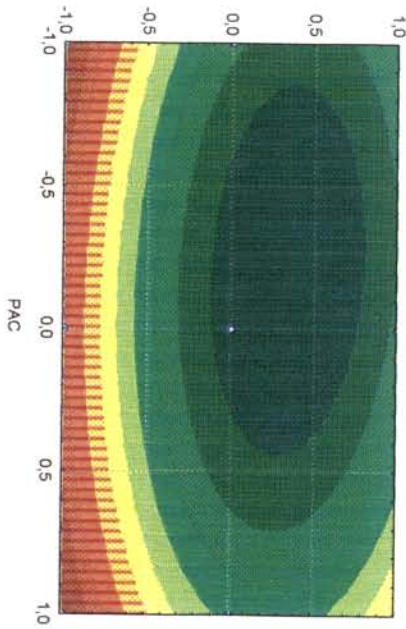
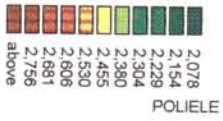
Agúcar 1
Turbidez em álcool
Polietrólio no ponto central



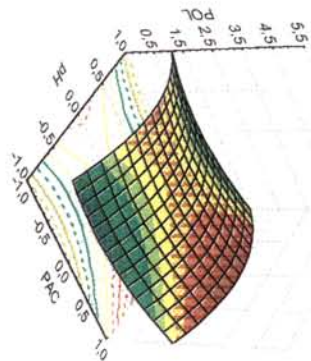
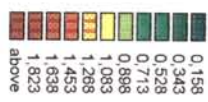
Agúcar 1
Turbidez em álcool
pH no ponto central



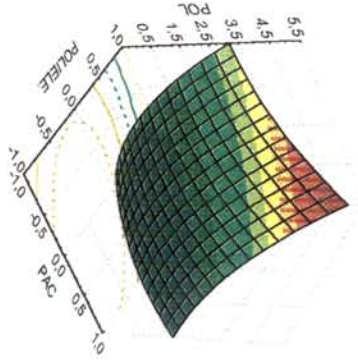
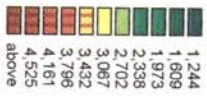
Agúcar 1
Turbidez em álcool
Polietrólio no ponto central



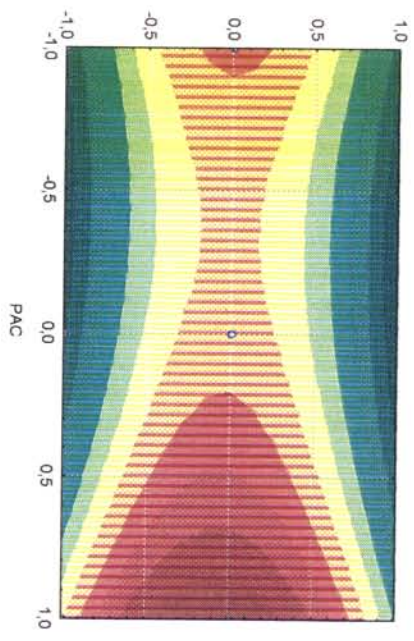
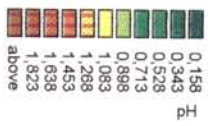
Agúcar 1
Turbidez em álcool
pH no ponto central



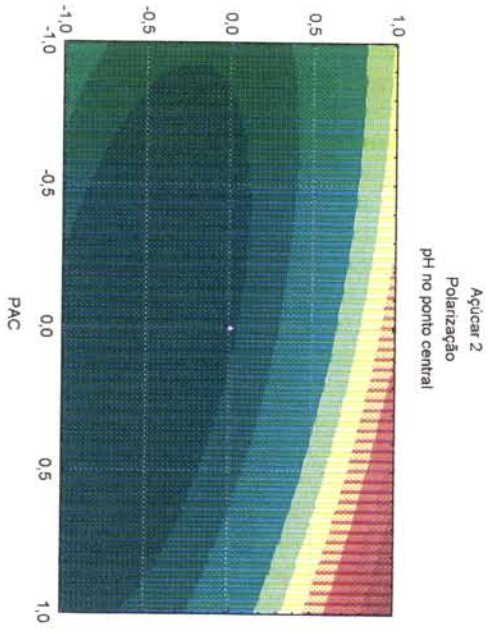
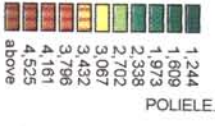
Açúcar 2
Polarização
Polietileno no ponto central



