



UNESP – Universidade Estadual Paulista

**INSTITUTO DE BIOCIÊNCIAS, LETRAS E
CIÊNCIAS EXATAS**

Dissertação de Mestrado em Química

**Caracterização Térmica de Sacarose de Cana-de-
Açúcar: Amostras de Padrão de Referência,
Comercial e Purificada**

LÍDYA BEATRIZ DOS SANTOS

São José do Rio Preto - SP

2011

Lídyá Beatriz dos Santos

**Caracterização Térmica de Sacarose de Cana-de-
Açúcar: Amostras de Padrão de Referência,
Comercial e Purificada**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração – Química Analítica, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Fernando Luis Fertoni

São José do Rio Preto

2011

LÍDYA BEATRIZ DOS SANTOS

**Caracterização Térmica de Sacarose de Cana-de-Açúcar: Amostras de
Padrão de Referência, Comercial e Purificada**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração – Química Analítica, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

São José do Rio Preto, 25 de julho de 2011.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro
Instituto de Química – UNESP, Araraquara.
(Orientador)

Prof. Dra. Sônia de Almeida
Comando da Aeronáutica, Academia da Força Aérea – AFA, Pirassununga.

Prof. Dra. Adélia Emília de Almeida
Faculdade de Ciências Farmacêuticas - UNESP, Araraquara.

Santos, Lídy Beatriz dos.

Caracterização térmica de sacarose de cana-de-açúcar : amostras de padrão de referência, comercial e purificada / Lídy Beatriz dos Santos. - São José do Rio Preto : [s.n.], 2011.

117 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Clóvis Augusto Ribeiro

Co-orientador: Fernando Luís Fertoni

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química analítica. 2. Cana-de-açúcar. 3. Sacarose. 4. Análise térmica. I. Ribeiro, Clóvis Augusto. II. Fertoni, Fernando Luís. III. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. IV. Título.

CDU – 664.111:543.57

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE

Campus de São José do Rio Preto - UNESP

DADOS CURRICULARES

Lídy Beatriz dos Santos

1. DADOS PESSOAIS

1.1 Nascimento: 15 de setembro de 1987

1.2 Nacionalidade: Brasileira

1.3 Naturalidade: Goiânia – GO

1.4 Estado civil: Casada

1.5 Filiação: Pai: Eduardo Luiz Santos

Mãe: Maria Elza dos Santos

1.6 Documento de Identidade: 3710790 DGPC/GO

1.7 Cadastro de Pessoa Física: 729.767.481-87

1.6 Profissão: I) Bancária

II) Licenciada e Bacharel em Ciências Biológicas

1.7 Endereço Residencial: Rua Miguel João, nº 710, Jardim Bandeirantes, São Carlos – SP.

1.8 Endereço Profissional:

I) Rodovia Washington Luis, KM 235, Monjolinho, São Carlos – SP.

II) Rua Prof. Degni, nº 55. Instituto de Química Unesp – Araraquara – SP, Departamento de Química Analítica.

1.9 E-mail: lidyabsantos@yahoo.com.br

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 Licenciatura Plena em Ciências Biológicas

Curso de Licenciatura Plena em Ciências Biológicas, concluído em 19/01/2009, na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP- São José do Rio Preto/SP.

2.2 Bacharelado em Ciências Biológicas

Curso de Bacharelado em Ciências Biológicas, concluído em 16/08/2010, na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP- São José do Rio Preto/SP.

2.3 Bacharelado em Engenharia Ambiental

Curso de Bacharelado em Engenharia Ambiental, previsão de conclusão em 10/12/2016, na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos/SP.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho contou com o apoio, o estímulo e o carinho de muitas pessoas: professores, amigos, colegas e familiares... Cada um, ao seu modo, contribuiu para que eu pudesse encontrar a força e o incentivo necessário para transpor os obstáculos e as dificuldades inerentes a um trabalho como este. Por isso, aqui vai o meu sincero agradecimento a todos que me ajudaram, de alguma forma, na elaboração desta dissertação. Algumas pessoas, porém, foram fundamentais, devendo ser citadas.

Ao Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro, meu orientador, pela oportunidade de realizar esse trabalho, além de sua enorme receptividade, dedicação, carinho, e paciência durante estes dois anos;

Ao Prof. Dr. Arif Cais, meu grande amigo, foi quem primeiro me incentivou a levar a diante a idéia de realizar este trabalho acadêmico, forneceu o estímulo inicial e os subsídios necessários para uma primeira reflexão do propósito.

Ao Prof. Dr. Fernando Luís Fertoni pela colaboração que engrandeceu o trabalho.

Aos amigos de laboratório (GRESO/AT), juntos com outros amigos do IBILCE/UNESP, pela cooperação, proporcionando observações valiosas para o meu aprendizado e amadurecimento acadêmico e pessoal.

Ao meu esposo, Daniel, cuja companhia foi de extrema importância, auxiliou-me em diversas ocasiões.

Finalmente aos meus pais, Eduardo e Maria Elza, e minha irmã, Isis, por suportarem meu mau humor e inconstância durante anos....

Agradeço e dedico este trabalho a vocês!

EPÍGRAFE

Se você abre uma porta, você pode ou não entrar em uma nova sala. Você pode não entrar e ficar observando a vida. Mas se você vence a dúvida, o temor, e entra, dá um grande passo: nesta sala vive-se ! Mas, também, tem um preço... São inúmeras outras portas que você descobre. Às vezes curte-se mil e uma.

O grande segredo é saber quando e qual porta deve ser aberta.

A vida não é rigorosa, ela propicia erros e acertos...

Os erros podem ser transformados em acertos quando com eles se aprende. Não existe a segurança do acerto eterno. A vida é generosa, a cada sala que se vive, descobre-se tantas outras portas. E a vida enriquece quem se arrisca a abrir novas portas.

Ela privilegia quem descobre seus segredos e generosamente oferece afortunadas portas... Mas a vida também pode ser dura e severa....

Se você não ultrapassar a porta, terá sempre a mesma porta pela frente.

É a repetição perante a criação...

É a monotonia monocromática perante a multiplicidade das cores...

a estagnação da vida...

Para a vida, as portas não são obstáculos...

mas diferentes passagens!

(Içami Tiba)

RESUMO

A sacarose é um dos produtos químicos puro mais abundante produzido no mundo. A determinação do ponto de fusão trata-se de um parâmetro importante para elucidar a pureza do cristal de açúcar, sendo sugerido, recentemente, como um parâmetro para assegurar a qualidade do produto. No entanto, uma ampla gama de pontos de fusão para a sacarose cristalina foi relatada, intervalo de 160 a 191 °C, e referente ao mecanismo de decomposição de açúcares de alta pureza. Neste sentido, no presente trabalho pretendeu-se abordar os aspectos gerais da presença da água e produtos de degradação em sacarose de cana-de-açúcar, estudando materiais de referência (material de referência de consenso), comercial e pré-formulado (purificado), para o estabelecimento de relação entre impurezas e a variabilidade do ponto de fusão, que conduzem ao aparecimento de coloração amarela no produto e a formação de pedras, o que imprime grandes perdas quando se trata de comércio, principalmente do comércio exterior. Para tanto, utilizou-se técnicas de análise térmica amplamente difundidas: Termogravimetria (TG), a Análise Térmica Diferencial (DTA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). A análise térmica dos componentes estudados foi realizada em um aparelho SDT 2960-simultâneo TG-DTA, da *TA Instruments*, nas seguintes condições: ΔT 30-700 °C; $\beta = 20, 10$ e $0,5 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$; cadinho de α -alumina; massa de amostra da ordem de 7 mg; atmosfera de ar sintético e nitrogênio. Para a obtenção das curvas de DSC, foi usado o DSC modelo DSC1 Star[®] Sistem, da *Mettler Toledo*, nas seguintes condições: ΔT 25-220 °C; $\beta = 20, 10, 5, 2, 1$ e $0,5 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$; cadinho de alumínio vazio (perfurado $\Phi = 1\text{mm}$); massa de amostra da ordem de 3 mg; atmosfera de nitrogênio. Os resultados obtidos em termogravimetria (TG/DTG) e análise térmica diferencial (DTA) se mostraram análogas para todas as amostras de sacarose, no qual a primeira perda de massa corresponde à fusão seguida de perda de água de superfície ou volatilização de produto e as demais à decomposição da matéria orgânica como consequência da degradação da sacarose. Esses estudos dão suporte à observação de que a sacarose apresenta fusão termodinâmica, mas é influenciada por um processo cinético. Este processo cinético responsável pela antecipação do pico endotérmico, à razão de aquecimento lenta, é a decomposição térmica. Desta forma, as amostras de sacarose comportam-se de maneira diferente em baixa razão de aquecimento. Foram vistas mudanças distintas no número e forma do pico endotérmico. Em baixas taxas de aquecimento, a T_{onset} é alterada por causa da decomposição térmica, que inicia antes da fusão. A decomposição térmica, através da entrada de energia térmica (entalpia), dá origem a alterações na química das moléculas (ou seja, quebra de ligações intramoleculares) que compõem a matriz cristalina. Uma vez que estas ligações intramoleculares começam a quebrar, a moléculas não pode manter a estrutura original, resultando na perda de estrutura cristalina (matriz agora é amorfa). Estes resultados sugerem que a degradação da sacarose é um processo de combinação de temperatura e de tempo.

Palavras-chave: Sacarose. Análise térmica. Fusão. Decomposição.

ABSTRACT

Sucrose is one of the most abundant pure chemicals produced worldwide. Determining the melting point of this is an important parameter to elucidate the purity of crystal sugar, being suggested recently as a parameter to ensure product quality. However, a wide range of melting points for crystalline sucrose has been reported, range from 160 to 191 ° C, and for the mechanism of decomposition of sugars in high purity. In this sense, the present study was intended to address the general aspects of the presence of water and degradation products of sucrose in cane sugar, study reference materials (reference material of consensus), commercial and pre-formulated (purified) for the establishment of a relationship between impurities and variability of the melting point, leading to the appearance of yellow in the product and the formation of stones, which prints great loss when it comes to trade, especially foreign trade. To this end, we used thermal analysis techniques widespread: Thermogravimetry (TG), Differential Thermal Analysis (DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). Thermal analysis of the components studied was performed on a unit-simultaneous SDT 2960 TG-DTA, TA Instruments, under the following conditions: ΔT 30-700 ° C, $\beta = 20, 10$ and 0.5 ° C min^{-1} ; crucible α -alumina, sample mass around 7 mg; atmosphere of synthetic air and nitrogen. For the curves of DSC, DSC model was used DSC1 Stare Sistem, Mettler Toledo, the following conditions: ΔT 25-220 ° C Dt , $\beta = 20, 10, 5, 2, 1$ and 0.5 ° C min^{-1} ; empty aluminum crucible (drilled $\Phi = 1$ mm), sample mass of about 3 mg, nitrogen atmosphere. The results of thermogravimetry (TG / DTG) and differential thermal analysis (DTA) were similar for all samples of sucrose, where the first mass loss corresponds to the fusion followed by loss of water or volatilization and other products the decomposition of organic matter as a result of degradation of sucrose. These studies support the observation that sucrose provides fusion thermodynamics, but is influenced by a kinetic process. This kinetic process responsible for the anticipation of the endothermic peak, the slow heating rate, is the thermal decomposition. Thus, samples of sucrose behave differently at low heating rates. Distinct changes were seen in the number and shape of the endothermic peak. At low heating rates, T_{onset} is changed because of thermal decomposition, which starts before the merger. The thermal decomposition through the entrance of thermal energy (enthalpy), gives rise to changes in the chemistry of the molecules (ie, breaking intramolecular bonds) that make up the crystalline matrix. Once these intramolecular bonds begin to break down the molecules can not keep the original crystalline structure, resulting in the loss of crystalline structure (matrix is amorphous). This result suggests that the degradation of sucrose is a process of combining time and temperature.

Keywords: Sucrose. Thermal analysis. Melting point, Decomposition.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Produção mundial de açúcar. Fonte: FAO/IBGE (2004).	26
Figura 2: Principais regiões de produção de cana-de-açúcar no Brasil. ²⁷	27
Figura 3: Estrutura da glicose nas formas α e β . Formula molecular: $C_6H_{12}O_6$. Peso Molecular: 180,16g/mol.	30
Figura 4: Estrutura da frutose: D-frutose (Levurose). Formula molecular: $C_6H_{12}O_6$. Peso Molecular: 180,16g/mol.	31
Figura 5: Estrutura da sacarose. Formula molecular: $C_{12}H_{22}O_{11}$. Peso Molecular: 342,29648g/mol. β -D-frutofuranosil- α -D-glicopiranosídeo, com α axial e β equatorial.	32
Figura 6: Tipos de açúcar	37
Figura 7: Processo para produção açúcar a partir da cana-de-açúcar : (1)-Recebimento da Cana; (2)-Transportador; (3)-Triturador; (4)-Caldo de Cana; (5)-Tanque de Decantação; (6)-Aquecimento; (7)-Clarificação; (8)-Moagem da Cana; (9)-Bagaço; (10)-Caldeira; (11)-Tacho a Vácuo; (12)-Caldo Purificado; (13)-Evaporador a Vácuo; (14)-Caldo Clarificado; (15)-Caldo Turvo Descartado; (16)-Filtragem; (17)-Açúcar Pó Seco; (18)-Secador Spray Dryer; (19)-Enviado para Silos de Estoque; (21)-Melaço.....	40
Figura 8: Algumas das principais técnicas termo-analíticas ³⁹	45
Figura 9: Tipos de combinações de métodos ³⁹	46
Figura 10: Gráfico de TG (vermelho) e suas derivada, DTG (azul).	47
Figura 11: Desenho detalhado de um equipamento de termogravimetria ³⁹	48
Figura 12: Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise DTA ³⁹	49
Figura 13: Curva típica de uma análise térmica diferencial ³⁹	50
Figura 14: Diagrama esquemático dos compartimentos do DSC por compensação de energia ³⁹	51
Figura 15: DSC por fluxo de calor ³⁹	52
Figura 16: Apresentação de uma curva esquemática de DSC ³⁹	53
Figura 17: Medição em TM-DSC de uma amostra de sacarose MR, atmosfera nitrogênio a uma taxa de aquecimento de $0,5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	54
Figura 18: Diagrama de estado.	61
Figura 19: Ilustração esquemática da energia de Gibbs em função da temperatura, a uma pressão constante, para um sistema de um componente. A fusão termodinâmica (T_m) ocorre na intersecção das fases cristalinas e líquido, onde as fases estão em equilíbrio, tendo a mesma energia de Gibbs, $\Delta G = 0$ 13	63

Figura 20: Etapas da purificação da sacarose comercial. Mistura da água destilada saturada com açúcar comercial e etanol (A ₁₋₃); Formação de aglomerados de impurezas (B); Decantação das impurezas (C); Separação do sobrenadante (D); Início da formação de cristais – nucleação (E); Formação de cristais de açúcar (F); Retirada do etanol (G); e Separação dos cristais de açúcar purificado (H).....	68
Figura 21: Curva DSC sacarose purificada em etanol 70%, atmosfera de nitrogênio. Razão de aquecimento de 20°C min ⁻¹ (A) e razão de aquecimento de 2°C min ⁻¹ (B).	69
Figura 22: Curva DSC sacarose purificada em etanol 80%, atmosfera de nitrogênio. (A) Razão de aquecimento de 20°C min ⁻¹ e (B) Razão de aquecimento de 2°C min ⁻¹	70
Figura 23: Curvas TG/DTG e DTA da sacarose MR em atmosfera ar sintético, razão de aquecimento 20°C min ⁻¹ , 10 min ⁻¹ e 0,5°C min ⁻¹	77
Figura 24: Curvas TG/DTG-DTA em atmosfera nitrogênio, razão de aquecimento de 20°C min ⁻¹ para sacarose MR, sacarose comercial, e sacarose purificada.	79
Figura 25: Curvas TG/DTG/DTA em atmosfera ar sintético, razão de aquecimento de 20°C min ⁻¹ para sacarose MR (A), sacarose comercial (B) e sacarose purificada (C).	81
Figura 26: Curvas TG/DTG e DTA da sacarose MR em atmosfera nitrogênio a razão 0,5°C min ⁻¹	83
Figura 27: Curva DSC sacarose MR em atmosfera de nitrogênio, com razão de aquecimento de 20°C min ⁻¹ , 10°C min ⁻¹ , 5°C min ⁻¹ , 2°C min ⁻¹ , 1°C min ⁻¹ e 0,5°C min ⁻¹	85
Figura 28: CurvaTM- DSC, modulada, para sacarose MR em atmosfera de nitrogênio, com aquecimento modulado em razão de 2°C min ⁻¹ (A), 1°C min ⁻¹ (B), e 0,5°C min ⁻¹ (C).....	88
Figura 29: Curva DSC sacarose MR em atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de 5°C min ⁻¹	88
Figura 30: Imagem de sacarose MR antes e depois de tratamento térmico de aquecimento e reaquecimento.	90
Figura 31: Curva DSC sacarose MR em atmosfera de nitrogênio, com razão de aquecimento de 5°C min ⁻¹ . Aquecimento até 185°C / reaquecimento até 190°C (A), aquecimento até 188°C / reaquecimento até 200°C (B), aquecimento até 188°C / reaquecimento até 200°C (C) e aquecimento até 193°C / reaquecimento até 200°C (D).....	91
Figura 32: Curva DSC em atmosfera de nitrogênio, com razão de aquecimento de 20°C min ⁻¹ , 10°C min ⁻¹ , 5°C min ⁻¹ , 2°C min ⁻¹ , 1°C min ⁻¹ e 0,5°C min ⁻¹ . Sacarose MR (A), Sacarose comercial (B) e Sacarose Purificada (C).....	93
Figura 33: Espectro de absorção na região do infravermelho (FTIR) da sacarose MR e sacarose purificada sem tratamento térmico.....	95
Figura 34: Espectro de absorção na região do infravermelho (FTIR) da sacarose MR sem tratamento térmico e com tratamento térmico (aquecimento até 185°C, 188°C e 190°C). A) Espectro de cada amostra. B) Junção dos espectros das amostras.	96
Figura 35: Difratoograma de raios X da sacarose MR sem tratamento térmico.	98

Figura 36: Difratoograma de raios X da sacarose purificada sem tratamento térmico.....	99
Figura 37: Difratoograma de raios X da sacarose MR aquecida a 185°C.....	100
Figura 38: Difratoograma de raios X da sacarose MR aquecida a 188°C.....	101
Figura 39: Difratoograma de raios X da sacarose MR aquecida a 190°C.....	102
Figura 40: O mecanismo predominante de decomposição térmica da sacarose na presença (seta tracejada) e na ausência (seta contínua) de uma solução aquosa. Os números identificam as diferentes etapas e os produtos formados durante a reação de decomposição e são referidos no texto.....	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Produção Brasileira de Cana-de-açúcar e seus derivados.....	25
Tabela 2: Produção de cana-de-açúcar no Brasil (toneladas).....	26
Tabela 3: Produção Brasileira de Cana-de-açúcar (Em toneladas)	27
Tabela 4: Principais produtos agrícolas brasileiros exportados – Ano 2006 - (peso líquido - mil toneladas).	42
Tabela 5: Exportações Brasileiras de açúcar.	43
Tabela 6: Produção de açúcar no Brasil (toneladas). ²⁷	43
Tabela 7: Exportação de açúcar no Brasil (toneladas). ²⁷	43
Tabela 8: Alguns dos fatores que podem afetar as curvas termoanalíticas	56
Tabela 9: Resultado de umidade e de cinzas obtido em Mufla Convencional para as diferentes amostras de sacarose.	71
Tabela 10: Parâmetros estatísticos (média \bar{x} e desvio padrão S^2) para umidade e cinzas calculados a partir dos dados da Tabela 9.....	72
Tabela 11: Resultado de teor de cinzas obtido em Condutivímetro para as diferentes amostras de sacarose.	73
Tabela 12: Parâmetros estatísticos (média \bar{x}) para cinzas calculados a partir dos dados da Tabela 11.	74
Tabela 13: Tabela contendo a angulação (2Θ), a distância interplanar (d_{hkl}) e a intensidade dos picos principais da sacarose MR sem tratamento térmico.....	98
Tabela 14: Tabela contendo a angulação (2Θ), a distância interplanar (d_{hkl}) e a intensidade dos picos principais da sacarose purificada sem tratamento térmico.	98
Tabela 15: Tabela contendo a angulação (2Θ), a distância interplanar (d_{hkl}) e a intensidade dos picos principais da sacarose MR aquecida a 185°C.....	99
Tabela 16:Tabela contendo a angulação (2Θ), a distância interplanar (d_{hkl}) e a intensidade dos picos principais da sacarose MR aquecida a 188°C.....	100
Tabela 17: Tabela contendo a angulação (2Θ), a distância interplanar (d_{hkl}) e a intensidade dos picos principais da sacarose MR aquecida a 190°C.....	101