Açúcar 2
Polarização
pH no ponto central

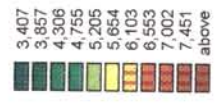
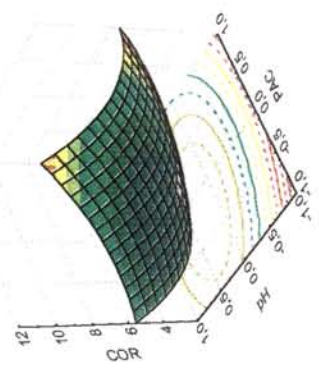


Açúcar 2
Polarização
Polietileno no ponto central

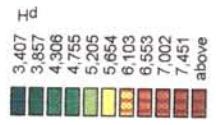
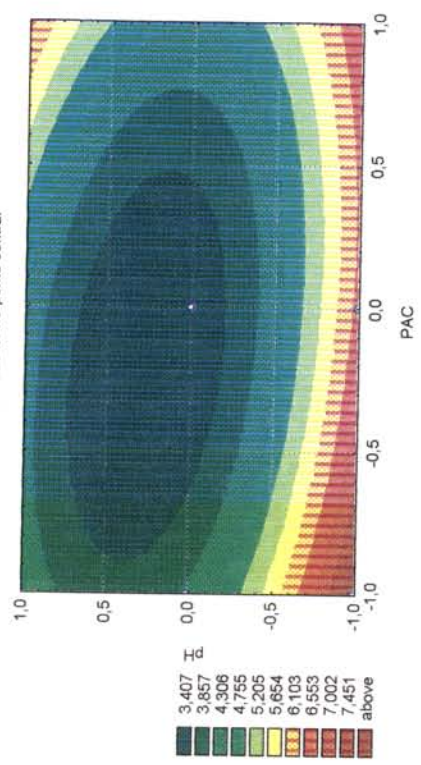


Açúcar 2
Polarização
pH no ponto central

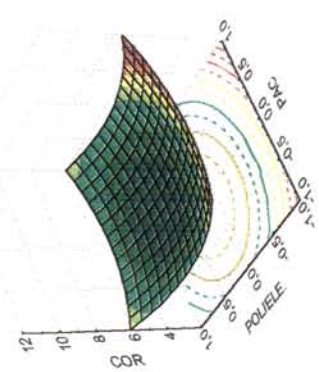
Apúcar 2
Cor
Polietileno no ponto central



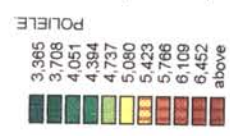
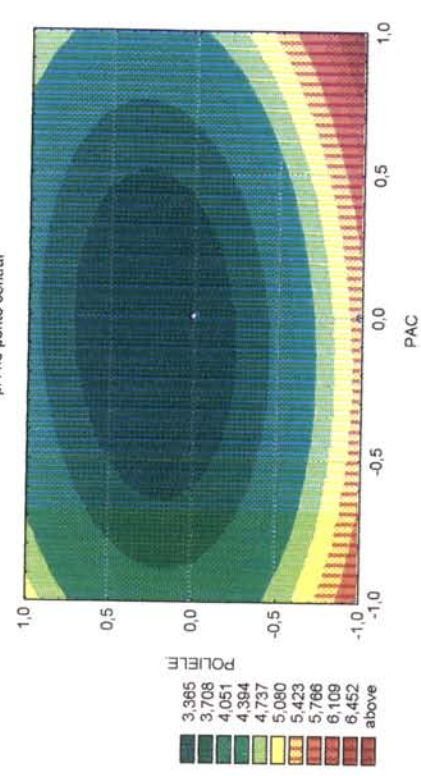
Apúcar 2
Cor
Polietileno no ponto central



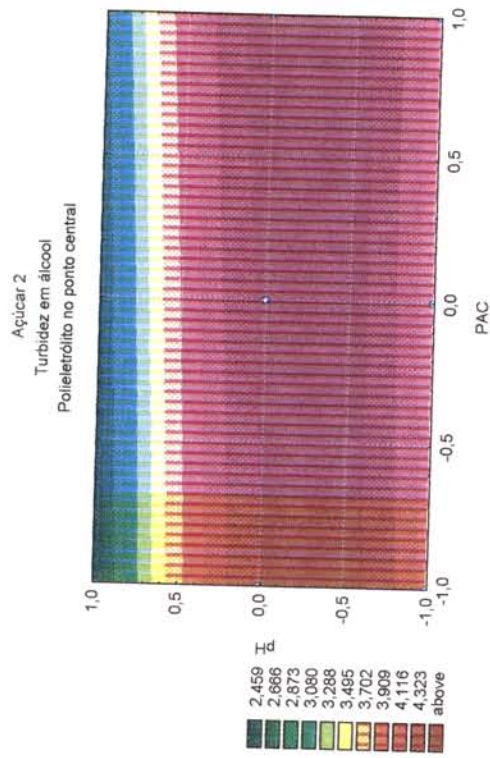
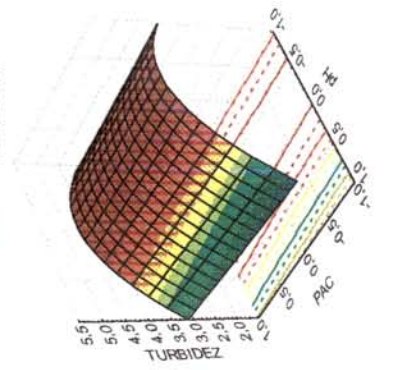
Apúcar 2
Cor
pH no ponto central



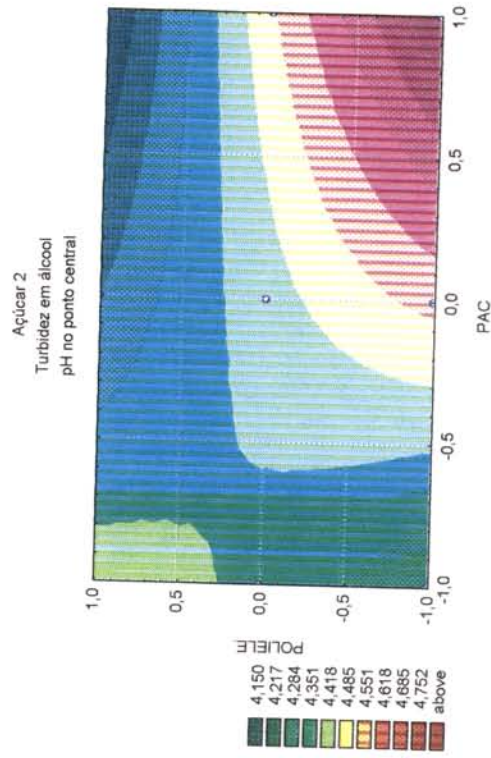
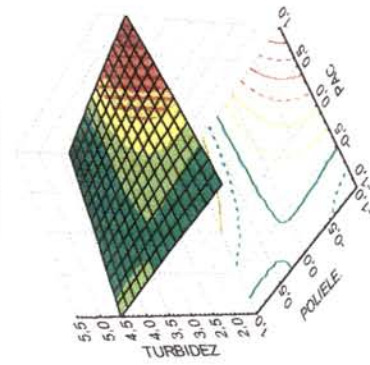
Apúcar 2
Cor
pH no ponto central



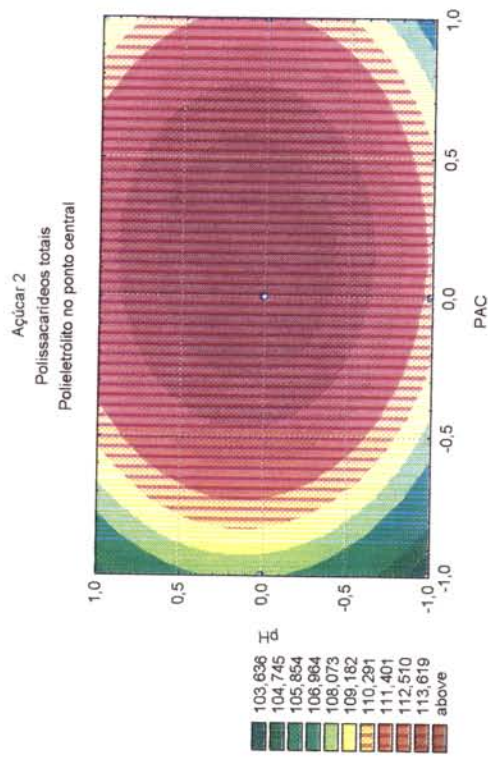
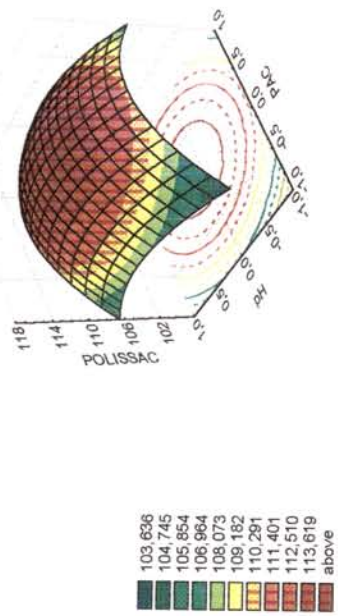
Açúcar 2
 Turbidez em álcool
 Polieletrólito no ponto central