SUMÁRIO

CAPÍTULO I:	17
INTRODUÇÃO	17
1.1 INTRODUÇÃO	18
CAPITULO II	23
REVISÃO DA LITERATURA E PRINCÍPIOS BÁSICOS DAS TÉCNICAS INSTRUMENTAIS	23
2.1 REVISÃO DA LITERATURA.....	24
2.1.1 Cana-de-açúcar	24
2.1.2 Os açúcares	28
2.1.2.1 <i>Glicose</i>	29
2.1.2.2 <i>Frutose</i>	30
2.1.2.3 <i>Sacarose</i>	31
2.1.2.4 <i>Produtos de degradação da sacarose</i>	32
2.1.3 Tipos de açúcares	32
2.1.4 Processos de produção do açúcar (açúcar cristal)	37
2.1.5 Exportação de sacarose	40
2.2 PRINCÍPIOS BÁSICOS DAS TÉCNICAS INSTRUMENTAIS	44
2.2.1 Análise Térmica	44
2.2.1.1 <i>Termogravimetria (TG)</i>	46
2.2.1.2 <i>Análise Térmica Diferencial (DTA)</i>	48
2.2.1.3 <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	50
2.2.1.4 <i>Fatores que afetam as curvas termoanalíticas</i>	55
2.2.2 Espectro de absorção na região do Infravermelho	57
2.2.3 Difratometria de raio X	59
2.3 FUSÃO.....	60
CAPÍTULO III	64
OBJETIVOS	64
3.1 OBJETIVO GERAL	65
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	65
CAPÍTULO IV	66

RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
4.1. Procedência das amostras.....	67
4.2. Teor de Umidade e Cinzas.....	70
4.2.1 Teor de umidade e Cinzas empregando Mufla Convencional.....	71
4.2.1 Teor de Cinzas empregando Condutivímetro.....	72
4.3 Condições experimentais utilizadas para o uso de Análise Termogravimétrica (TG/DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	74
4.3.1 Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	76
4.3.1.1 Em função da razão de aquecimento.....	76
4.3.1.2 Em função da amostra	78
4.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	83
4.3.2.1 Em função da razão de aquecimento.	83
4.3.2.2 Análise TOPEN	86
4.3.3 Aquecimento e Reaquecimento da sacarose.....	89
4.3.4 Diferentes amostras	92
4.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	94
4.5 Difractometria de raio X.....	97
CAPITULO V	103
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	103
5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	104
5.2 CONCLUSÃO	105
ANEXO.....	107
Caramelização (Açúcar).....	107
REFERÊNCIAS	110

CAPÍTULO I:

INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

A sacarose é um dos produtos químicos puros mais abundante produzido no mundo. O nível de refinamento da sacarose granulada é alto, proporcionando um material com pureza acima de 99,8%¹. No entanto, uma ampla gama de pontos de fusão para a sacarose cristalina foram relatados, por exemplo, Roos² dá pontos de fusão de sacarose variando de 186 a 192° C, enquanto que Okuno et al.³ faz referências em quais os pontos de fusão de sacarose está no intervalo de 160 a 191° C. Apesar da redução dos pontos de fusão de substâncias ser geralmente explicada pela presença de impurezas, Kamoda⁴ mostrou que esta não pode ser aplicada para a redução da fusão de sacarose, uma vez que o ponto de fusão de cristais de sacarose contendo K⁺ são superiores aos da “sacarose cristalina pura”.

As funções bioquímicas da sacarose encontram-se na descrição detalhada da constituição, configuração e conformação no estado sólido e em solução descritas por Engelsen^{5, 6}. Este conhecimento avançou primeiramente na tentativa de descrever a constituição da sacarose segundo o trabalho desenvolvido por Tollens (1883) *apud* Engelsen^{5, 6} e pela estrutura de difração de nêutrons, detalhada e refinada por Brown e Levy (1973) *apud* Mathlouthi and Genotelle⁷, 90 anos depois.

Igualmente importante para as características estruturais estáticas da sacarose é o entendimento dos aspectos dinâmicos em ambiente aquoso. Sabe-se que a água e a sacarose têm alta afinidade entre si, sendo a solubilidade de saturação da sacarose em água a 25 °C de 67,36% (m/m). Contudo, o estudo termodinâmico do sistema sacarose /água tem uma longa história^{5, 6}, e há apenas duas décadas métodos de perturbação dinâmica (espectroscopia vibracional⁷ e ressonância magnética de alta resolução^{5, 6}) foram aplicados para o detalhamento destes sistemas.

Assim, a sacarose cristaliza-se a partir de soluções aquosas supersaturadas, e o aparecimento dos núcleos de cristalização geralmente ocorre depois da organização da molécula de sacarose hidratada em aglomerados durante o período denominado de pré-nucleação. Durante o crescimento do cristal a incorporação das moléculas de sacarose requer a remoção das moléculas de água do sistema sacarose/água, porém não explica uma série de efeitos verificados durante o processo de estocagem e manipulação da sacarose⁷.

Considerando as propostas de mecanismo de cristalização apresentadas na literatura e a aplicação dos mesmos ao processo de produção na usina, revela ser esta etapa a responsável pela eficiência na purificação da sacarose durante a etapa final do processo de obtenção do açúcar. Entretanto, tem-se que considerar a presença de impurezas ocluídas vindas do licor-mãe para o cristal durante o processo de crescimento dos cristais. A incorporação das impurezas do licor pode ser atribuída a co-cristalização (co-precipitação), onde as impurezas são incorporadas ao cristal, por processos de adsorção, inclusão ou oclusão, que pode ocorrer durante o processo de nucleação e crescimento dos cristais⁸.

Um importante componente presente na estrutura cristalina da sacarose, do ponto de vista do armazenamento, transporte e manipulação do açúcar é a água, pois, sua presença favorece a formação de pedras (aglomerados) e dá cor amarela ao açúcar. Assim, a determinação da quantidade de água presente no açúcar é uma das análises mais frequentes na indústria açucareira e na indústria de alimentos. Contudo, dependendo do método aplicado para a determinação do conteúdo de água (titulação Karl Fisher, curvas TG, etc.) os resultados não serão coincidentes, pois dependendo da técnica pode-se determinar o teor de água total ou parcial. Então, o termo umidade é

questionável como indicação do resultado da medida, pois, se procedido empregando um processo térmico, outras substâncias voláteis podem estar sendo perdidas^{9,10}.

Desta forma, é importante e necessário discutir a forma na qual a umidade está presente no açúcar. Rodgers e Lewis¹¹ diferenciaram três categorias de umidade: **1-** umidade de superfície ou livre - a umidade encontra-se circunvizinha aos cristais de açúcar, sendo facilmente retirada através de secadores convencionais; **2-** umidade adsorvida - encontra-se na superfície dos cristais e é mais difícil de remover, requerendo que o açúcar seja mantido em condições secas por um tempo comparativamente longo, sendo a forma de umidade considerada responsável pela formação de pedras dos cristais de sacarose durante período de condicionamento; **3-** umidade ocluída - consistindo na presença de licor-mãe mecanicamente retido na estrutura cristalina durante o crescimento do cristal¹².

A determinação do ponto de fusão trata-se, também, de um parâmetro importante para elucidar a pureza do cristal de açúcar, sendo sugerido, recentemente, como um parâmetro para assegurar a qualidade do produto. Os parâmetros de fusão fornecem uma boa quantidade de informações sobre as características do material cristalino (por exemplo, a pureza, o tipo, tamanho, etc), assim, os parâmetros de fusão têm sido utilizados como propriedades únicas do material para a identificação e caracterização de materiais cristalinos.¹³

Entretanto, um levantamento de dados da literatura aponta para o fato de que os resultados de pontos de fusão entre cristais de sacarose com alta pureza, de diferentes procedências, são ocasionalmente diferentes, variando a temperatura de fusão no intervalo compreendido entre 160 °C e 191 °C^{14, 15, 16, 17, 18}. Bhandari e Hartel apud Beckett et al¹⁸ observaram um pequeno pico um pouco antes da principal endoterma de

fusão da sacarose. Eles sugeriram que isso poderia ser devido à devitrificação de matéria amorfa ou a solubilização da superfície dos cristais na umidade residual.

Em geral, a presença de impurezas diminui significativamente a temperatura de fusão e amplia a área do pico de fusão. A diferença no número de picos, bem como a temperatura de início de decomposição, observada para as amostras de sacarose na literatura pode estar relacionada à presença de vestígios de água, sais, açúcares redutores (ou seja, glicose e frutose) e de ácidos orgânicos na sacarose. Esses componentes não podem ser completamente removidos durante o processo de fabricação da sacarose, portanto, as amostras de sacarose contêm diferentes tipos e quantidades destes componentes vestigiais. É importante observar que esses componentes são relatados na literatura para acelerar a decomposição da sacarose. Isto sugere que há um elo entre o número de picos endotérmicos e presença e a quantidade destes componentes vestigiais, sendo o pico endotérmico devido à decomposição, não a fusão termodinâmica.¹³

Tamanha disparidade nos valores de ponto de fusão não poderia ser explicado apenas pelo abaixamento do ponto de fusão da sacarose ocasionado pela presença de impurezas. Kamoda (1960) *apud* Okuno¹⁵ observou que a fusão dos cristais de sacarose ocorre sempre acompanhado por degradação térmica da sacarose, permitindo sugerir que a razão das disparidades dos pontos de fusão é resultante da presença dos produtos de degradação térmica.

Estudos de degradação por ação do calor, empregando a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC), têm demonstrado que a degradação térmica das moléculas de sacarose dificilmente acontece quando os cristais fundidos são submetidos a um resfriamento rápido, segundo Vanhal & Blond¹⁹.

Richard^{20, 21} e Simkovic²² evidenciaram a ausência de informações referente à primeira etapa do processo de decomposição térmica da sacarose anidra em estado sólido na ausência de solvente ou catalisador. Os autores, empregando técnicas como cromatografia acoplada a espectrometria de massas, sugeriram que o processo ocorre inicialmente com a quebra da ligação glicosídica α_{1-2} formando dois glicofuranosídeos isômeros. As estruturas de furanose provavelmente foram convertidas em anidrofrutose, uma vez que a espécie 2,6-anidrofrutose foi encontrada entre os produtos de degradação da sacarose, porém em quantidade significativamente menor do que a D-glicose. Entretanto, os autores não fazem menção específica quanto às etapas subsequentes da reação e não apresentam evidência objetiva da quebra da ligação.

Recentemente, foi demonstrada a relação entre a ausência de decomposição térmica da sacarose e a pureza da mesma, para amostras de açúcar comercial. Nesses trabalhos os autores investigaram amostras de sacarose do mercado nacional com diferentes procedências empregando baixos valores de razão de aquecimento, 2,5 e 5°C min⁻¹, em comparação com valores mais elevados 10 e 20 °C min⁻¹ encontrado em outros estudos, e constataram a ausência do efeito da escala de tempo de realização dos experimentos sobre a decomposição da sacarose^{16, 17}; os autores também apresentam os parâmetros da qualidade do açúcar.

Assim, retomando a sugestão feita por Kamoda⁴, de que os produtos da degradação térmica da sacarose são responsáveis pelas diferenças nos pontos de fusão, a afirmação estaria fundamentada se fosse considerado a presença de açúcares redutores, água, etc. provenientes do processo de fabricação do açúcar, em detrimento a geração do mesmo pelo processo de fusão e efeito de escala de tempo do experimento.

CAPITULO II

REVISÃO DA LITERATURA E PRINCÍPIOS BÁSICOS DAS TÉCNICAS INSTRUMENTAIS

2.1 REVISÃO DA LITERATURA

2.1.1 Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é uma planta que pertence ao gênero *Saccharum*. Há pelo menos seis espécies do gênero, sendo a cana-de-açúcar cultivada um híbrido multiespecífico, recebendo a designação *Saccharum spp.*

É uma planta da família *Poaceae*, representada pelo milho, sorgo, arroz e muitas outras gramas. As principais características dessa família são a forma da inflorescência (espiga), o crescimento do caule em colmos, e as folhas com lâminas de sílica em suas bordas e bainha aberta.

A origem provável da cana-de-açúcar data de 1.000 a.C., em regiões próximas à Índia. No século XII, o açúcar chegou à Europa e, nos séculos seguintes, surgiram importantes regiões produtoras, especialmente no Extremo Oriente. O interesse pela especiaria foi crescente depois do século XV, quando novas bebidas – como o café, o chá e o chocolate, adoçados com açúcar - conquistaram o paladar europeu. Espanhóis e portugueses trataram de levar a valiosa planta para suas colônias. Em 1493, Cristóvão Colombo iniciou o cultivo da cana-de-açúcar nas Antilhas.

No Brasil existem notícias sobre a cultura de cana-de-açúcar desde 1521, mas a implantação na Colônia, da empresa voltada à exportação, só ocorreu em 1533 por obra de Martim Afonso de Souza que trouxe sementes da Ilha da Madeira – uma das maiores produtoras de então – e criou em suas terras o Engenho do Governador. Introduzida no Brasil para consolidar a colonização portuguesa e, ao mesmo tempo, garantir grandes lucros à metrópole, a cana-de-açúcar tornou-se um dos produtos mais importantes do agronegócio brasileiro.

Em 1550, Pernambuco tornou-se o maior produtor mundial de açúcar e até meados do século XVIII, o Brasil foi o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo,

quando os holandeses então expulsos do Brasil, plantaram cana-de-açúcar nas Antilhas. O Brasil recuperou-se somente no final do século XVIII, com a expansão dos canaviais para a região de campos, e para o interior de São Paulo^{23, 24, 25}.

O vasto território do Brasil e seu clima favorável possibilitam uma grande oferta de terras disponíveis para a produção de cana-de-açúcar. Atualmente, apenas 8,8% das terras agricultáveis do Brasil, ou 7,9 milhões de hectares, são usados na produção de cana-de-açúcar. As condições favoráveis do Brasil permitem que a cana-de-açúcar seja colhida seis ou sete vezes antes que seja necessário replantar, o que representa uma grande vantagem se comparado com outros países, como a Índia, por exemplo, onde em média a cana-de-açúcar precisa ser replantada a cada duas ou três colheitas.

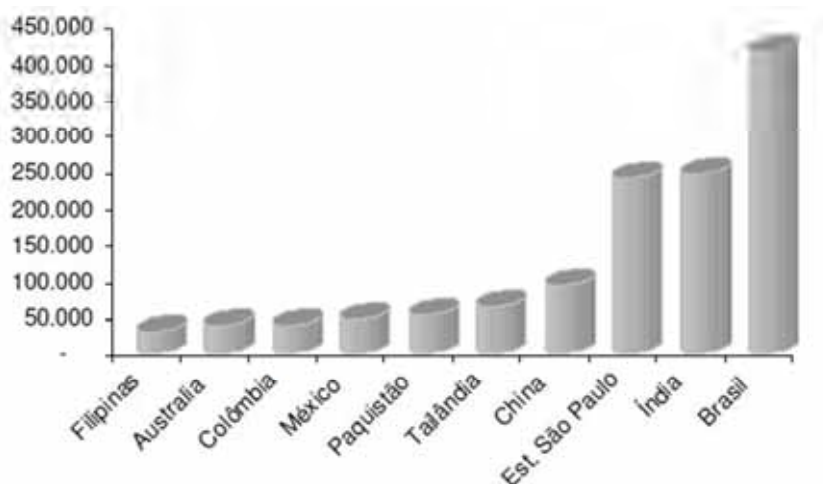
O aumento da cultura de cana-de-açúcar é algo notório ao longo de toda a história (Tabela 1). Do auge durante o chamado ciclo da cana (séculos XVI e XVII) aos dias de hoje, a cultura manteve uma forte participação na economia nacional. O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, tendo produzido mais de 569 milhões de toneladas ou 33% da produção mundial na safra 2008/09, representando um crescimento aproximado de 15% sobre o ciclo anterior e 47% sobre a safra 2004/2005 (Tabela 2). Devido a isso, o país também é o mais importante produtor de açúcar e de álcool, sendo o responsável por 416 milhões de toneladas métricas de açúcar em 2004 (Figura 1), o que representa 32% da produção mundial.

Tabela 1: Produção Brasileira de Cana-de-açúcar e seus derivados.²⁶

Produção Brasileira			
Ano/ Safra	Unidade	1975/76	2007/08
Cana	milhões ton	91,52	470,00
Açúcar	milhões ton	6,02	29,73
Etanol	bilhões ton	0,56	20,54
Sacarose para álcool	%	13,7	53,2
Sacarose para açúcar - Exp	%	19,7	29,5
Sacarose para álcool - Exp	%	0,0	9,4

Tabela 2: Produção de cana-de-açúcar no Brasil (toneladas).²⁷

2004/05	2005/06	2006/07	2007/08	2008/09
36.090.117	387.441.876	425.535.761	495.723.279	569.062.629

**Figura 1:** Produção mundial de açúcar. Fonte: FAO/IBGE (2004).

O principal Estado produtor é o Estado de São Paulo que produz uma quantidade equivalente a toda a produção de cana-de-açúcar da Índia, com 58%, seguido do Estado do Paraná e Alagoas (Figura 2 e Tabela 3).

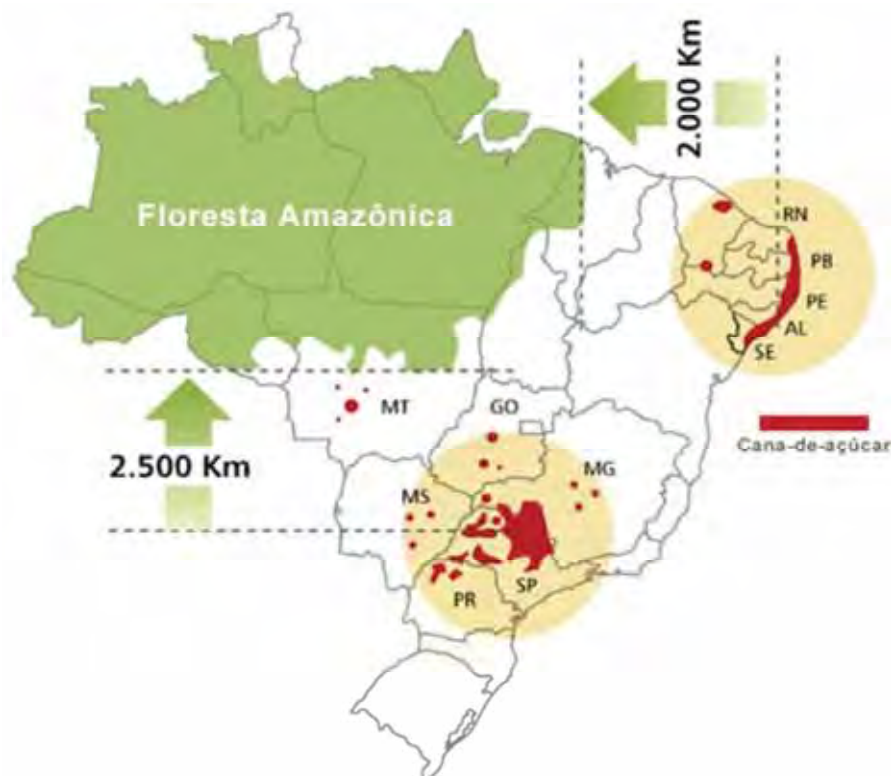


Figura 2: Principais regiões de produção de cana-de-açúcar no Brasil.²⁷

Tabela 3: Produção Brasileira de Cana-de-açúcar (Em toneladas)

Estado	2000	2001	2002	2003	2004	% 2004
São Paulo	189.040	198.932	212.707	227.981	239.528	58%
Paraná	23.192	27.424	28.083	31.926	33.553	8%
Alagoas	27.798	28.693	25.171	27.221	26.332	6,3%
Minas Gerais	18.706	18.975	18.231	20.787	24.332	5,8%
Pernambuco	15.167	15.977	17.626	18.522	24.332	4,6%
BRASIL	15.167	344.293	364.389	396.012	416.256	100%

Fonte: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA (2006).²⁸

A produção nacional de cana-de-açúcar moída pela indústria sucroalcooleira em 2010 chegou a 624,99 milhões de toneladas. O número é recorde e representa aumento de 3,4% na produção total na comparação com o ciclo 2009/2010.²⁹

Em 2011, a previsão para produção de cana-de-açúcar é de 632 milhões toneladas, no entanto, a pesar do aumento da produção, não será suficiente para atender a demanda interna e externa que é de 775,6 milhões de toneladas.³⁰

A importância da cana de açúcar pode ser atribuída à sua múltipla utilização, podendo ser empregada *in natura*, sob a forma de forragem, para alimentação animal, ou como matéria prima para a fabricação de rapadura, melado, aguardente, açúcar e álcool.

2.1.2 Os açúcares

Os carboidratos compõem 75% da biomassa da Terra representando a maior fonte renovável do planeta. Anualmente são convertidos mais de 100 bilhões de m³ de CO₂ e H₂O em 200 mil toneladas de carboidratos pelas plantas superiores e algas. Nesta classe, destacam-se a celulose, a hemicelulose, o amido e a sacarose, dentre outros carboidratos de massas moleculares menores.

Estudos apontam que os nossos ancestrais consumiam dietas que tinham cerca de 4 - 6% de açúcar, medido como porcentagem de energia, principalmente sob a forma de frutas e ocasionalmente de mel. Os seres humanos evoluíram tendo uma aceitação intensa ao sabor doce, provavelmente porque, na natureza, a doçura indica que as frutas já estão maduras e prontas para serem consumidas. Esse fato certamente influenciou nosso paladar hoje no que diz respeito à aceitação (muitas vezes “adoração”) pelo doce.

Os carboidratos são os nutrientes mais largamente consumidos. Ou na forma de açucarados naturais como o mel e as frutas, ou de açucarados propriamente ditos como o açúcar comercial nas várias formas, de alimentos elaborados a base de açúcar, como geléias, doces, caramelos, balas, glacês; de alimentos elaborados com adição de açúcar como bombons, sorvetes, leite condensado, biscoitos, bolos, pudins e refrigerantes.

Em alimentos, os carboidratos atuam basicamente como agentes de sabor (doçura), agentes de escurecimento (reações das carbonilas provenientes dos carboidratos) e agentes formadores de goma, influenciando na textura dos alimentos.

2.1.2.1 Glicose

A glicose ($C_6H_{12}O_6$) contém seis átomos de carbono e um grupo aldeído e é conseqüentemente referida como uma aldohexose (Figura 3). A molécula de glicose pode existir em uma forma de cadeia aberta (acíclica) e anel (cíclica) (em equilíbrio), a última sendo o resultado de uma reação intramolecular entre o átomo C do aldeído e a grupo hidroxil C-5 para formar um hemiacetal intramolecular. Em solução aquosa as duas formas estão em equilíbrio, e em pH 7 a forma cíclica é predominante. Como o anel contém cinco átomos de carbono e um átomo de oxigênio, o que lembra a estrutura do pirano, a forma cíclica da glicose também é referida como glucopiranosose. Neste anel, cada carbono está ligado a um grupo hidroxila lateral com exceção do quinto átomo, que se liga ao sexto átomo de carbono fora do anel, formando um grupo CH_2OH .

A glicose existe sob as formas de cristais incolores ou pó granular cristalino sem odor, com sabor doce; tem doçura relativa 0,74 em relação a sacarose. Existe naturalmente e em estado livre em frutas e outras partes de plantas, ou combinada em glicosídeos como os di, oligo e polissacarídeos.

É um produto da hidrólise da sacarose e a fonte energética principal dos organismos vivos^{23, 24, 25, 31}. Apresenta ponto de fusão variável dependendo do grau de hidratação e forma cristalina, ou seja, 146°C (anidro), 118-120°C (monohidratado), 146°C (α - forma, anidro), 83°C (α - forma, monohidratado), 148-155°C (β - forma, monohidratado)³².

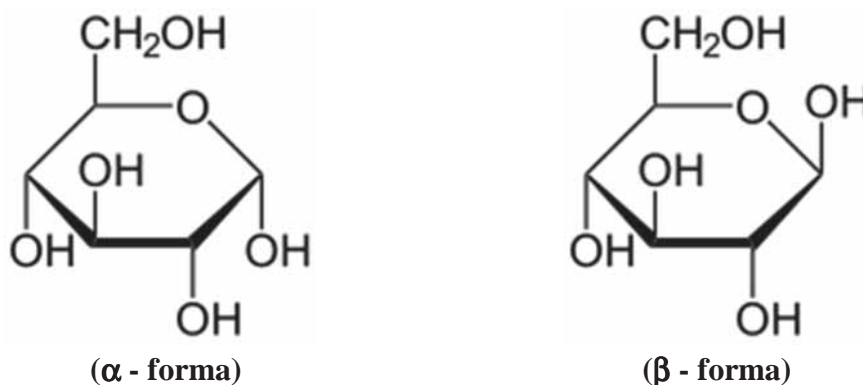


Figura 3: Estrutura da glicose nas formas α e β . Fórmula molecular: $C_6H_{12}O_6$. Massa Molar: 180,16g/mol.

2.1.2.2 Frutose

A frutose é um monossacarídeo ($C_6H_{12}O_6$), com os carbonos dispostos em anel, muito encontrado em frutas, além de cereais, vegetais, mel e como açúcar exclusivo no sêmen humano e bovino.

É também conhecido como levulose, pois uma solução saturada é capaz de transformar luz linearmente polarizada em luz circularmente polarizada, com giro vetorial para esquerda.

Como possui um grupo cetona como grupo característico, a frutose é considerada uma cetose. Como possui 6 carbonos, é considerada uma hexose. É, portanto, uma ceto-hexose. Existe também nas formas furanose e piranose ^{23, 24, 25, 31}. Tem uma estrutura em anel pentagonal com dois grupos metilos (Figura 4).

A frutose existe sob a forma de cristais, pó branco cristalino ou pó granular, sem odor, sem cor e com um sabor muito doce, cerca de duas vezes maior que da sacarose.

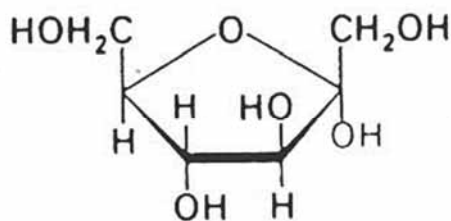


Figura 4: Estrutura da frutose: D-frutose (Levurose). Fórmula molecular: $C_6H_{12}O_6$. Massa Molar: 180,16g/mol.

2.1.2.3 Sacarose

A sacarose, uma substância conhecida desde o ano 200 a.C.^{33, 34}, é o carboidrato de baixa massa molecular mais abundante. É um dissacarídeo não redutor constituído de dois monossacarídeos, D-glicose e D-frutose, que estão ligados entre si através dos seus carbonos anoméricos (Figura 5). Apresenta-se sob a forma de cristais monoclinicos, ou em massa cristalina, blocos ou pó cristalino, sem cor, sem odor, com sabor doce. Como a sacarose é usada como padrão para doçura relativa, esta foi escolhida como sendo 1,0^{23, 24, 25, 31}.

É a substância orgânica cristalina de maior produção mundial tendo duas fontes naturais importantes: beterraba (*Beta vulgaris*) e cana-de-açúcar (*Sacharum officinarum*), esta última é cultivada em 103 países sendo responsável por 60-70% da sua produção³⁵.

Produzida em larga escala por diversos países, principalmente para usos alimentares, pois é um alimento natural e amplamente utilizado como ingrediente. É conhecido genericamente com o nome de açúcar e está distribuído em todo o reino vegetal, sendo o principal carboidrato de reserva de energia e material indispensável para a dieta humana.

A solubilidade em água é de 200g/100mL a 25°C e de 333g/100ml a 60°C; em meio de etanol (96% m/v) a solubilidade é reduzida para 0,27g/100mL a 25°C. A

sacarose apresenta boa estabilidade a temperatura ambiente e a moderada umidade relativa. A 97% de umidade relativa água suficiente pode ser absorvida para causar dissolução do sólido²³

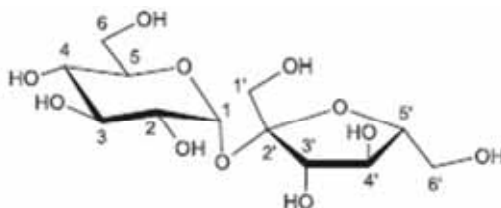


Figura 5: Estrutura da sacarose. Fórmula molecular: $C_{12}H_{22}O_{11}$. Massa Molar: 342,29648g/mol. β -D-frutofuranosil- α -D-glicopiranosídeo, com α axial e β equatorial.

2.1.2.4 Produtos de degradação da sacarose

A sacarose é rapidamente atacada por ácidos, agentes oxidantes e também por álcalis pela hidrogenação catalítica. Devido à sensibilidade da molécula, a sacarose é parcialmente ou totalmente degradada, por esses agentes, em compostos de peso molecular menor. Os produtos assim formados incluem ácidos, glicóis, polióis superiores e compostos cíclicos. A ação de vários microrganismos - fungos, mofo, leveduras e bactérias - também produzem esses materiais. Os produtos de degradação de interesse incluem o ácido láctico, o ácido levulínico, o manitol, a piperazina e derivados do imidazol^{23, 24, 25}.

2.1.3 Tipos de açúcares³⁶

Existem no mercado vários tipos de açúcares que serão discutidos a seguir:

a) Açúcar refinado granulado: Puro, sem corantes, sem umidade ou empedramento e com cristais bem definidos e granulometria homogênea. Seu uso maior é na indústria farmacêutica, em confeitos, xarope de transparência excepcional e mistura seca.

b) Açúcar refinado amorfo: É o mais utilizado no consumo doméstico, por sua brancura excelente, granulometria fina e dissolução rápida, sendo usado ainda em bolos e confeitos, caldas transparentes e incolores e misturas sólidas de dissolução instantânea. No refinamento, aditivos químicos, como o enxofre, tornam o produto branco e delicioso. O lado ruim, segundo a maioria dos nutricionistas, é que este processo retira vitaminas e sais minerais, deixando apenas as "calorias vazias" (sem nutrientes), permanecendo cerca de 99,8% de sacarose.

c) Açúcar cristalizado (tipo exportação): Há dois tipos para exportação: o branco para consumo direto (humano), com baixa cor (100), produzido diretamente em usina, sem refino; e o branco para reprocessamento no destino, também produzido diretamente em usina, sem refino, cor 400.

d) Açúcar cristal: é obtido diretamente do demerara pela sulfitação do caldo, lavagem com água potável e remoção do mel que envolve os cristais. Depois do cozimento, ele passa apenas por etapas de refinamento, as quais retiram cerca de 90% dos sais minerais. Puro, sem corantes, sem umidade ou empedramento e com cristais de granulometria variada, com cristais grandes e transparentes, relativamente difíceis de serem dissolvidos em água. Ao ser dissolvido em água, torna a coloração do líquido levemente amarelada, turva. No exterior recebe nomes como "Blanco Directo" ou "Plantation White Sugar". Por ser econômico e render bastante, o açúcar cristal sempre aparece nas receitas de bolos e doces.

e) Açúcar demerara ou bruto ou "*raw sugar*": retirado diretamente do melaço de cana. Como não recebe lavagem ou qualquer processo de purificação (aditivo químico) devido ao mel residual forma pedras com facilidade. O açúcar demerara é um tipo de açúcar intermediário entre o refinado e o mascavo. Seus grãos são marrom-claros e devido à camada de melado que envolve seus cristais, o açúcar demerara tem valores

nutricionais relativamente altos, semelhantes aos do mascavo. Este açúcar adoça menos que o refinado, mas é mais doce que o mascavo e é também usado no preparo de doces. Passa pelo processo de secagem o que quer dizer que o produto perde água, acentuando por isso o sabor doce. Pode substituir o refinado, mas altera o sabor dos alimentos. O açúcar demerara é um produto tradicionalmente produzido como matéria-prima para exportação pois diversos países criaram barreiras alfandegárias para o açúcar branco (açúcar cristal e refinado), permitindo apenas a importação de açúcar demerara para proteger as refinarias locais que processam esse tipo de açúcar.

f) Açúcar mascavo: é o açúcar quase bruto, escuro (caramelo a marrom) e úmido (petrificado), extraído depois do cozimento do caldo de cana (resultado da cristalização do mel-de-engenho, e ainda com grande teor de melaço). Como o açúcar mascavo não passa pelas etapas seguintes de refinamento, ele conserva o cálcio, o ferro e outros sais minerais. Mas seu gosto, bem parecido com o do caldo de cana, desagradava a algumas pessoas. O grau de pureza de sacarose neste açúcar gira em torno de 90% e é muito recomendado por nutricionistas, devido ao fato de não ser um produto altamente concentrado e de preço acessível, além de possuir mais nutrientes. Usado na confecção de doces que não requeiram transparência.

g) Açúcar orgânico: Açúcar mais caro, mais grosso e mais escuro que o refinado, possui granulação uniforme e o mesmo poder adoçante, pois se trata quase exclusivamente de sacarose. Não utiliza ingredientes artificiais em nenhuma etapa do ciclo de produção, do plantio à industrialização, todos os fertilizantes químicos são substituídos por um sistema integrado de nutrição orgânica para proteger o solo e melhorar suas características físicas e químicas. Disponível nas versões clara e dourada. Por ano, são produzidos 125 milhões de toneladas de açúcar no mundo, mas desse total, apenas de 40

a 50 mil toneladas são do tipo orgânico, o que significa 0,036 % de todo o açúcar produzido.

h) Açúcar VHP: O açúcar VHP - Very High Polarization é o tipo mais exportado pelo Brasil. Mais claro que o demerara, apresenta cristais amarelados. Antes o melhor era o VHP, mas agora também temos o VVHP (Very Very High Polarization), que possui Pol acima de 99,5° - enquanto que o VHP tem Pol abaixo de 99,3° - e cor mais baixa (ICUMSA entre 300 e 500 UI). É quase um intermediário entre os açúcares crus e os refinados.

i) Xarope de açúcar invertido: No açúcar invertido, a sacarose pode ser hidrolisada por ácidos diluídos ou pela ação da enzima invertase, liberando a glicose e a frutose (ambos monossacarídeos isômeros), possuindo 1/3 de glicose, 1/3 de frutose e 1/3 de sacarose. Solução aquosa com alto grau de resistência à contaminação microbiológica, de poder umectante e anticristalizante, é utilizado em produtos aditivados, com microbiologia e temperatura controladas, além de frutas em calda, sorvetes, balas, bebidas, massa, geléias, biscoitos, licores e bebidas carbonatadas.



O termo invertido decorre de uma característica física da sacarose, que se altera durante o processo de hidrólise: ou seja, a sacarose é uma molécula dextrógira (D,+66,5°). Após o processamento de inversão, a glicose (D, + 52,7°) e a frutose (L,-92,3°) resultantes têm a propriedade conjunta de desviarem a luz para a esquerda (- 39,6°), ou seja, o açúcar invertido é levógiro. Vale lembrar que a doçura da glicose e da frutose em relação à sacarose é de, respectivamente, 0,74 e 1,74. Fazendo-se a média, temos que a doçura relativa da mistura de iguais proporções dos dois monossacarídeos é $(0,74 + 1,74) / 2 = 1,24$ maior que a sacarose.

j) Xarope simples ou açúcar líquido: obtido pela dissolução do açúcar refinado em água. Transparente e límpido é uma solução aquosa usada pela indústria farmacêutica e aplicado onde a ausência de cor é essencial, como bebidas claras, balas e outros confeitos. Não é vendido em supermercados. Uma das vantagens é que ele não precisa ser estocado em sacos, diminuindo os riscos de contaminação com poeira ou microrganismos, aumentando a praticidade do uso, principalmente na indústria de alimentos.

l) Açúcar de confeitiro: também conhecido como glaçúcar, tem cristais tão finos que mais parecem com talco de bebê. Recomendado para fazer glacês e coberturas, seu segredo é um refinamento sofisticado, que inclui uma peneiragem para se obter minicristais, além da adição de amido de arroz, milho ou fosfato de cálcio, cerca de 30% em peso para evitar que os minicristais se juntem novamente, ou seja, inibir que o efeito higroscópico do açúcar faça com que o mesmo embolore.

m) Açúcar light: surge da combinação (mistura) do açúcar refinado com adoçantes dietéticos, como o aspartame, o ciclamato e a sacarina, os quais quadruplicam o poder de adoçar do açúcar puro. Um cafezinho só precisa de dois gramas de açúcar light para ficar doce, contra seis gramas de açúcar comum. Por isso, quem consome açúcar light ingere menos calorias com relação à sacarose pura.

n) Açúcar Colorizado: Açúcar cristalizado submetido ao tratamento com corantes comestíveis, para uso em confeitaria e doces. É encontrado em diversas cores.

Os principais tipos de sacarose vendidos encontram-se na Figura 6.



Figura 6: Tipos de açúcares ³⁷.

2.1.4 Processos de produção do açúcar (açúcar cristal)

O processo de produção de açúcar a partir da cana em uma usina se resume as seguintes etapas (Figura 7):

- a) Recepção de Cana-de-açúcar: A cana-de-açúcar é recebida na balança, pesada e esta etapa serve de controle de matéria prima na indústria.
- b) Estocagem: A matéria prima é descarregada na mesa alimentadora, através de descarregadores laterais, chamados Hillo, e também uma parte, pelo mesmo processo, é descarregada no depósito, o qual serve para estocagem de cana que será processada durante o período da noite. Esta cana é transportada do depósito, para as mesas alimentadoras, através de pontes rolantes, equipadas com garras hidráulicas.
- c) Preparo de Cana: Nesta etapa a cana é picada e retirada a fibra para facilitar o esmagamento e a extração do caldo.
- d) Esmagamento e Extração do Caldo: A cana passa através de um conjunto de rolos esmagadores, os quais extraem 98% do caldo contido nas fibras da cana-de-açúcar. Esta eficiência é possível, desde que os equipamentos estejam muito bem regulado.

e) Peneiragem: O caldo passa por um conjunto de peneiras, os quais extraem palhas, bagacilhos e parte das impurezas grossas. O caldo utilizado para a fabricação do açúcar é obtido do primeiro esmagamento, o qual equivale em princípios, a 70% de todo o caldo contido na cana. Esta matéria prima não passa pelo processo de embebição composto, o qual é utilizado para lavagem da fibra, para remover toda a sacarose contida na cana.

f) Preparo do Caldo: O caldo da primeira moagem é enviado para o tratamento de caldo, onde recebe o leite de cal para correção de pH, próximo de 6,5 a 7,0 e também ajuda na decantação de matérias orgânicas e inorgânicas, deixando o caldo límpido. Após este processo, o caldo é enviado para um conjunto de aquecedores (trocadores de calor), e aquecido a 105 °C. O caldo aquecido é enviado aos clarificadores, onde permanece por 2 a 3 horas em baixa velocidade (descanso), onde neste processo, ele decanta as impurezas, saindo limpo e claro, com tonalidade levemente amarelada e totalmente transparente a luz (sem turbidez). Concentração a ponto de xarope é conseguida por evaporação da água no caldo, um conjunto de trocadores de calor, denominados de evaporadores de múltiplos efeitos executam a tarefa de concentração de caldo que no início da moagem estava com 17 de Brix, elevando este ponto entre 60 a 65 de Grau Brix. O xarope com esta concentração é enviada em seguida para um frator de xarope, onde recebe um tratamento químico para eliminar partículas restantes de substâncias em suspensão, as quais por processo de frotagem são eliminadas elevando a qualidade da matéria prima e por consequência a qualidade do açúcar a ser produzido.

g) Concentração e Cristalização por Cozimento: O xarope é enviado a fábrica de açúcar e inicialmente depositado em um tanque de onde é extraído continuamente para os cozedores a vácuo. O processo principia pela concentração do xarope, num ambiente de aquecimento e pressão negativa (180 a 190 Milibares) (23 a 26 polegadas de vazío), e

quando atingir um ponto de concentração ideal, recebe a semente (micro cristais) preparada no laboratório. A partir daí, passa a desenvolver os cristais, pela deposição da sacarose sobre as minúsculas células iniciais. Este material, após atingir um determinado desenvolvimento, é descarregado para sementeira (depósito de magma ou liquido mater), de onde será enviado, através de bombeamento contínuo e controlado, para o cozedor a vácuo contínuo. Neste equipamento, o magma (semente) aumentará o seu desenvolvimento. Recebendo mais xarope, e aumentando o tamanho dos cristais até 0,8 ou 0,9 mm (padrão médio adotado no Brasil). A massa de açúcar, já pronta, é enviada no cristalizador, onde permanece por pouco tempo, sempre sendo revolvida (mexida) por um acionador, tipo hélice, antes de ser encaminhada para centrifugação.

h) Centrifugação: No processo de cozimento contínuo de uma única massa, a separação dos cristais de açúcar dos méis contidos na massa, adota-se o aproveitamento dos méis para fabricação do álcool etílico. Os cristais, já separados, contem mais ou menos 1% de umidade. Através de transportadores, tipo bica de jogo, elevadores de canecas, transportador de correias sanitárias, o açúcar é levado ao secador.

i) Secador: O secador recebe o açúcar úmido, e por processo de aquecimento do ar interno e ventilação forçada, elimina a umidade, deixando o material no ponto ideal de armazenagem. Este processo também é controlado metodicamente, através de análises de laboratório, da umidade do açúcar que entra no secador e do que sai. As temperaturas nos equipamentos são constantemente vigiadas e controladas.

j) Armazenagem: Após a secagem o açúcar cristal é ensacado em volumes de 50 kg, utilizando-se uma balança mecânica automática ou eletrônica para o controle físico (aferida pelo INPM- INMETRO). Os sacos têm as bocas costuradas, e encaminhados para empilhamentos (armazenagem). O açúcar tem, depois de produzido, um controle

tecnológico de classificação por qualidade, cor, etc. Este controle é feito pelo laboratório industrial, o qual classifica a qualidade do produto.