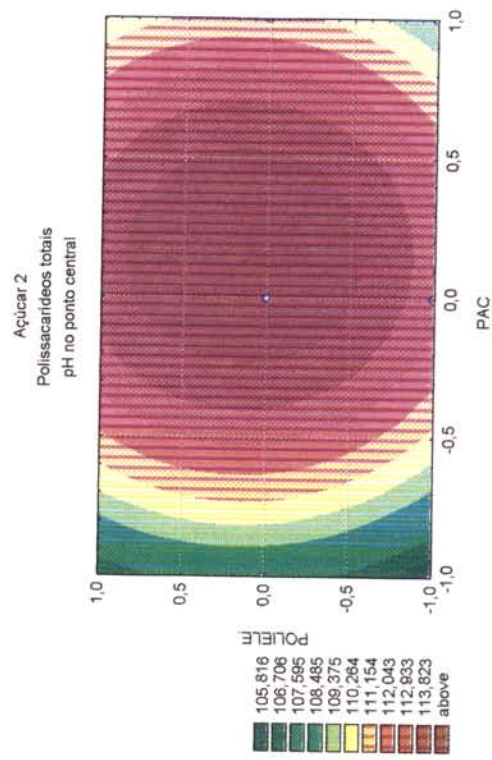
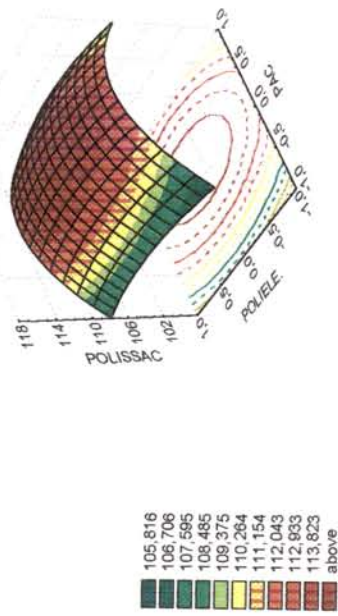
Açúcar 2
 Turbidez em álcool
 pH no ponto central



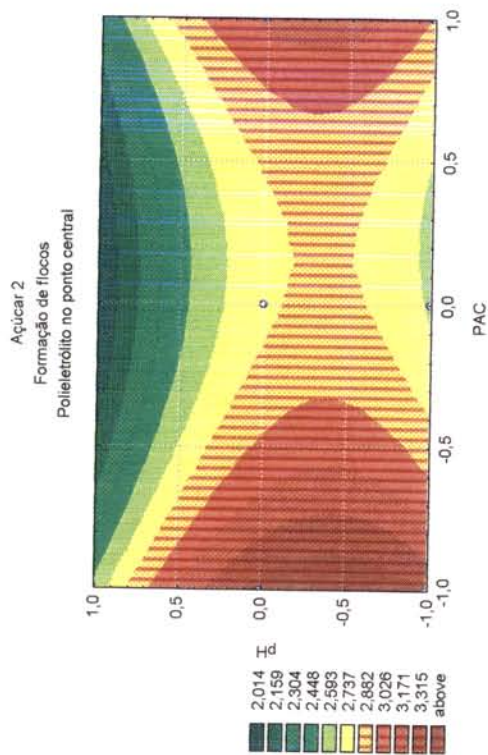
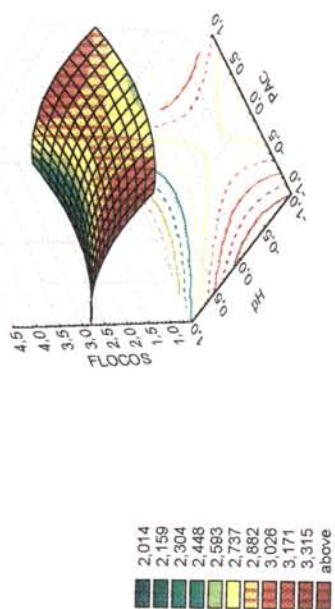
Açúcar 2
 Polissacarídeos totais
 Polieletrólito no ponto central