Figura 7: Processo para produção açúcar a partir da cana-de-açúcar³⁸: (1)-Recebimento da Cana; (2)-Transportador; (3)-Triturador; (4)-Caldo de Cana; (5)-Tanque de Decantação; (6)-Aquecimento; (7)-Clarificação; (8)-Moagem da Cana; (9)-Bagaço; (10)-Caldeira; (11)-Tacho a Vácuo; (12)-Caldo Purificado; (13)-Evaporador a Vácuo; (14)-Caldo Clarificado; (15)-Caldo Turvo Descartado; (16)-Filtragem; (17)-Açúcar Pó Seco; (18)-Secador Spray Dryer; (19)-Enviado para Silos de Estoque; (20)-Melaço; (21)-Melaço.

2.1.5 Exportação de sacarose

No contexto internacional, a representatividade do produto brasileiro aumentou de forma expressiva nos últimos anos. Atualmente o Brasil é o maior produtor de açúcar do mundo, ultrapassando a produção da Índia e da União Européia e, no ano-safra 1995/96, tornou-se o maior exportador mundial desse produto, posição que mantém até os dias atuais.

De acordo com dados da safra 2001/02, o Brasil foi o principal produtor mundial seguido pela Índia, União Européia, China, EUA, Tailândia, México, Austrália e Cuba³⁹. Nessa safra, a produção e exportação brasileiras representaram 15,2% e 28,7%,

respectivamente, do total mundial. Da safra 1992/93 à 2001/02, a produção mundial cresceu à taxa geométrica de 2,4% a.a. e a brasileira à taxa de 8,7% a.a.. Quanto à exportação, o comércio mundial teve uma ampliação à taxa de 4,0% a.a., sendo que as exportações brasileiras aumentaram 17,7% a.a.. No período que compreende os anos-safra 1992/93 a 2001/02, as exportações brasileiras representaram em média 42,2% do total produzido no país (dados básicos de USDA, 2002). Do total exportado, a maior parte refere-se ao açúcar na forma bruta, sendo o restante da categoria de açúcar branco, que inclui o cristal e o refinado. A participação da receita de exportação de açúcar na receita total de exportações brasileiras apresentou uma média de 3,9% nos últimos anos⁴⁰.

Em 2003, segundo dados consolidados pela Secretaria de Produção e Comercialização (SPC), as exportações de açúcar atingiram 12,9 milhões de toneladas, com receitas de US\$ 2,1 bilhões, um resultado 2,2% superior ao registrado em 2002. Os principais destinos do nosso produto foram Rússia, Nigéria, Emirados Árabes Unidos, Canadá e Egito. A produção em 2003/2004 chegou a 24,8 milhões de toneladas de açúcar.

Em 2005, o grupo de produto mais determinante na pauta brasileira de exportações agrícolas foi o complexo soja (soja em grãos, farelo, óleo) com 53% do total exportado. Em seguida o açúcar representa 23% das exportações brasileiras, com 16,6 milhões de toneladas. (Tabela 4).

Tabela 4: Principais produtos agrícolas brasileiros exportados – Ano 2006 - (peso líquido - mil toneladas).

PRODUTO	QUANTIDADE	%
Complexo de soja	38.032	53 %
Açúcar de cana ou beterraba	16.591	23 %
Carnes	4.380	6 %
Café, mesmo torrado ou descafeinado	1.349	2 %
Fumo não manufacturado	524	1 %
Álcool etílico (teor alcoólico = 80% vol.)	2.507	3 %
Milho	3.633	5 %
Algodão, não cardado nem penteado	270	0 %
Leite concentrado	68	0 %
Trigo e mistura de trigo com centeio	652	1 %
Arroz	289	0 %
Outros	3.929	5 %
TOTAL GERAL	72.223	100%

Fonte: Adaptado MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

A produção mundial de sacarose entre 2007/2008 foi de cerca de 168 milhões de toneladas ⁴¹. Deste montante 33,7 milhões de toneladas é do Brasil, o que corresponde a 20% da produção mundial. Curiosamente, embora a indústria tenha crescido tanto, a dependência do setor, em relação ao mercado externo, pelo açúcar, não acompanhou. Na safra de 2007, o país destinou apenas 29 % da produção total para o açúcar de exportação, exportando 19 milhões de toneladas (Tabela 5).

Na safra 2008/09, a produção de açúcar no Brasil atingiu aproximadamente 31,0 milhões de toneladas, não existindo crescimento em relação ao ciclo anterior, e crescimento de 17% sobre a safra 2004/2005, conforme observado na Tabela 6 ²⁷.

Em 2008/2009 o país foi o maior exportador de açúcar do mundo, com 20,8 milhões de toneladas exportadas, avaliadas em aproximadamente US\$6,0 bilhões, segundo a Secretaria do Comércio Exterior (SECEX), apresentando um crescimento de 12% sobre ciclo anterior e crescimento de 25% sobre a safra 2004/2005 (Tabela 7)²⁷. O Brasil foi responsável por aproximadamente 44% do total das exportações mundiais de

açúcar. Rússia, Nigéria, Arábia Saudita e Egito foram os maiores importadores do açúcar brasileiro.

De janeiro a outubro de 2010, foram exportados 22,9 milhões de toneladas de açúcar, um aumento de 30% em relação ao mesmo período do ano anterior, sugerindo perspectivas de crescimento. O preço médio atingiu, no mercado dos EUA, o valor de US\$ 446.54/t, aproximadamente 29% mais elevado do que o mesmo período no ano de 2009 (Tabela 5).

Tabela 5: Exportações Brasileiras de açúcar.

ANOS	US\$ milhões F.O.B.	Ton. (Mil)	Preço Médio
1999	1.911	12.100	157,91
2000	1.199	6.502	184,41
2001	2.278	11.168	203,92
2002	2.090	13.344	156,65
2003	2.140	12.914	165,71
2004	2.640	15.764	167,49
2005	3.919	18.147	215,95
2006	6.167	18.870	326,81
2007	5.100	19.359	263,47
2008	5.539	19.359	280,87
2009	8.378	24.294	344,85
2010(*)	10.238	22.927	446,54
2009 – Jan - Out	5.568	17.337	321,16
2010 – Jan - Out	10.238	22.927	446,54

* Dados coletados até 8 de Novembro de 2010

Fonte: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA.

Tabela 6: Produção de açúcar no Brasil (toneladas).²⁷

2004/05	2005/06	2006/07	2007/08	2008/09
26.621.221	25.905.723	29.882.433	31.026.170	31.049.206

Tabela 7: Exportação de açúcar no Brasil (toneladas).²⁷

2004/05	2005/06	2006/07	2007/08	2008/09
16.585,7	17.598,8	19.596,8	18.608,2	20.794,9

No sentido do crescimento das exportações brasileiras de açúcar, Neves e Conejero *apud* Stten ²⁷ avaliam que o Brasil é o país mais competitivo na produção de açúcar, apresentando condições e capacidade de resposta rápida para suportar o crescimento da demanda mundial. Desta forma, cada vez mais o açúcar deixará de ser produzido em diversos países que passarão a aumentar as suas importações do açúcar brasileiro.

2.2 PRINCÍPIOS BÁSICOS DAS TÉCNICAS INSTRUMENTAIS

2.2.1 Análise Térmica

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada, tendo seu campo de atuação voltado ao estudo de: processos como catálises e corrosões, propriedades térmicas e mecânicas como expansão térmica e amolecimento, diagramas de fase e transformações ⁴².

Os instrumentos termoanalíticos permitem programas de aquecimento e resfriamento a uma razão fixa linear de mudança de temperatura ou modulação com frequência e amplitude constantes (temperatura modulada), a manutenção de um regime isotérmico, ou alguma sequência e combinação destes. ⁴³

Ocasionalmente o uso de mais de uma técnica termo-analíticas é aconselhável a fim de responder completamente e inequivocamente a um problema específico. Algumas das principais técnicas termo-analíticas estão resumidas na Figura 8.

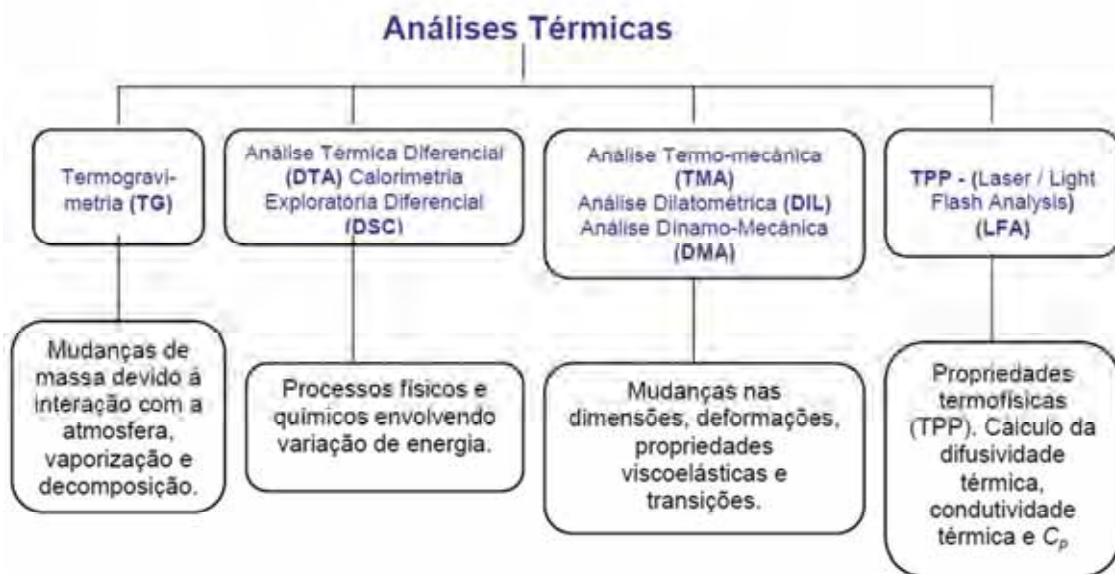


Figura 8: Algumas das principais técnicas termo-analíticas⁴².

Vários termos são empregados para designar as situações onde mais de uma técnica é utilizada. A situação típica, na qual uma nova amostra é usada para cada técnica e cada medição é feita em um único ambiente térmico, é referida como “paralela”, já a situação onde amostras individuais são usadas em uma atmosfera e ambiente térmico em comum é chamada de “concorrente”.

Condições experimentais de ensaios distintos, como por exemplo a preparação da amostra, provocam incertezas nas situações anteriores.

A alternativa restante é compartilhar não só a atmosfera e o ambiente térmico, mas também a amostra. Tal medida leva o nome de simultânea e tem tido grande aplicação, já que as possibilidades de utilizar várias técnicas termo-analíticas simultaneamente são praticamente infindáveis (Figura 9).

Dentre as técnicas expostas na Figura 8, destacam-se a Termogravimetria (TG), a Análise Térmica Diferencial (DTA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), amplamente difundidas. Uma breve explanação das mesmas é apresentada abaixo.

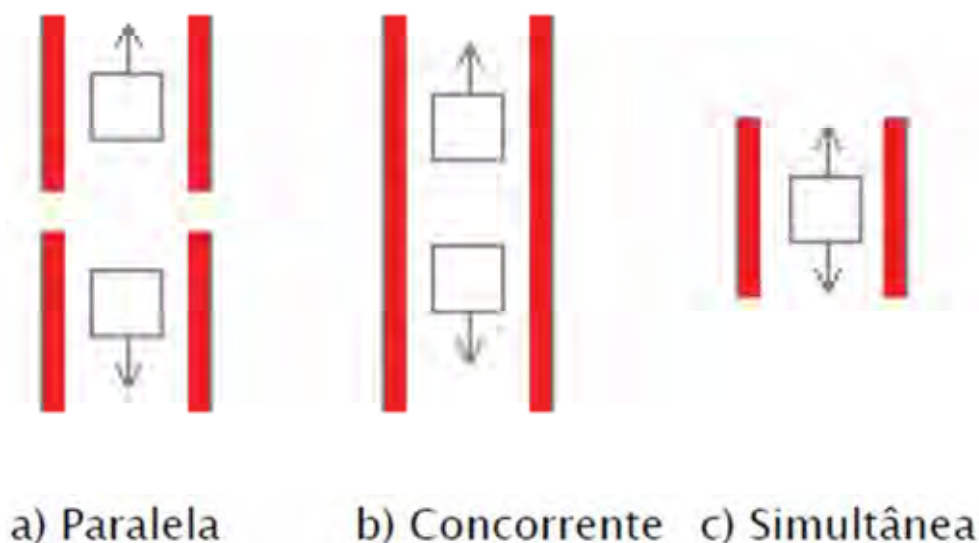


Figura 9: Tipos de combinações de métodos⁴².

2.2.1.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica da análise térmica na qual a variação de massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma razão controlada de aquecimento. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas começam a se decompor, adquire composição química fixa, definida e constante, podendo-se também acompanhar reações como desidratação, oxidação, combustão, etc.⁴⁴

O registro obtido é um gráfico que relaciona massa (eixo de ordenadas) em função do tempo e/ou temperatura (eixo das abcissas), denominado tecnicamente de curva TG.

A Termogravimetria Diferenciada (DTG) é a derivada primeira de uma eventual variação de massa da curva termogravimétrica. Os picos obtidos são chamados de curva

termogravimétrica derivada ou curva DTG e são proporcionais à perda de massa da amostra. A derivada deve ser colocada em ordenadas, com as perdas de massa voltadas para baixo e o tempo (t) ou temperatura (T) em abcissas, com os valores crescentes da esquerda para a direita.⁴⁵

Tipicamente curvas TG e sua derivada (DTG) são apresentadas como no Figura 10.

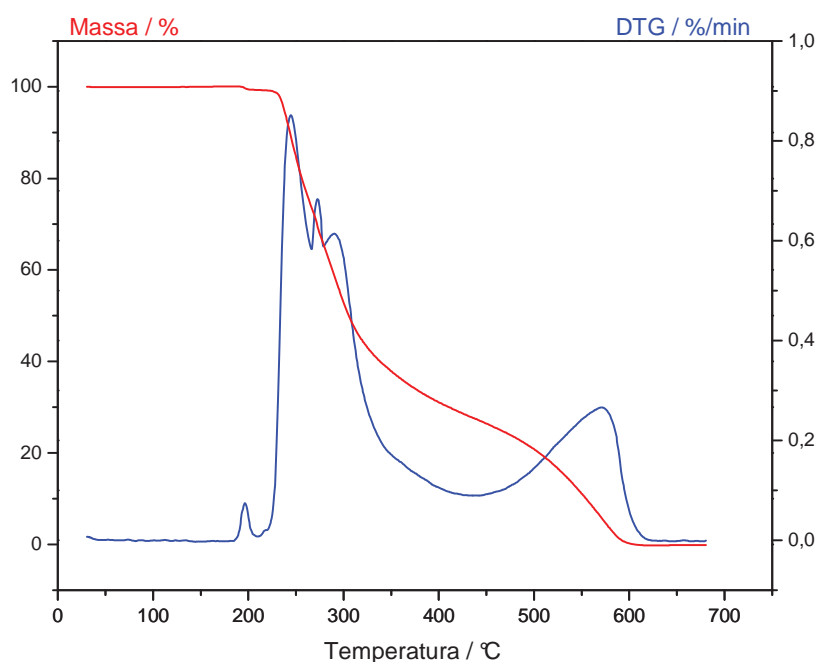


Figura 10: Curvas de TG (vermelho) e sua derivada, DTG (azul).

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás. A Figura 11 apresenta um desenho detalhado deste instrumento.

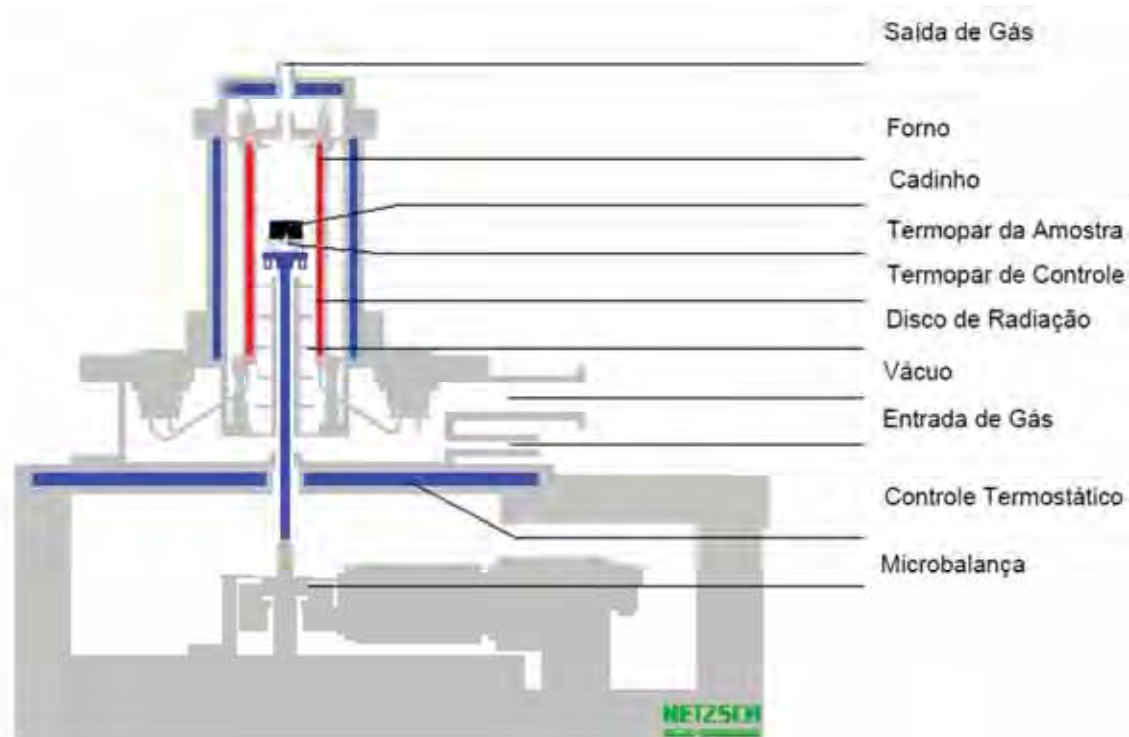


Figura 11: Desenho detalhado de um equipamento de termogravimetria⁴².

2.2.1.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)

É a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência termicamente inerte é medida em função da temperatura ou do tempo enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura⁴². Na análise Térmica Diferencial o que se acompanha é a variação na propriedade física temperatura da amostra, em relação a um material que não apresenta variação de absorção ou liberação de calor (termicamente inerte), a referência.⁴⁶

Esta técnica pode ser descrita tomando como base a análise de um programa de aquecimento. A figura 12 mostra o diagrama do compartimento de DTA no qual são colocados dois cadinhos (da amostra a ser analisada (A) e do material referência (R)), e

dois sensores de temperatura (um sensor em cada cadinho), em um sistema aquecido por apenas uma fonte de calor.

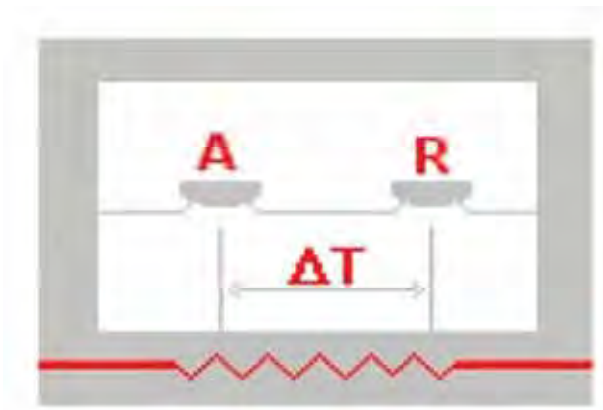


Figura 12: Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise DTA⁴².

A diferença de temperatura (T) é dada pela temperatura da amostra (T_a) menos a temperatura da referência (T_r)

$$T = T_a - T_r \quad (1)$$

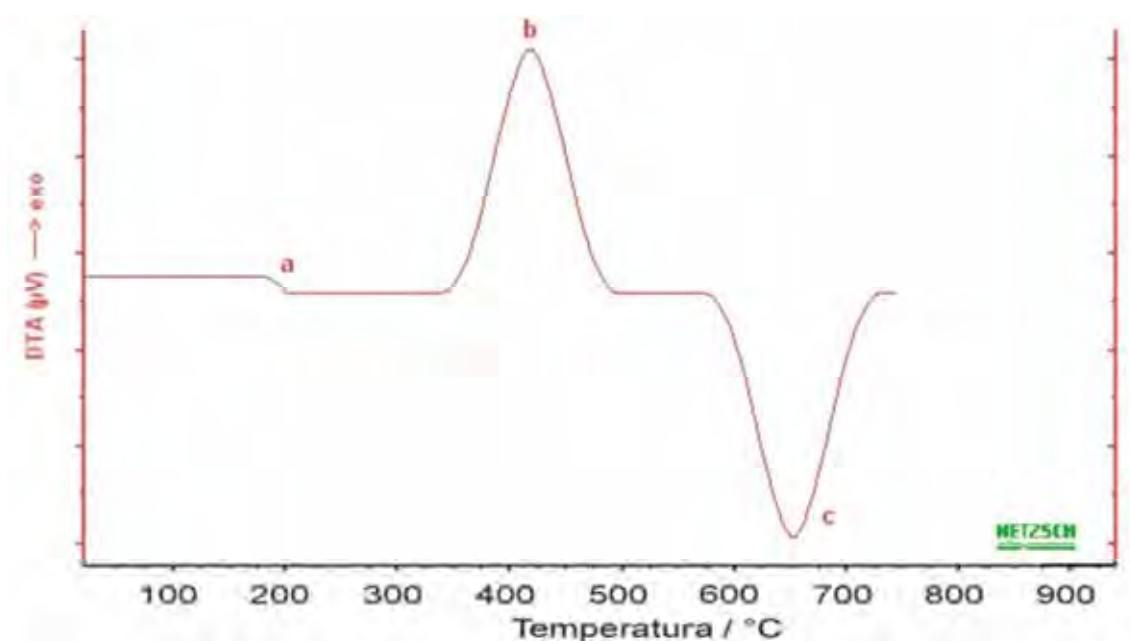
Mudanças na amostra tais como fusão, solidificação e cristalização são então registradas sob a forma de picos (como mostrado no Gráfico 3), sendo a variação na capacidade calorífica da amostra registrada como um deslocamento da linha base.⁴²

A curva DTA é então registrada tendo a temperatura ou o tempo na abscissa, e μV na ordenada. A diferença de temperatura é dada em μV devido ao uso de termopares em sua medição.⁴²

Caso não ocorra um fenômeno físico ou químico, observa-se uma reta paralela ao eixo do tempo. Um processo exotérmico é representado por um pico voltado para

cima, enquanto um processo endotérmico é representado por um pico voltado para baixo (Figura 13).⁴⁶

O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc. Este tipo de informação, bem como sua dependência em relação a uma atmosfera específica, fazem este método particularmente valioso na determinação de diagramas de fase.⁴²



(a) Variação da capacidade calorífica (b) Reação exotérmica e (c) Reação endotérmica.

Figura 13: Curva típica de uma análise térmica diferencial⁴².

2.2.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O DSC foi desenvolvido com o intuito de evitar as dificuldades encontradas no DTA ou compensá-las, criando um equipamento capaz de quantificar a energia envolvida nas reações⁴². Nesta técnica é acompanhada a variação de energia entre a amostra e a referência termicamente inerte, portanto mede-se a variação de entalpia que

ocorre entre a amostra e a referência (uma cápsula vazia) durante o processo de aquecimento/resfriamento.

Existem dois tipos de equipamentos que realizam a Calorimetria Diferencial de Varredura, o primeiro é denominado de DSC de compensação de energia e o segundo de DSC de fluxo de calor.

O DSC de compensação de energia apresenta um arranjo no qual a amostra e a referência são aquecidas individualmente, em compartimentos separados. Isso torna possível manter ambas em condições rigorosamente isotérmicas (Figura 14).

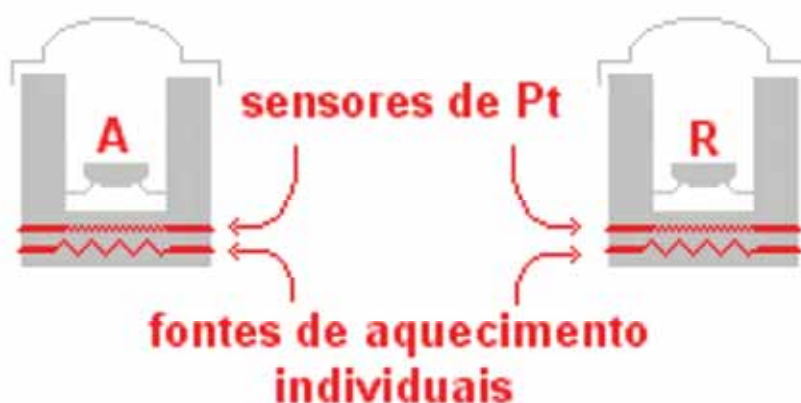


Figura 14: Diagrama esquemático dos compartimentos do DSC por compensação de energia ⁴².

Esta técnica mantém constante o calor fornecido. Porém, ao invés de medir a diferença de temperatura entre a amostra e a referência durante a reação, um sistema de controle aumenta imediatamente a energia fornecida para a amostra quando o processo é endotérmico, e aumenta a energia fornecida para a referência quando o processo é exotérmico, conservando assim a amostra e a referência com a mesma temperatura.

O DSC de fluxo de calor apresenta arranjo no qual a amostra e a referência, contidas em seus respectivos suportes de amostra, são colocadas sobre um disco de

metal. A troca de calor entre o forno e amostra ocorre preferencialmente pelo disco (Figura 15).⁴⁶

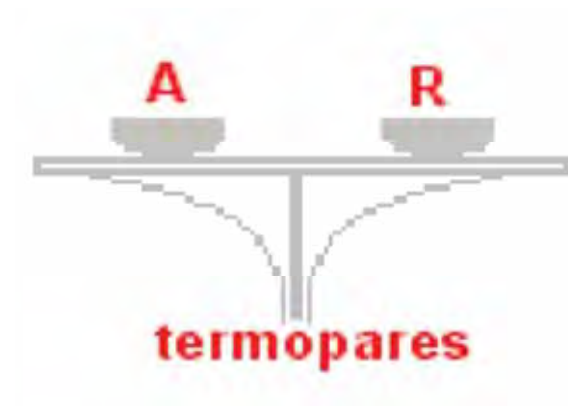


Figura 15: DSC por fluxo de calor⁴².

Ambos equipamentos são capazes de fornecer dados satisfatórios em processos envolvendo entalpia, com uma precisão de 1-2 %. Os equipamentos de compensação de calor são, geralmente, limitados a temperaturas até 725 °C, enquanto os de fluxo de calor podem operar até 1500 °C.⁴²

O DSC fornece informações essenciais sobre transições relacionadas aos processos físicos e químicos que ocorrem durante o aquecimento; e como permite determinações quantitativas, a área dos picos está relacionada com a energia envolvida no processo. A Figura 16 mostra a representação esquemática de uma curva de DSC.

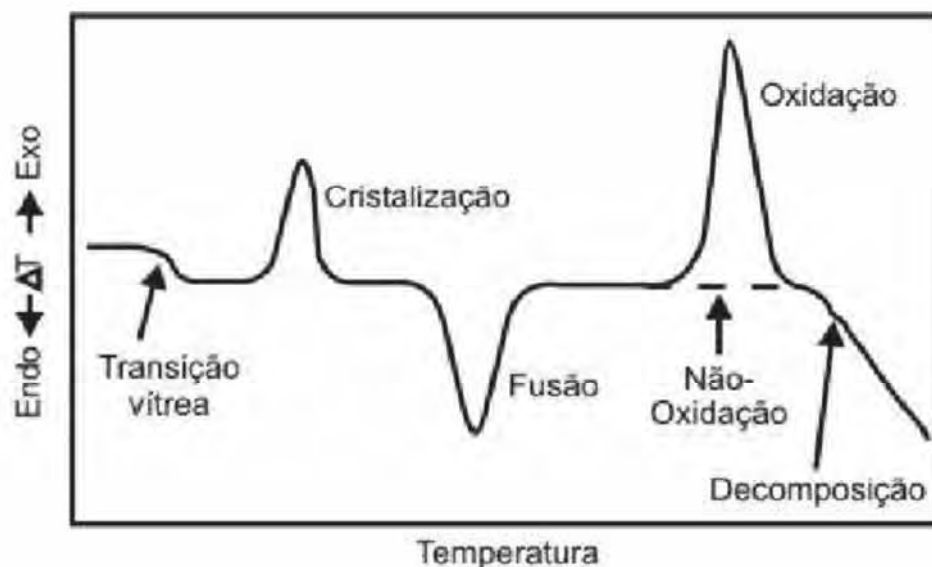


Figura 16: Apresentação de uma curva esquemática de DSC⁴².

O DSC modulado (TOPEN) fornece as mesmas informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas de DSC convencional, e também fornece dados termoquímicos única que não estão disponíveis a partir de DSC convencional. Os efeitos da inclinação da linha de base e curvatura são reduzidos, aumentando a sensibilidade do sistema. A sobreposição de eventos, tais como relaxamento moleculares e transições vítreas podem ser separados⁴⁷.

Ambos, TOPEN e DSC, medem a diferença de fluxo de calor de uma amostra e uma referência inerte. As células da amostra e referência são idênticas. No entanto, DSC modulado usa um perfil de aquecimento diferente. Considerando o DSC de fluxo de calor, medidas em função de uma taxa constante de mudança de temperatura, o DSC modulado sobrepõe uma modulação senoidal de temperatura nesta taxa. A variação sinusoidal da temperatura permite a mensuração dos efeitos da capacidade de calor em simultâneo com o efeito cinético⁴⁷.

A vantagem do método é a separação dos efeitos complexos sobrepostos. Como consequência da perturbação (taxa de aquecimento modulada), a temperatura da

amostra oscila de forma senoidal, resultando assim em um sinal de flutuação de fluxo de calor⁴⁸ (Figura 17).

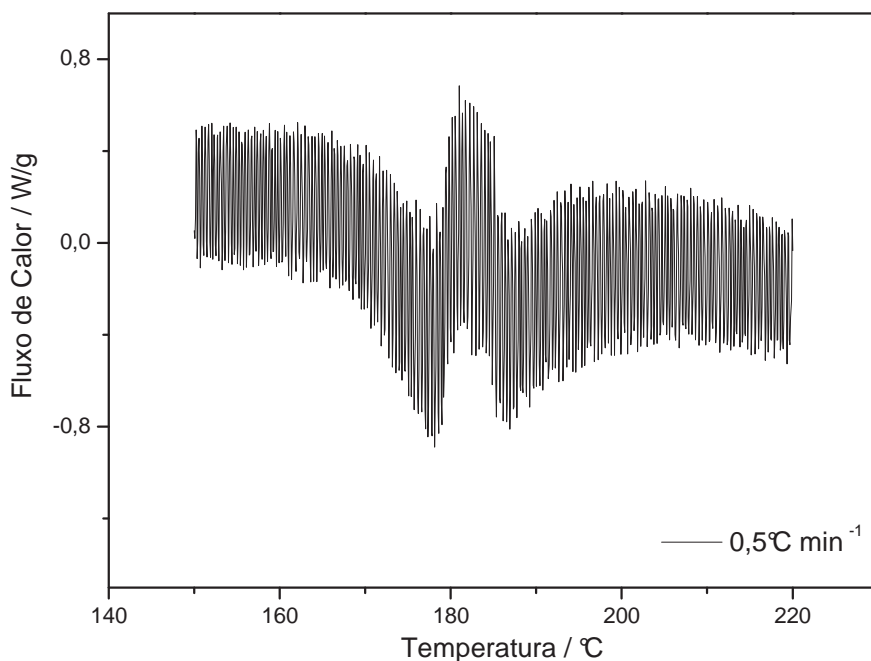


Figura 17: Medição em TOPEN de uma amostra de sacarose MR, atmosfera nitrogênio a uma taxa de aquecimento de 0,5 °C min⁻¹.

Existe normalmente um atraso entre a perturbação e a resposta. O TM-DSC matematicamente deconvoluta essa resposta por meio de análise de Fourier em dois tipos de sinais, um reversível e um não-reversível. Além disso, ele calcula um fluxo de calor (média de fluxo de calor total), que é análogo ao sinal de DSC com taxa de aquecimento linear⁴⁸.

Mudanças de calor específico são sempre visíveis na curva DSC reversível. Em contraste, os processos dependentes do tempo, como relaxamento, re-cristalização, decomposição, ou evaporação sempre são evidentes na curva de DSC não reversível. O fluxo de calor reversíveis é dependente da capacidade de calor e representa o componente termodinâmico. O fluxo de calor não reversível representa o componente

cinético.⁴⁸ Assim, quando uma reação se dá apenas num sentido, reagentes dando origem a produtos, a reação é irreversível. Uma reação química diz-se reversível quando pode ocorrer nos dois sentidos, isto é, os reagentes dão origem a produtos mas estes também podem reagir vindo a formar os reagentes iniciais.

Às reações reversíveis está associado um estado de equilíbrio químico, que depende das concentrações iniciais dos reagentes e das condições em que estas decorrem. Do ponto de vista macroscópico, quando se atinge o estado de equilíbrio não se registram transformações, o que significa que a concentração dos reagentes e dos produtos se mantém constante. No entanto, as reações estão acontecendo nos dois sentidos, mas em ritmo igual. O estado de equilíbrio químico que é atingido está relacionado com a constante de equilíbrio do sistema, e esta depende da temperatura.

2.2 1.4 Fatores que afetam as curvas termoanalíticas

As curvas termoanalíticas obtidas estão sujeitas a alguns fatores que podem alterar o perfil e o sentido dos eventos térmicos e assim colocar em dúvida o real valor dos dados obtidos, motivo pelo qual alguns cuidados devem ser tomados quanto à realização dos experimentos.

Parte dos fatores experimentais podem ser controlados pelo operador e, portanto, é extremamente importante que essas variáveis sejam fixadas para que os resultados seja reprodutíveis e/ou reproduzíveis. Tais fatores são: razão de aquecimento, massa da amostra, fluxo do gás de purga ou de arraste, compactação da amostra e atmosfera do forno. Outras variáveis, porém mais ligadas ao equipamento utilizado, sendo então consideradas instrumentais, nem sempre podem ser controladas pelo operador como: geometria do forno, configuração do suporte da amostra, condutividade térmica dos matérias do forno, etc.⁴³

Podem ser divididos em: fatores instrumentais e fatores ligados à atmosfera (Tabela 8)⁴⁵.

Tabela 8: Alguns dos fatores que podem afetar as curvas termoanalíticas

Fatores instrumentais	Fatores ligados à atmosfera
Razão de aqueciemnto	Quantidade da atmosfera
Atmosfera do forno	Dimensão das particulas da atmosfera
Geometria do cadinho	Calor de reação da amostra
Geometria do forno	Empacotamento da amostra
Composição do cadinho	Natureza da amostra
Sensibilidade da balança	Condutividade térmica

De forma geral, com relação aos parâmetros experimentais controláveis pelo operador, pode-se verificar que em um experimento termogravimétrico:⁴³

- (1) O uso de razões de aquecimento elevadas pode deslocar as perdas de massa para temperaturas maiores. Na verdade as temperaturas dos eventos não são alteradas, o que varia é a velocidade com que o equipamento consegue detectar a variação de massa. Se a velocidade de aquecimento é alta, o fenômeno começa a ocorrer na temperatura característica, porém, como o programador de temperatura continua aquecendo o forno, a variação de massa somente será detectada quando o termopar da amostra (sensor que acompanha a temperatura) já estiver acusando uma temperatura mais alta que aquela em que a perda de massa ocorreu.
- (2) Maiores massas de amostra também deslocam as etapas de decomposição para temperaturas mais elevadas. Quanto menor a quantidade de amostra, mais rapidamente ocorre a homogeneização de temperatura no material e a resposta ao detector ocorre numa temperatura aparentemente menor. Cada equipamento apresenta um limite próprio para o valor mínimo de massa que

pode ser utilizado, devido à sua sensibilidade, pois quando a massa é muito pequena os resultados são influenciados por ruídos.

- (3) Aumentando-se o fluxo do gás de purga ocorre um deslocamento dos eventos de decomposição para menores temperaturas. Isso pode ser explicado por uma maior velocidade na remoção dos produtos voláteis de decomposição.
- (4) Amostras mais compactas decompõe-se com maior dificuldade elevando as temperaturas das perdas de massa. O efeito pode ser explicado pela diminuição da superfície efetiva de contato térmico da amostra com a atmosfera ou pela dificuldade na difusão de produtos gasosos originados pela decomposição térmica para o ambiente.
- (5) A atmosfera do forno pode retardar as etapas de decomposição quando o gás de purga tem como componente, um ou mais gases, que sejam iguais aos produtos de decomposição da amostra. No caso de oxidação pode ocorrer ganho de massa, muito comum quando a amostra apresenta em sua composição um metal que possua mais de um estado de oxidação.

2.2.2 Espectro de absorção na região do Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho (espectroscopia IR) é um tipo de espectroscopia de absorção a qual usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra.

A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Tais

freqüências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico.

Se a molécula receber radiação eletromagnética com 'exatamente' a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida desde que sejam atendidos a determinadas condições. Nem todas as vibrações moleculares provocam absorção de energia no IV. Para que uma vibração ocorra com absorção de energia no IV o momento de dipolo da molécula deve se alterar quando a vibração se efetua.

Como o espectro de IV têm muitos picos de absorção, a possibilidade de dois compostos terem o mesmo espectro é praticamente inexistente. Por isso, o espectro de IV é a "impressão digital" da molécula. As absorções são registradas em números de onda (cm^{-1}).

A Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIV) é uma técnica de análise para colher o espectro infravermelho mais rapidamente. Em vez de se coletar os dados variando-se a freqüência da luz infravermelha monocromática, a luz IV (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através de um interferômetro. Depois de passar pela amostra o sinal medido é o interferograma. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal resulta-se em um espectro idêntico ao da espectroscopia IV convencional (dispersiva).

Os espectrofotômetros FTIV são mais baratos do que os convencionais porque é mais simples construir um interferômetro do que um monocromador. Em adição, a medida de um único espectro é bem mais rápida nessa técnica porque as informações de todas as freqüências são colhidas simultaneamente. Isso permite que se faça múltiplas leituras de uma mesma amostra e se tire a média delas, aumentando assim a

sensibilidade da análise. Devido às suas várias vantagens, virtualmente todos os espectrofotômetros de infravermelho modernos são de FTIR.

A espectroscopia no infravermelho trabalha quase que exclusivamente em ligações covalentes, e é de largo uso na Química, especialmente na Química Orgânica. Esta técnica é muito utilizada na caracterização dos constituintes de uma cadeia polimérica, pois permite determinar os tipos de ligação e grupos funcionais, além de elucidar a interação água-sacarose e a presença de impurezas ou produtos de degradação pré-selecionados.

2.2.3 Difractometria de raios X

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento.

Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida: cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios X.

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos.

A amostra em pó é adicionada em um capilar posicionado no centro da câmara sobre o qual é focalizado um fino feixe de raios X. Cones de difração de raios X são então gerados a partir da amostra, sendo que parcela destes sensibiliza um filme fotográfico posicionado na parede interna da câmara, possibilitando a coleta de raios X desde praticamente 0° até 180° em termos de 2Θ .

Esta técnica, introduzida na segunda metade da década de 1910, foi bastante empregada até os anos 80. Sua utilização hoje é bastante restrita, estando limitada a situações em que é crítica a disponibilidade de amostras ($<100\text{mg}$) e estudos de monocristais, auxiliando no esclarecimento da presença de água no sistema sacarose - água.

2.3 FUSÃO

O estado de agregação em que uma substância pura se apresenta depende das condições de pressão e de temperatura a que está submetida. Por exemplo, sob pressão normal (1 atm), a água está no estado sólido (gelo) em temperaturas inferiores a 0°C , no estado líquido entre 0°C e 100°C e no estado gasoso em temperaturas superiores a 100°C .

Em vista do exposto, concluímos que há vários pares de valores de pressão e temperatura em que a substância está no estado sólido, outros pares que correspondem ao estado líquido e outros ainda correspondendo ao estado gasoso.

Assim, se considerarmos um sistema cartesiano, representado a pressão p em ordenadas e a temperatura T em abscissa, o plano definido pelos dois eixos ficará dividido em três regiões correspondentes aos três estados de agregação (Figura 18)⁴⁹

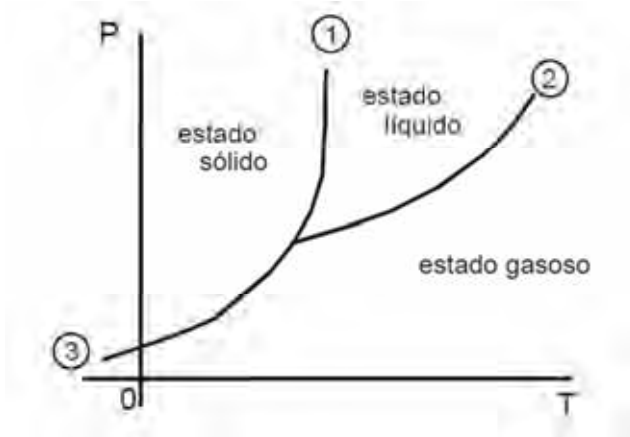


Figura 18: Diagrama de fase.