Açúcar 2
 Polissacarídeos totais
 pH no ponto central



Açúcar 2
Formação de flocos
Polieletrólito no ponto central



Açúcar 2
Formação de flocos
pH no ponto central

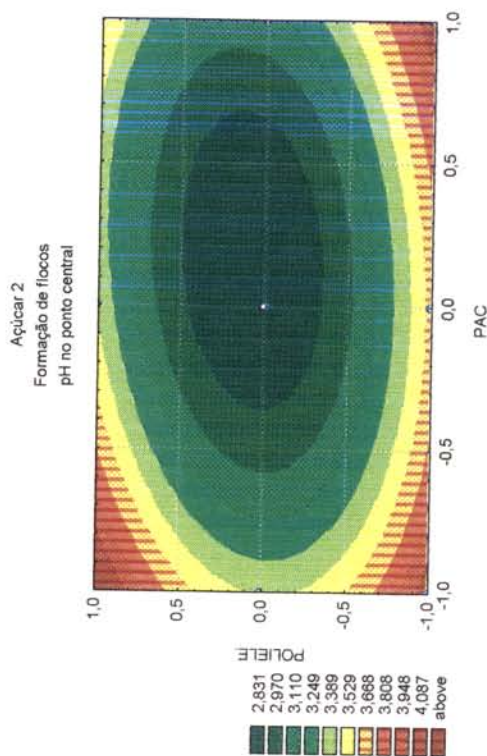
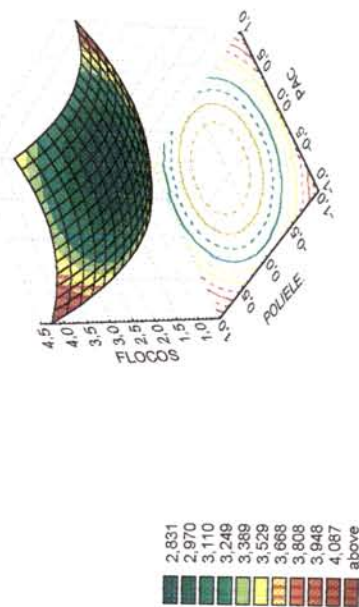


Tabela V

Valor do Fator de Pol em Função do Brix

Para se obter a polarização, multiplicar o valor da leitura sacarimétrica pelo fator de pol.

26

$$\text{fator de pol} = \frac{26}{99,718 \times \text{peso específico aparente } 20^{\circ}\text{C}/20^{\circ}\text{C}}$$

- Fator de pol é dado em função do Brix.

Exemplo:

Leitura sacarimétrica 63,7
 Fator de pol 16,42
 Pol..... $63,7 \times 0,24444 = 15,57$

Brix	Fator	Brix	Fator	Brix	Fator	Brix	Fator
2,0	0,2587	3,0	0,2577	4,0	0,2567	5,0	0,2557
2,1	0,2586	3,1	0,2576	4,1	0,2566	5,1	0,2556
2,2	0,2585	3,2	0,2575	4,2	0,2565	5,2	0,2555
2,3	0,2584	3,3	0,2574	4,3	0,2564	5,3	0,2554
2,4	0,2583	3,4	0,2573	4,4	0,2563	5,4	0,2553
2,5	0,2582	3,5	0,2572	4,5	0,2562	5,5	0,2552
2,6	0,2581	3,6	0,2571	4,6	0,2561	5,6	0,2551
2,7	0,2580	3,7	0,2570	4,7	0,2560	5,7	0,2550
2,8	0,2579	3,8	0,2569	4,8	0,2559	5,8	0,2549
2,9	0,2578	3,9	0,2568	4,9	0,2558	5,9	0,2548
6,0	0,2547	7,0	0,2537	8,0	0,2527	9,0	0,2517
6,1	0,2546	7,1	0,2536	8,1	0,2526	9,1	0,2516
6,2	0,2545	7,2	0,2535	8,2	0,2525	9,2	0,2515
6,3	0,2544	7,3	0,2534	8,3	0,2524	9,3	0,2514
6,4	0,2543	7,4	0,2533	8,4	0,2523	9,4	0,2513
6,5	0,2542	7,5	0,2532	8,5	0,2522	9,5	0,2512
6,6	0,2541	7,6	0,2531	8,6	0,2521	9,6	0,2511
6,7	0,2540	7,7	0,2530	8,7	0,2520	9,7	0,2510
6,8	0,2539	7,8	0,2529	8,8	0,2519	9,8	0,2509
6,9	0,2538	7,9	0,2528	8,9	0,2518	9,9	0,2508