As três regiões do diagrama (estados sólido, líquido e gasoso) da Figura 18 são limitadas por três curvas:

- 1 - curva de fusão: entre as regiões dos estados sólido e líquido;
- 2 - curva de vaporização: entre as regiões dos estados líquido e gasoso;
- 3 - curva de sublimação: entre as regiões dos estados sólido e gasoso.

A fusão é uma transição de fase de primeira ordem da fase sólida cristalina para fase líquida, com nenhuma mudança na composição química.¹³ O ponto de fusão indica o valor de temperatura a que uma substância passa do estado sólido para o estado líquido. Se mantivermos a pressão constante e variarmos a temperatura, ao ser atingida a temperatura de mudança de estado, durante o processo de transição a temperatura permanecerá constante, havendo coexistência dos dois estados entre os quais está ocorrendo a mudança⁴⁹. Isto porque durante as mudanças de estado de uma substância, a energia fornecida é usada para romper as ligações intermoleculares e não para aumentar o grau de agitação das partículas que a constituem. Como a temperatura é uma medida da energia cinética das partículas, enquanto se dão estas transformações físicas, mantém-se constante.⁵⁰

Teoricamente, se uma substância da qual se quer determinar o ponto de fusão for uma substância pura, durante estas mudanças de estado não se observa variação de temperatura - os patamares no gráfico - podendo na prática ser admissível a variação máxima de 1° C; no entanto, se a amostra for impura, esse intervalo será de certeza de maior amplitude e função do número de componentes, das suas propriedades, bem como das suas proporções na composição da amostra⁵⁰.

Um pico atribuído a uma fusão praticamente não demonstra deslocamento com relação à sua temperatura em uma curva DSC, quando se modifica a razão de aquecimento ou a massa da amostra, desde que sejam fixados todos os outros parâmetros que possam interferir no aspecto da curva⁴³. Nota-se apenas, com o aumento da razão de aquecimento ou da massa da amostra, um aumento proporcional na área do pico. Tal característica é esperada uma vez que o fluxo de calor pode ser descrito e, função, dentre outras variáveis, da razão de aquecimento, β , e da massa da amostra, m , de acordo com a Equação 1.

$$\frac{dq}{dt} = mCp\beta + f(T, t)$$

Onde o fluxo de calor, dq/dt é composto de duas partes na qual a primeira está relacionada à massa, m , à capacidade calorífica da amostra à pressão constante, Cp e razão de aquecimento, β . A segunda contribuição ao fluxo de calor, $f(T,t)$ é proveniente do processo cinético que pode ocorrer durante o aquecimento.

A T_{onset} é a temperatura de início do evento e T_{pico} é a temperatura máxima de evento. O emprego da T_{onset} permite a determinação do ponto de fusão da sacarose com melhor exatidão, pelo fato de que para seu deslocamento há uma minimização dos efeitos das características físicas da amostra (massa, granulometria, empacotamento, grau de cristalinidade, capacidade calorífica, etc.) sobre os aspectos da curva DSC (posição do pico)⁵¹.

Assim, fusão termodinâmica ocorre em uma única temperatura (muitas vezes relatados como $T_{m \text{ onset}}$), independente da razão de aquecimento, onde as fases sólido cristalino e líquido correspondente estão em equilíbrio termodinâmico (mesma energia de Gibbs, $\Delta G = 0$) a pressão constante (Figura 19). Assim, o valor de ΔH na fusão termodinâmica também é independente do tempo (ou seja, independente da taxa de aquecimento). No entanto, as propriedades do material e métodos de medição podem afetar os parâmetros de fusão obtidos experimentalmente. No caso de moléculas puras e relativamente pequenas, a fusão termodinâmica geralmente ocorre em uma estreita faixa de temperatura. No entanto, no caso de moléculas maiores (por exemplo, polímeros), a fusão termodinâmica ocorre em uma ampla faixa de temperatura devido a uma série de fatores, incluindo a distribuição de peso molecular, pureza de cristal, tipo, tamanho e perfeição cristalina durante o aquecimento.¹³

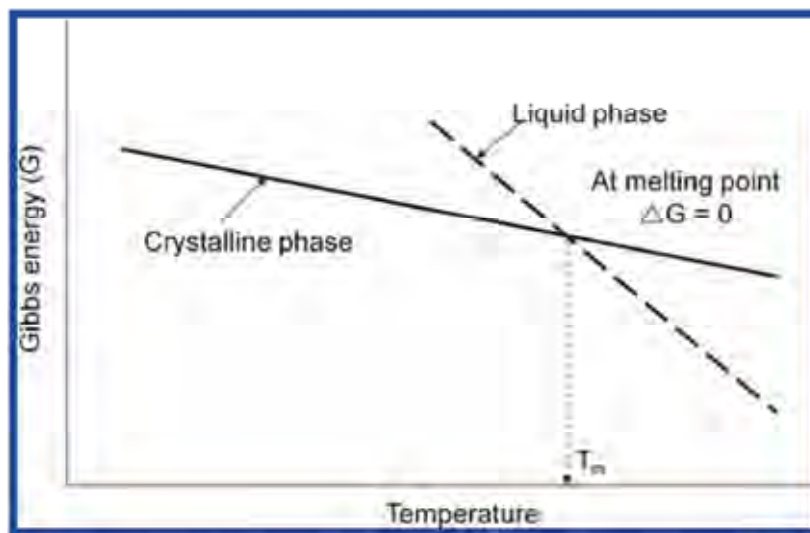


Figura 19: Ilustração esquemática da energia de Gibbs em função da temperatura, a uma pressão constante, para um sistema de um componente. A fusão termodinâmica (T_m) ocorre na intersecção das fases cristalinas e líquido, onde as fases estão em equilíbrio, tendo a mesma energia de Gibbs, $\Delta G = 0$.¹³

CAPÍTULO III

OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

No presente trabalho pretendeu-se abordar os aspectos gerais da presença da água e produtos de degradação da sacarose de cana-de-açúcar, estudando materiais de referência (material de referência de consenso - MR), comercial e pré-formulado (purificado) por meio de técnicas termoanalíticas. Foram abordadas, também, impurezas relacionadas aos açúcares redutores e sua relação com a variabilidade do ponto de fusão.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Recristalizar o açúcar comercial sem a presença de água estequiométrica no interior da estrutura cristalina.
- Caracterizar as amostras de açúcar (MR, comercial e purificada) por métodos termoanalíticos, TG-DTG, DTA e DSC.
- Caracterizar por espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FTIR) das amostras de açúcar (MR, comercial e purificada) para investigar a interação entre as moléculas de sacarose do cristal.
- Caracterizar por difratometria de raios X, método do pó, das amostras de açúcar (MR, comercial e purificada) com a finalidade de investigar a modificação ou não da estrutura das amostras durante o aquecimento.
- Determinar teor de umidade e cinzas pelo método de Mufla Convencional.
- Determinar cinzas condutivimétricas.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Procedência das amostras

Foram analisadas três amostras de açúcar cristal, sendo uma amostra de material de referência de consenso (açúcar MR, cedido pelo Centro de Tecnologia Copersucar), uma amostra comercial (obtida da Marca Itaquerê) e uma amostra purificada em laboratório a partir do açúcar comercial.

A cristalização repetida significa menos impurezas. O processo de cristalização da sacarose na indústria é exatamente o de purificação dela. Assim, conforme a Figura 20, a purificação laboratorial foi realizada através de:

- a) Supersaturação do açúcar comercial em água destilada (27,6 g de água);
- b) Mistura da água supersaturada com etanol comercial (172,4 g de etanol);
- c) Decantação de impurezas em etanol (que a partir da mistura tornou-se 80%) durante 5 horas com resfriamento a 3°C (primeiramente formam-se aglomerados de impurezas com aparência de algodões na solução e depois estes decantam);
- d) Separação do sobrenadante e refrigeração a 3°C do mesmo por 24 horas; e
- e) Descarte do etanol e obtenção dos cristais purificados do açúcar.

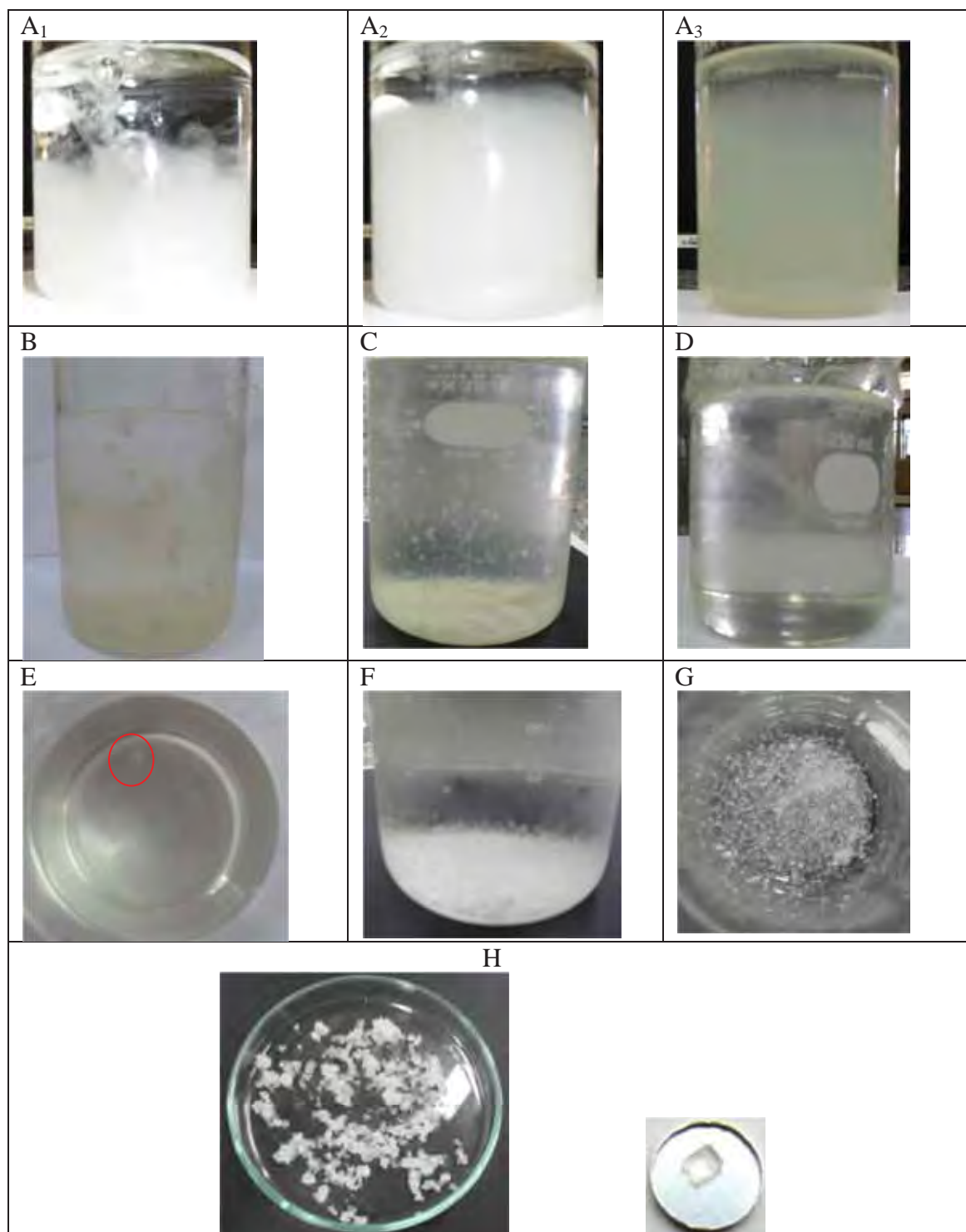


Figura 20: Etapas da purificação da sacarose comercial. Mistura da água destilada saturada com açúcar comercial e etanol (A₁₋₃); Formação de aglomerados de impurezas (B); Decantação das impurezas (C); Separação do sobrenadante (D); Início da formação de cristais – nucleação (E); Formação de cristais de açúcar (F); Retirada do etanol (G); e Separação dos cristais de açúcar purificado (H).

Os cristais obtidos da recristalização em etanol 70% (151,2 g de etanol comercial com 48,8g de água destilada) apresentaram etanol e/ou água estequiométrica em sua estrutura quando submetidos à análise em DSC (Figura 21), enquanto que os cristais obtidos em etanol 80% não apresentaram água estequiométrica (Figura 22). Devido a isto, os dados aqui relatados referem-se ao cristal purificado no etanol 80% (172,4 g de etanol comercial com 27,6 g de água destilada).

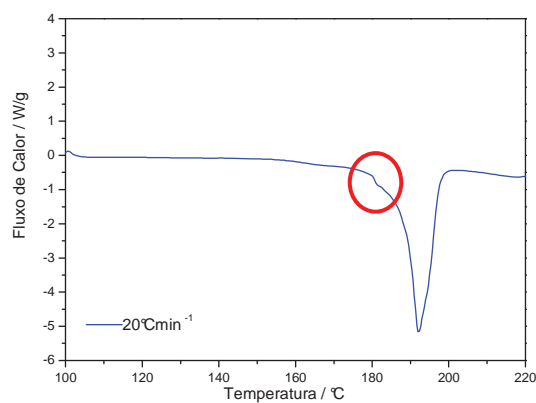
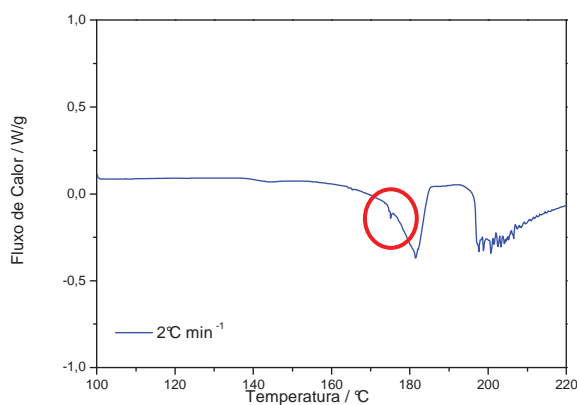
A**B**

Figura 21: Curva DSC sacarose purificada em etanol 70%, atmosfera de nitrogênio. Razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (A) e razão de aquecimento de $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (B).

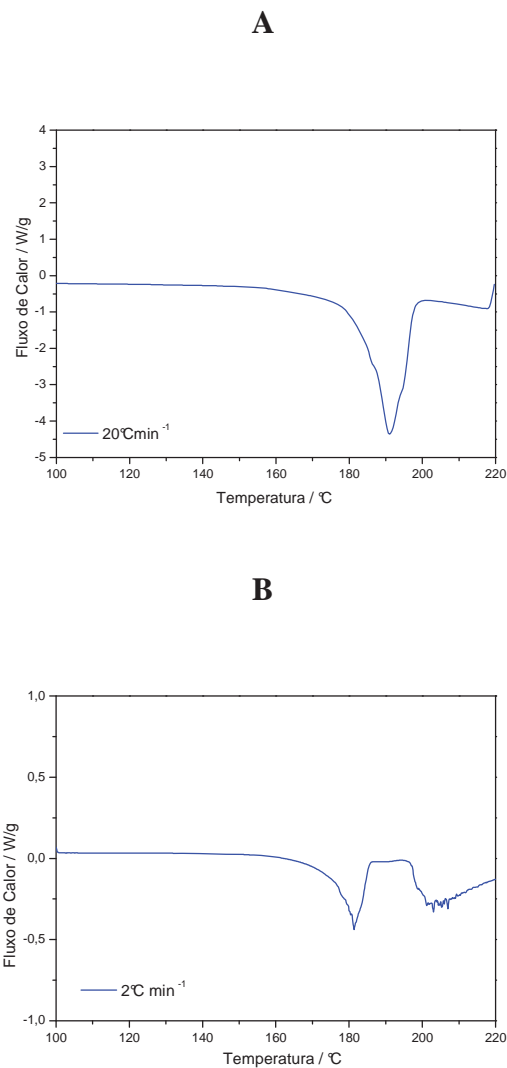


Figura 22: Curva DSC sacarose purificada em etanol 80%, atmosfera de nitrogênio. (A) Razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e (B) Razão de aquecimento de $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

4.2. Teor de Umidade e Cinzas

O ensaio de *resíduo mineral fixo*, ou *teor de cinzas*, como também é conhecido, verifica o teor de impurezas (terra, areia, etc) existentes na composição do produto. O ensaio de teor de umidade verifica a quantidade de água presente no produto⁵².

4.2.1 Teor de umidade e Cinzas empregando Mufla Convencional

Para a determinação de umidade, foram utilizados três cadinhos de porcelana, triplicata, para cada amostra, devidamente calcinados em mufla convencional a 1000°C durante 1 hora.

Aproximadamente 0,5 g das amostras analisadas neste trabalho foram pesadas e colocadas em mufla e aquecidos até 105° C, com razão de aquecimento de 5°C min⁻¹, e mantidos em isoterma durante 1 hora. Após resfriamento, os cadinhos foram novamente pesados e o procedimento foi repetido até massa constante, conforme norma ASTM E-1756⁵³. Na determinação de cinzas, as amostras secas, foram colocadas em mufla a 600°C, com razão de aquecimento de 20°C min⁻¹ durante 3 horas, conforme norma ASTM E-1755 (Tabela 9).⁵⁴

Tabela 9: Resultado de umidade e de cinzas obtido em Mufla Convencional para as diferentes amostras de sacarose.

Amostra	Umidade (g)	Umidade (%)	Cinzas (g)	Cinzas (%)
Sacarose MR	0,0007	0,0014	n.d.	-----
Sacarose MR	0,0001	0,0002	n.d	-----
Sacarose MR	0,0004	0,0008	n.d	-----
Sacarose Comercial	0,0007	0,0014	n.d	-----
Sacarose Comercial	0,0009	n.d	n.d	-----
Sacarose Comercial	0,0012	0,0024	n.d	-----
Sacarose Purificada	0,001	0,0020	n.d	-----
Sacarose Purificada	0,0006	0,0011	n.d	-----
Sacarose Purificada	0,0006	0,0012	n.d	-----

Tabela 10: Parâmetros estatísticos (média \bar{x} e desvio padrão S^2) para umidade e cinzas calculados a partir dos dados da Tabela 9.

	\bar{x}	\bar{x}	S^2	S^2	\bar{x}	\bar{x}	S^2	S^2
Amostra	Umidade	Umidade	Umidade	Umidade	Cinzas	Cinzas	Cinzas	Cinzas
	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
Sacarose MR	0,0004	0,0008	0,0003	0,0006	-----	-----	-----	-----
Sacarose Comercial	0,0009	0,0018	0,0002	0,0005	-----	-----	-----	-----
Sacarose Purificada	0,0007	0,0014	0,0002	0,0004	-----	-----	-----	-----

A partir da análise dos resultados (Tabela 10) pode-se observar que a amostra de sacarose MR apresenta o menor teor de umidade, sendo este em torno de 0,0008 %, enquanto que a sacarose comercial apresenta o maior teor de umidade, 0,0018%. Porém nota-se que os valores são baixos, o que infere que as amostras não possuem água em sua formação. Quanto à presença de cinzas, pode-se notar que todas as variedades estudadas apresentam teor de cinzas tão baixo que não foi possível a detecção pelo equipamento (Tabela 10).

4.2.1 Teor de Cinzas empregando Condutivímetro

O sistema de medição de condutividade é constituído de um condutivímetro (conversor de resistividade), célula de condutividade e sensor de temperatura acoplado. Adotou-se um condutivímetro de leitura digital, *Digimed – DM32*, em $\mu\text{S cm}^{-1}$, com célula de condutividade de fluxo contínuo ou de imersão, com constante de aproximadamente 1 cm^{-1} .

Obtiveram-se resultados a partir da metodologia estudada no *Standard Methods 2510 B*⁵⁵. Nesse processo utilizou-se soluções padrão (*Digimed – 1418 $\mu\text{S.cm}^{-1}$* e *Marconi – 146 $\mu\text{S cm}^{-1}$*) fornecidas pelo fabricante, as quais foram utilizados na calibração do equipamento.

O sistema de medida utilizado corrige automaticamente a temperatura, devido a um compensador de temperatura acoplado ao eletrodo de condutividade. Os experimentos foram conduzidos á temperatura próxima de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, visto que, nesse

processo de correção da temperatura quanto maior o afastamento da temperatura de referência (20°C), maior incerteza em aplicar a correção de temperatura. Em grande parte das medidas de condutividade foi utilizado uma compensação de 0,2 °C do aparelho.

Foram preparadas soluções para a medição pelo método 28g (28g de açúcar para 100g de solução – completar com água deionizada) para cada amostra. Para chegar ao valor de cinzas a partir da condutividade, pode-se utilizar a seguinte fórmula⁵⁶:

$$C_{28} = C1 - (0,35 \times C2) \text{ e Cinzas condutimétricas (\%)} = 6 \times 10^{-4} \times C_{28}$$

$$Cz (\% \text{ m/m}) = 0,0006 \times (C1 - (0,35 \times C2)) \times K$$

Onde:

Cz = Cinzas condutimétricas (% m/m);

C1 = leitura de condutividade da solução açucarada a 20°C ± 0,2 °C (μScm⁻¹)

C2 = Leitura de condutividade da água deionizada a 20°C ± 0,2 °C (μScm⁻¹)

K = Constante da célula de condutividade (cm⁻¹) – obtido na calibração

Os valores de cinzas e condutividade são apresentados na Tabela 11, em triplicatas para cada solução.

Tabela 11: Resultado de teor de cinzas obtido em Condutímetro para as diferentes amostras de sacarose.

Amostra	Condutividade	Cinzas
	μScm ⁻¹	(%cZ)
Sacarose MR	3,9940	0,002
Sacarose MR	3,9750	0,002
Sacarose MR	3,8370	0,002
Sacarose Comercial	58,0800	0,035
Sacarose Comercial	57,7300	0,034
Sacarose Comercial	57,9200	0,035
Sacarose Purificada	5,0430	0,003
Sacarose Purificada	4,9600	0,003
Sacarose Purificada	4,7950	0,003
Água deionizada	1,0500	n.d.
Água deionizada	1,0470	n.d.
Água deionizada	1,0550	n.d.

Tabela 12: Parâmetros estatísticos (média \bar{x}) para cinzas calculados a partir dos dados da Tabela 11.

Amostra	\bar{x}	\bar{x}	s	s
	Condutividade (μScm^{-1})	Cinzas (%cZ)	Condutividade (μScm^{-1})	Cinzas (%cZ)
Sacarose MR	3,935	0,002	0,08568742	0
Sacarose Comercial	57,910	0,034	0,17521415	0,0006
Sacarose Purificada	4,932	0,003	0,12623919	5E-19
Água deionizada	1,050	-----	0,00404145	-----

Os resultados obtidos por cinzas condutimétricas foram extraídos diretamente do equipamento que realizou a conversão automática. Observa-se a existência de cinzas iônicas em todas as amostras, no entanto todos os valores são muito pequenos. A sacarose comercial foi a que apresentou maior quantidade de íons, seguida pela sacarose purificada e posteriormente a sacarose MR (Tabela 12). Estes dados foram importantes para validar o método de purificação utilizado, pois a quantidade de cinzas condutimétricas da sacarose purificada ficou próxima a da sacarose MR.

4.3 Condições experimentais utilizadas para o uso de Análise Termogravimétrica (TG/DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise térmica dos componentes estudados foi realizada em um aparelho SDT 2960-simultâneo TG-DTA, da *TA Instruments*, o qual é equipado com uma termobalança horizontal capaz de operar simultaneamente nos modos TG/DTA ou TG/DSC, acoplado a um forno que pode ser programado desde a temperatura ambiente até 1500°C. Capacidade de peso de 200mg (350 mg incluindo os cadinhos), sensibilidade ΔT (DTA) de 0,001°C.

Para a obtenção das curvas de DSC, foi usado o DSC modelo DSC1 Star^e Sistem, da METTLER TOLEDO, que é um equipamento com calorímetro capaz de operar entre -150°C até 600°C.

A medição da vazão dos gases de purga foi realizada por fluxometro de gás da marca TA Instruments.

Todos os instrumentos foram disponibilizados pelo Laboratório de Cromatografia e Resíduos Sólidos / Análise Térmicas (GRESKO/AT) do Departamento de Química Analítica, Instituto de Química - UNESP, e antes da utilização procedeu-se a calibração com os protocolos operacionais padrão (POP) disponibilizados no acervo do programa da qualidade do laboratório de análise térmica.

Na obtenção das curvas TG/DTA simultâneas foram empregadas massa das amostras em torno de 7 mg. As curvas foram obtidas com cadinho de α -alumina e cadinho de referência de α -alumina, todos sem tampa. Foram utilizadas atmosferas de ar sintético e de nitrogênio, com vazão do gás de arraste igual a 100 mL min⁻¹ e o intervalo de temperatura de 30 a 700 °C, com razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, 10 min⁻¹ e 0,5°C min⁻¹.

Nas análises de DSC foram utilizadas massas de amostra de açúcar em torno de 3mg. Todas as curvas foram obtidas com cadinho de alumínio aberto previamente tarado e cadinho de alumínio vazio (perfurado $\Phi = 1\text{mm}$) como referência. Foi utilizada atmosfera de ar sintético, com vazão igual a 50 mL min⁻¹ e o intervalo de temperatura de 25 a 220 °C com razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, 10°C min⁻¹, 5°C min⁻¹, 2°C min⁻¹, 1°C min⁻¹, e 0,5°C min⁻¹ para a avaliação do comportamento térmico. Foi utilizado também avaliação pelo método TM- DSC (sistema modulado) com razão de aquecimento de 2°C/ min, 1°C/ min, e 0,5°C/ min.

4.3.1 Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

4.3.1.1 Em função da razão de aquecimento

Conforme observado na Figura 23, com o aumento da razão de aquecimento, neste caso de 10 para $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ocorreu um pico endotérmico na curva DTA da sacarose MR praticamente a 195°C , ou seja, quase não se deslocam para temperaturas superiores. No entanto, na razão $0,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ este pico ocorre em 174°C (Figura 23). Os picos endotérmicos da razão de aquecimento $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e 10 min^{-1} são característicos da fusão da sacarose, no entanto o pico na razão $0,5 \text{ min}^{-1}$ não é indicativo de fusão e sim de possível degradação da sacarose como serão comprovados mais a frente pelas curvas DSC. Este comportamento é observado para todas as amostras de sacarose.

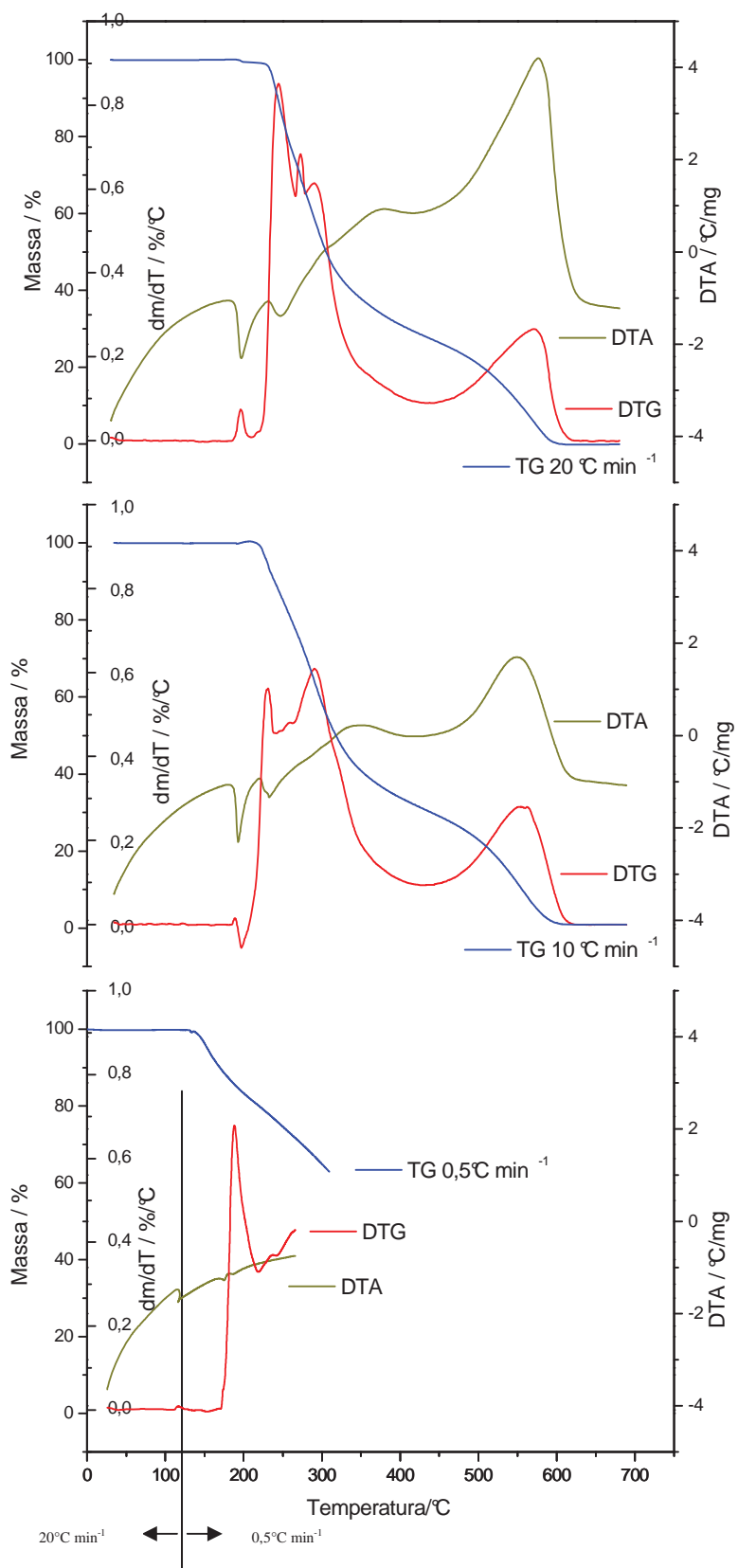


Figura 23: Curvas TG/DTG e DTA da sacarose MR em atmosfera ar sintético, razão de aquecimento 20 °C min⁻¹, 10 min⁻¹ e 0,5 °C min⁻¹.

Como a degradação da sacarose é um processo cinético, ele é dependente da razão de aquecimento e do tempo de exposição da amostra ao calor. Com isso a sacarose é mais estável quando aquecida em razão mais elevada. Assim as curvas termoanalíticas terão um perfil para cada razão de aquecimento, pois dependem da composição dos produtos formados e de suas temperaturas de decomposição. Este comportamento é observado para todas as amostras de sacarose.

4.3.1.2 Em função da amostra

Como as curvas termoanalíticas são dependentes da razão de aquecimento, fixou-se a razão $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ como padrão para poder comparar as amostras de sacarose. Observa-se pelas curvas TG/DTG, que as sacaroses são anidras, pois não apresentam nenhuma evidência de perda de massa entre a temperatura inicial e a temperatura anterior a fusão.

Em atmosfera de nitrogênio (Figura 24), as sacaroses apresentaram três processos de perda de massa (observado pela curva DTG); inicialmente, ocorreu uma pequena variação com redução de cerca de 0,2% em massa, devido à perda de umidade superficial ou de produtos voláteis presentes na amostra ou originados da degradação da sacarose. Em seguida, as outras duas perdas de massa são devido à decomposição da sacarose, com teor de resíduos de 18% em 700°C , constituindo-se de produtos carbonáceos.

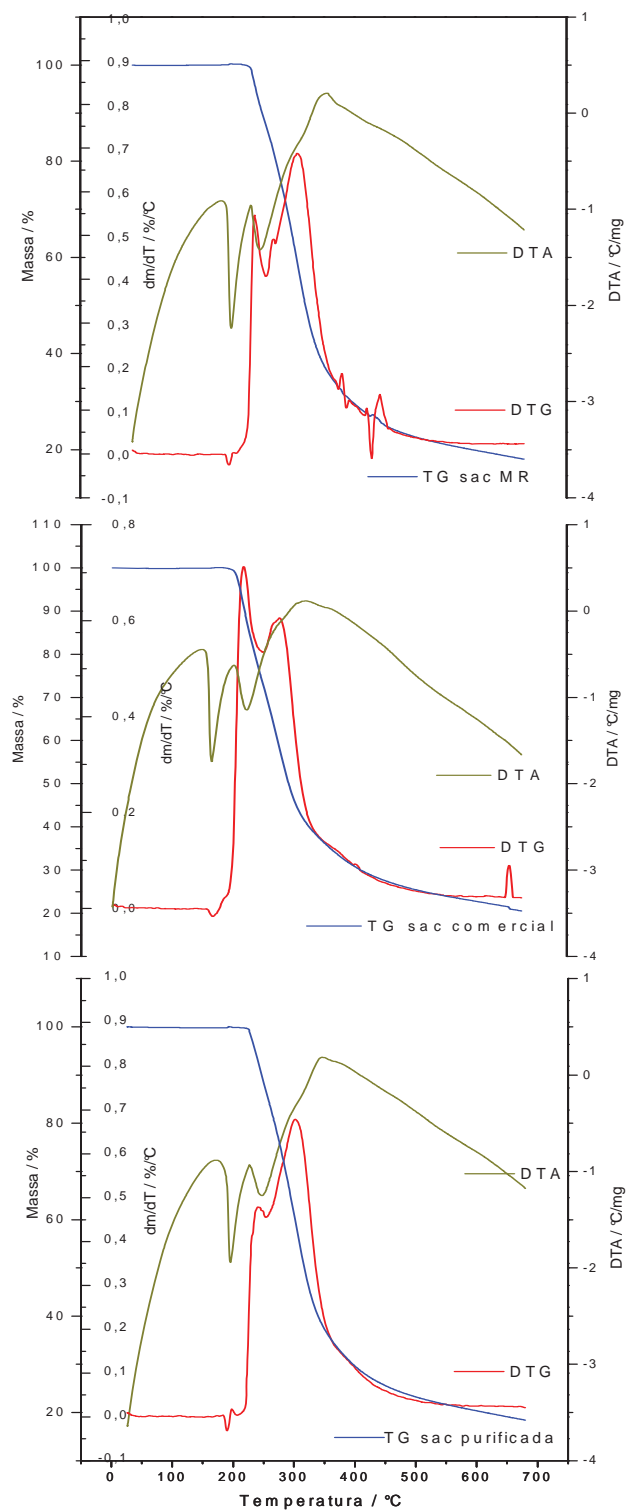


Figura 24: Curvas TG/DTG-DTA em atmosfera nitrogênio, razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para sacarose MR, sacarose comercial, e sacarose purificada.

Em atmosfera de ar sintético (Figura 25), ocorreu mudança no processo de degradação das sacaroses. Na curva DTG nota-se a presença de quatro etapas de perda de massa para sacarose.

A primeira etapa de perda ocorreu juntamente com a fusão, e a variação de massa para esta etapa foi de 0,1%, sendo que o menor e o maior valor da primeira etapa foram observados para as variedades sacarose MR e sacarose Comercial, respectivamente.

A segunda e terceira etapa de perda de massa ocorre devido à decomposição térmica da sacarose. Já a quarta etapa de perda de massa é atribuída à oxidação das amostras, verificando, portanto, a ausência de detecção de massa residual (cinzas) para todas as amostras.

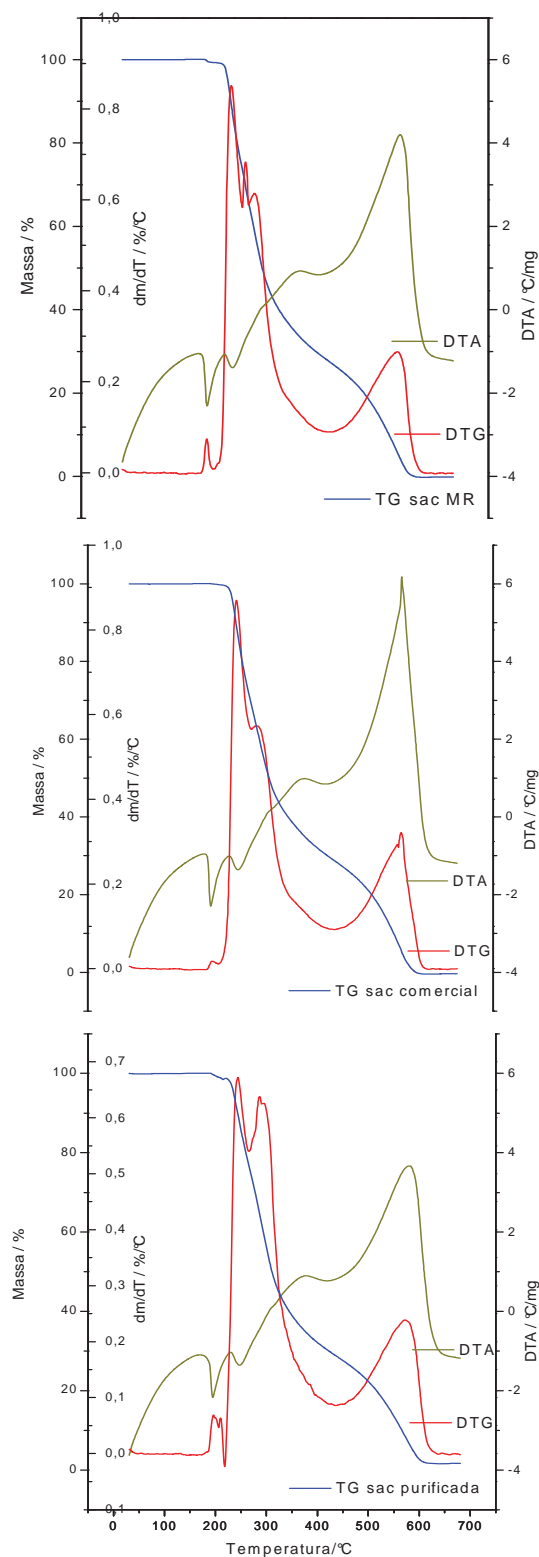


Figura 25: Curvas TG/DTG/DTA em atmosfera ar sintético, razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para sacarose MR (A), sacarose comercial (B) e sacarose purificada (C).

Para todas as amostras em atmosfera de nitrogênio observa-se, junto à fusão da sacarose, um pico endotérmico seguido de um pico exotérmico pouco pronunciado. Estes picos são acompanhados por alteração de massa (perda e ganho de massa, respectivamente), indicando que ocorreu dois eventos térmicos, ao primeiro é atribuído à perda de possível água ocluída ou mais provável à volatilização de algum produto de degradação térmica da sacarose, isto é, a decomposição térmica (reação endotérmica) e ao segundo é atribuído reações de oxidação da matéria orgânica (reação exotérmica). Na curva TG-DTA da sacarose MR com razão de aquecimento $0,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ atmosfera nitrogênio estes picos situam-se entre $175\text{-}180^{\circ}\text{C}$, como mostra a Figura 26. Nesta situação vê-se o pico de degradação da sacarose e oxidação de produtos originados.

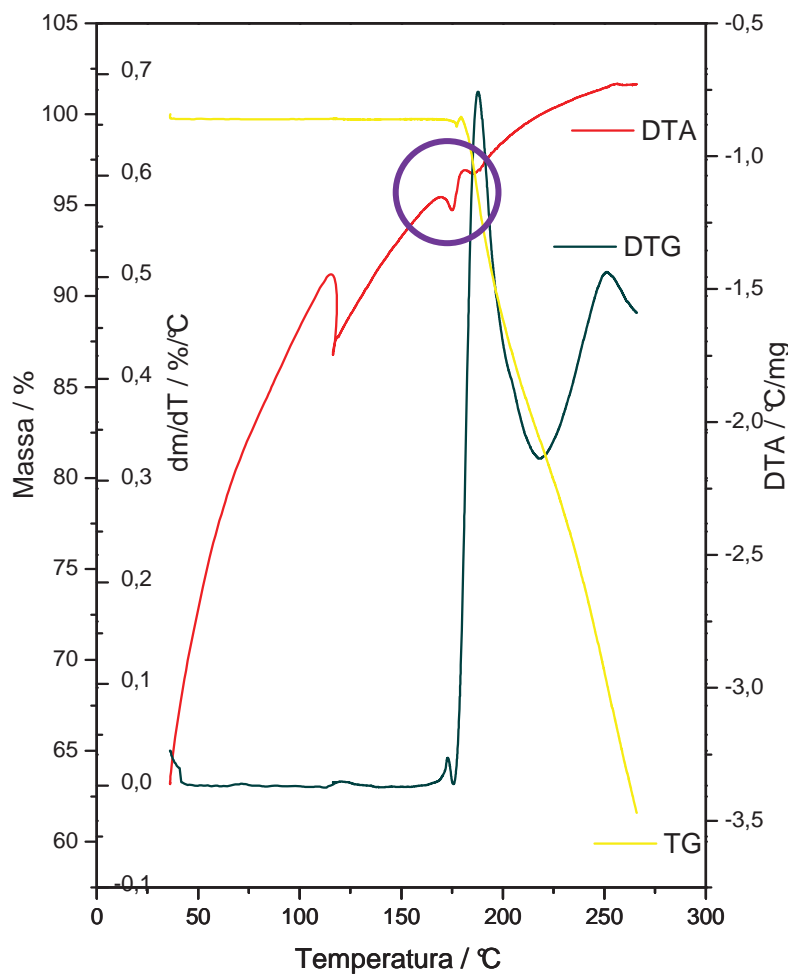


Figura 26: Curvas TG/DTG e DTA da sacarose MR em atmosfera nitrogênio a razão $0,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

4.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

4.3.2.1 Em função da razão de aquecimento.

Alguns açúcares podem caramelizar e tornar-se marrom concomitantemente com o processo de fusão e eles também podem decompor antes da fusão.⁵⁷

Aumento na razão de aquecimento eleva a T_{onset} para temperaturas mais altas em todas as amostras estudadas. A entalpia de fusão aumentou com a razão de aquecimento

maior. No caso da sacarose MR, a T_{onset} foi claramente maior quando a razão de aquecimento foi aumentada para $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Conforme observado na Figura 27, com o aumento da razão de aquecimento, neste caso de 2 até $20^{\circ}\text{C}\ \text{min}^{-1}$ ocorreu um pico praticamente a 190°C , ou seja, quase não se deslocam para temperaturas superiores. No entanto, na curva DSC a razão $0,5^{\circ}\text{C}\ \text{min}^{-1}$ ocorre uma separação deste pico, em dois eventos, sendo que o primeiro, de maior calor envolvido, apresentando uma temperatura em torno de 175°C enquanto que o segundo evento, de menor calor envolvido, ocorre em torno de 186°C .