Brix	Fator	Brix	Fator	Brix	Fator	Brix	Fator
10,0	0,2507	11,0	0,2497	12,0	0,2487	13,0	0,2477
10,1	0,2506	11,1	0,2496	12,1	0,2486	13,1	0,2476
10,2	0,2505	11,2	0,2495	12,2	0,2485	13,2	0,2475
10,3	0,2504	11,3	0,2494	12,3	0,2484	13,3	0,2474
10,4	0,2503	11,4	0,2493	12,4	0,2483	13,4	0,2473
10,5	0,2502	11,5	0,2492	12,5	0,2482	13,5	0,2472
10,6	0,2501	11,6	0,2491	12,6	0,2481	13,6	0,2471
10,7	0,2500	11,7	0,2490	12,7	0,2480	13,7	0,2470
10,8	0,2499	11,8	0,2489	12,8	0,2479	13,8	0,2469
10,9	0,2498	11,9	0,2488	12,9	0,2478	13,9	0,2468
14,0	0,2467	15,0	0,2457	16,0	0,2447	17,0	0,2437
14,1	0,2466	15,1	0,2456	16,1	0,2446	17,1	0,2436
14,2	0,2465	15,2	0,2455	16,2	0,2445	17,2	0,2435
14,3	0,2464	15,3	0,2454	16,3	0,2444	17,3	0,2434
14,4	0,2463	15,4	0,2453	16,4	0,2443	17,4	0,2433
14,5	0,2462	15,5	0,2452	16,5	0,2442	17,5	0,2432
14,6	0,2461	15,6	0,2451	16,6	0,2441	17,6	0,2431
14,7	0,2460	15,7	0,2450	16,7	0,2440	17,7	0,2430
14,8	0,2459	15,8	0,2449	16,8	0,2439	17,8	0,2429
14,9	0,2458	15,9	0,2448	16,9	0,2438	17,9	0,2428
18,0	0,2427	19,0	0,2417	20,0	0,2408	21,0	0,2398
18,1	0,2426	19,1	0,2416	20,1	0,2407	21,1	0,2397
18,2	0,2425	19,2	0,2415	20,2	0,2406	21,2	0,2396
18,3	0,2424	19,3	0,2414	20,3	0,2405	21,3	0,2395
18,4	0,2423	19,4	0,2413	20,4	0,2404	21,4	0,2394
18,5	0,2422	19,5	0,2412	20,5	0,2403	21,5	0,2393
18,6	0,2421	19,6	0,2411	20,6	0,2402	21,6	0,2392
18,7	0,2420	19,7	0,2410	20,7	0,2401	21,7	0,2391
18,8	0,2419	19,8	0,2409	20,8	0,2400	21,8	0,2390
18,9	0,2418	19,9	0,2408	20,9	0,2399	21,9	0,2389
22,0	0,2388	23,0	0,2378	24,0	0,2368	25,0	0,2358
22,1	0,2387	23,1	0,2377	24,1	0,2367	25,1	0,2357
22,2	0,2386	23,2	0,2376	24,2	0,2366	25,2	0,2356
22,3	0,2385	23,3	0,2375	24,3	0,2365	25,3	0,2355
22,4	0,2384	23,4	0,2374	24,4	0,2364	25,4	0,2354
22,5	0,2383	23,5	0,2373	24,5	0,2363	25,5	0,2353
22,6	0,2382	23,6	0,2372	24,6	0,2362	25,6	0,2352
22,7	0,2381	23,7	0,2371	24,7	0,2361	25,7	0,2351
22,8	0,2380	23,8	0,2370	24,8	0,2360	25,8	0,2350
22,9	0,2379	23,9	0,2369	24,9	0,2359	25,9	0,2349