Quando os resultados da TG e do DSC foram comparados, nas reações de aquecimento mais baixas ($0,5$ e $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$), verifica-se que a decomposição (curva TG) inicia antes da fusão (teórica) ocorrer, assim os dois picos presentes representam provavelmente a decomposição da sacarose. Segundo Lee et al¹³, concomitante com o T_{onset} do primeiro pico endotérmico, uma pequena quantidade de glicose e 5-HMF foi formada. O montante de glicose e 5-HMF (5-hidroximetilfurfurol) aumentada gradualmente, até o T_{onset} do segundo pico endotérmico, onde a quantidade destes compostos começou a aumentar de forma substancial, e as mudanças na aparência e na cor cristal se tornaram óbvio. Também na T_{onset} do segundo pico endotérmico a frutose foi formada pela primeira vez. Estes resultados indicam que a decomposição térmica faz com que haja a perda da estrutura cristalina na sacarose, e os picos endotérmicos observados pelo DSC são devidos à energia de amorfização (a diferença de energia entre o cristalino e fases amorfas, a uma temperatura específica) mais a energia associado com a decomposição térmica, estando de acordo com Lee et al¹³. Além disso, a decomposição térmica é um processo de combinação de tempo e temperatura, a perda da estrutura cristalina não ocorre como consequência unicamente da temperatura e independente do tempo, mas em função do tempo e temperatura. Assim, a perda da

estrutura cristalina destes açúcares pode ocorrer em temperaturas muito abaixo de sua temperatura de "fusão" registrados na literatura, se mantida por um tempo suficientemente longo.

A fusão (surgimento de um único pico endotérmico), a razão de aquecimento mais alta, ocorreu antes de a decomposição térmica iniciar.

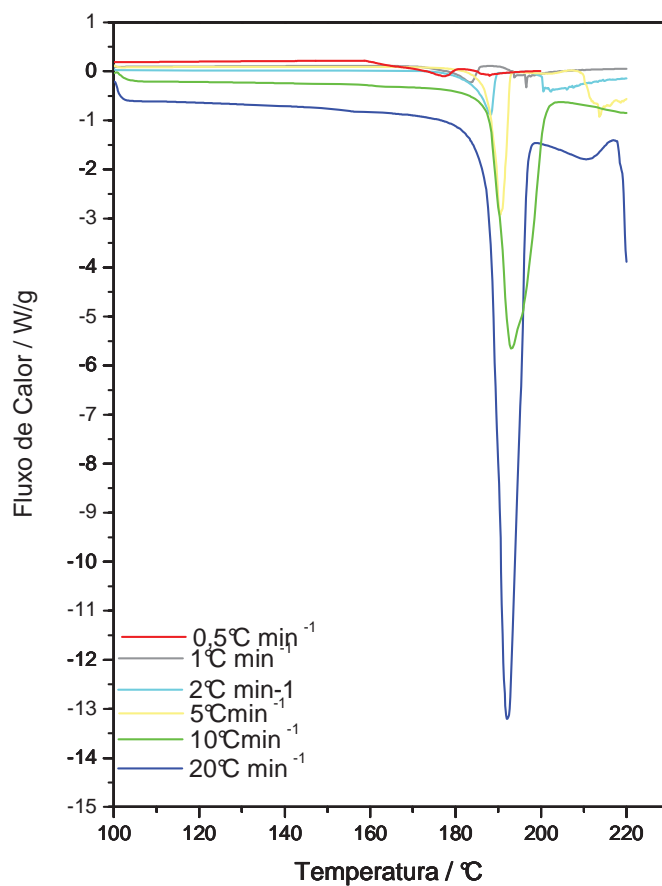


Figura 27: Curva DSC sacarose MR em atmosfera de nitrogênio, com razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, 10 °C min⁻¹, 5 °C min⁻¹, 2 °C min⁻¹, 1 °C min⁻¹ e 0,5 °C min⁻¹.

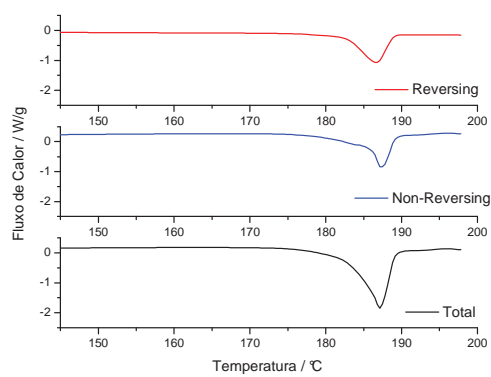
4.3.2.2 Análise por DSC modulado, TOPEM

Métodos de DSC modulado têm sobreposto a temperatura isotérmica ou rampa de aquecimento com uma modulação de temperatura (geralmente) sinusoidal de apenas uma frequência (método de frequência única). Em contraste, TOPEM, trabalha com técnica de multi-frequência de modulação de temperatura.

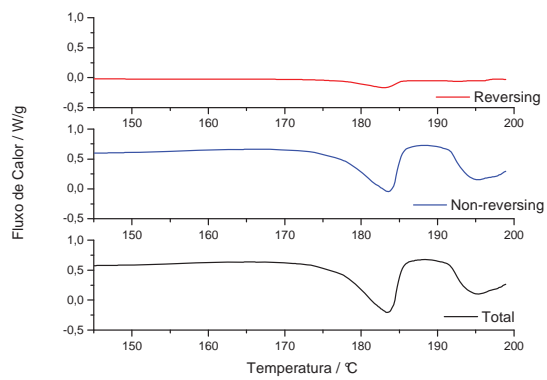
Como exemplo, numa transição de fase, quando a temperatura da modulação aumenta acima da temperatura média, alguns dos materiais fundem, e quando a temperatura cai abaixo da temperatura média, parte do material se cristaliza. Assim, enquanto a temperatura de modulação é aplicada sobre o material em uma amplitude isotérmica, a amplitude modulada do fluxo de calor é quase constante, porque a mesma quantidade do material funde e recristaliza continuamente. No entanto, quando a temperatura isoterma é aumentada ou diminuída, mesmo em pequena quantidade, o fluxo de calor modulado altera em grande parte, uma vez que uma quantidade diferente do material se funde e recristaliza em cada tratamento isotérmico.⁵⁸

Para a modulação em $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ observa-se que há processos reversíveis e irreversíveis na temperatura de 190°C . À medida que diminui a temperatura de modulação, observa-se a diminuição dos processos reversíveis até o ponto de não mais ocorrer ($0,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$). Neste caso a sacarose é provavelmente decomposta em componentes menores por um processo cinético, especificamente decomposição térmica, não restando mais quantidade significativa de sacarose, não sendo mais observado a fusão, processo reversível (Figura 28).

A



B



C

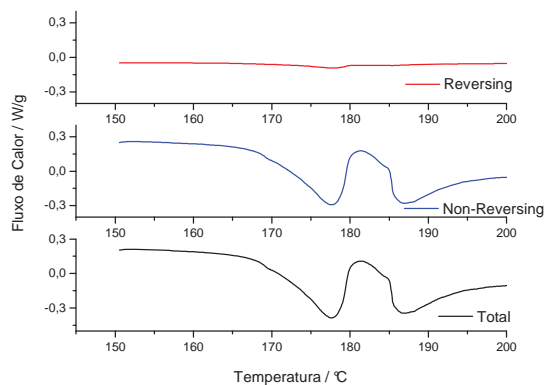


Figura 28: Curva DSC, método TOPEM, para sacarose MR em atmosfera de nitrogênio, com aquecimento modulado em razão de $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (A), $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (B), e $0,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (C).

Para todas as modulações utilizou-se o intervalo de 150 a $200^{\circ}\text{C min}^{-1}$, pois não há nenhum evento acontecendo antes de tal intervalo, como observado pela Figura 29.

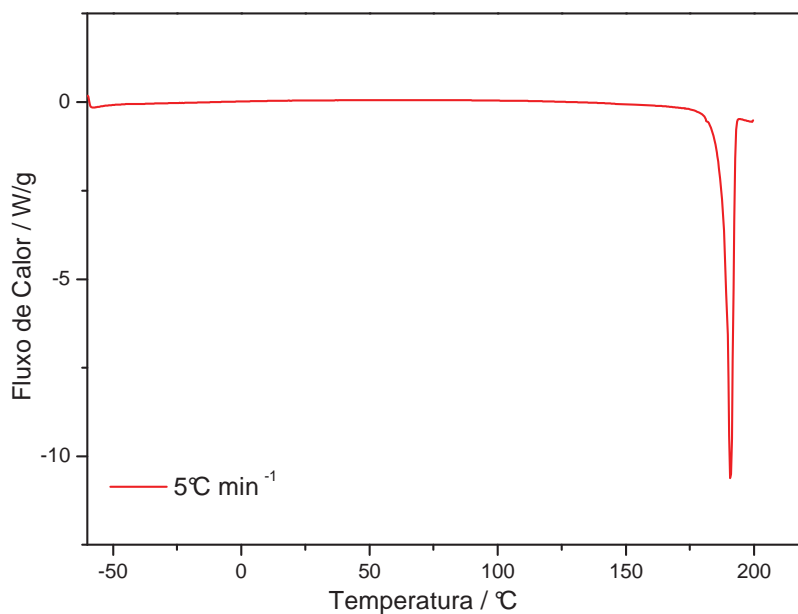


Figura 29: Curva DSC sacarose MR em atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

4.3.3 Aquecimento e Reaquecimento da sacarose

O pico de fusão da sacarose começa a aparecer a 180°C sob atmosfera de nitrogênio a razão de 5°C min⁻¹. Ao se aquecer a amostra até 185°C e rapidamente resfriar ocorre a interrupção da fusão e recristalização do cristal (Figura 30), no entanto o novo cristal é opaco em relação ao original. Ao reaquecer o novo cristal o pico de fusão aparece antes e, portanto, forma uma curva mais larga (Figura 31). Se a interrupção da fusão em temperatura mais elevada, a 188°C, o novo cristal apresenta uma cor amarela (Figura 30). Ademais, se interromper a fusão em 190°C, não há a formação de um cristal bem definido e continua com a cor amarela (Figura 30). Por fim, se interrompermos a fusão já no final de seu pico, a 193°C, não há formação de novo cristal, tendo a formação de um líquido amarelo (Figura 30).

Propõe-se que a diferença observada na formação de novo cristal ao interromper a fusão e na forma do pico endotérmico (alargamento) durante o reaquecimento é devido à alteração química das moléculas de sacarose através de decomposição térmica, ou seja, a composição do produto químico da fase sólida após o primeiro aquecimento e resfriamento não era o mesmo que o original. Com isso, a sacarose presente apresenta seu pico endotérmico característico a 190°C, mas os produtos presentes começam a fusão antes, promovendo o alargamento do pico endotérmico.

Assim pode-se observar que mesmo interrompendo a fusão e resfriando a sacarose rapidamente a degradação acontece, diferentemente do que foi encontrado na literatura.










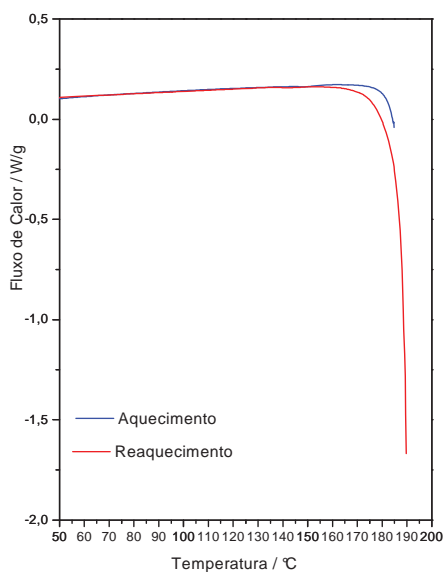
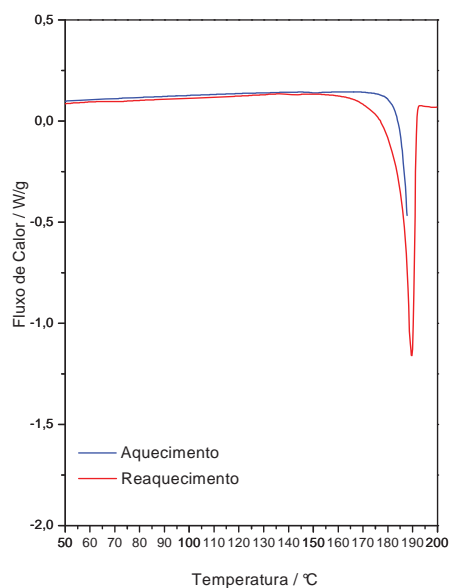
Temperatura Ambiente			
Aquecimento	Imagem	Reaquecimento	Imagem
185°C		190°C	
188°C		200°C	
190°C		200°C	
193°C		200°C	

Figura 30: Imagem de sacarose MR antes e depois de tratamento térmico de aquecimento e reaquecimento.

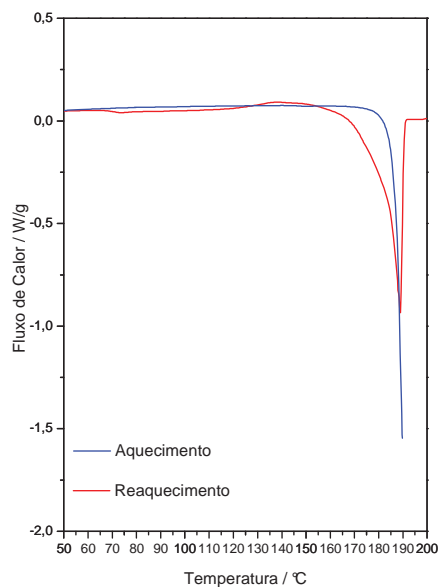
A



B



C



D

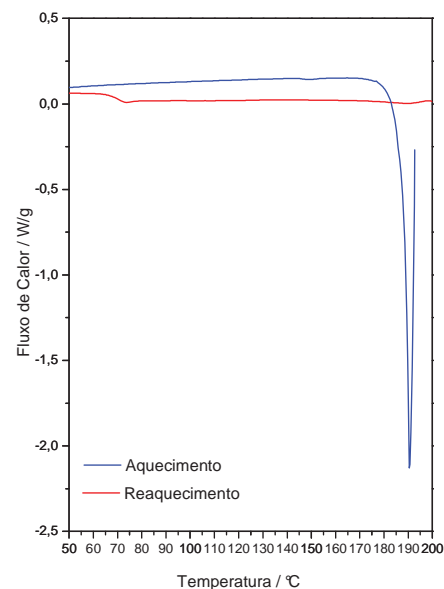


Figura 31: Curva DSC sacarose MR em atmosfera de nitrogênio, com razão de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Aquecimento até 185°C / reaquecimento até 190°C (A), aquecimento até 188°C / reaquecimento até 200°C (B), aquecimento até 188°C / reaquecimento até 200°C (C) e aquecimento até 193°C / reaquecimento até 200°C (D).

4.3.4 Diferentes amostras

No uso de uma razão de aquecimento alta, observou-se que a fusão ocorreu em uma temperatura próxima em todas as amostras. No entanto, houve diferenças entre as amostras de sacarose em razão de aquecimento mais baixa ($0,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$). A fusão ocorreu em uma temperatura mais baixa na sacarose purificada ($T_{\text{onset}} 150^{\circ}\text{C}$) do que na sacarose MR ($T_{\text{onset}} 162,35^{\circ}\text{C}$) e sacarose comercial ($T_{\text{onset}} 171,92^{\circ}\text{C}$). Além disso, a entalpia de fusão também foi diferente, especialmente em baixas razões de aquecimento: a entalpia (obtida a partir da área do pico) de fusão da sacarose purificada foi quase a metade comparada com a da sacarose MR e menos da metade comparada com a sacarose comercial. Houve também diferenças na forma das curvas de DSC (Figura 32). Em altas razões de aquecimento, o pico da sacarose purificada foi largo. O pico da sacarose MR foi um pico de fusão normal: acentuado e estreito (Figura 32).

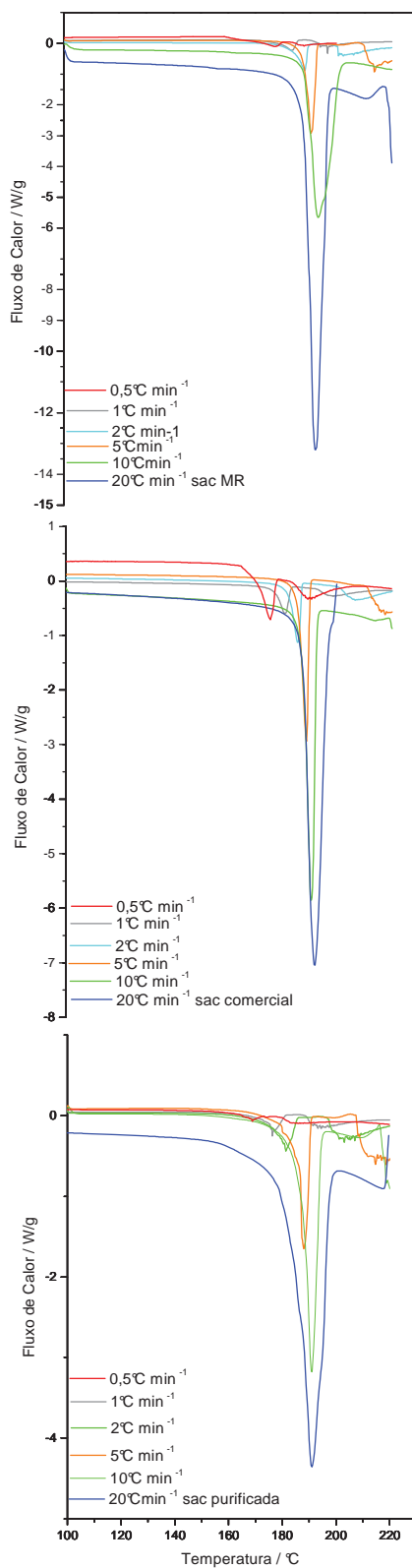


Figura 32: Curva DSC em atmosfera de nitrogênio, com razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, 10°C min⁻¹, 5°C min⁻¹, 2°C min⁻¹, 1°C min⁻¹ e 0,5°C min⁻¹. Sacarose MR (A), Sacarose comercial (B) e Sacarose Purificada (C).

4.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

O espectro de absorbância na região do infravermelho da sacarose de cana-de-açúcar está apresentado na Figura 33 onde estão indicadas as bandas mais características para essa espécie⁵⁹.

A absorção atribuída à deformação axial do grupo O-H envolvido em ligação de hidrogênio origina três bandas, sendo a primeira centrada em 3563 cm^{-1} de intensidade moderada, a segunda centrada em 3390 cm^{-1} larga e de alta intensidade, e a última centrada em 3337 de baixa intensidade.

Em 2940 e 2695 cm^{-1} ocorreram bandas que são características deformação axial de C-H de espectro de aldeídos.

Em 1433 cm^{-1} ocorre uma banda de intensidade moderada possivelmente devido à deformação angular no plano de O-H. Em 1239 cm^{-1} há a formação de uma banda de intensidade moderada possivelmente associada à deformação axial da ligação C-O presente na sacarose.

Uma banda de alta intensidade é observada em 1126 cm^{-1} possivelmente associado com a vibração de deformação axial do sistema C-O-C da ligação entre a frutose e a glicose para a formação da sacarose.

No intervalo de 1070 cm^{-1} e 912 cm^{-1} as vibrações dão origem a bandas de deformação axial das ligações C-C.

Nota-se que o espectro na região do infravermelho da sacarose purificada e sacarose MR são semelhantes.

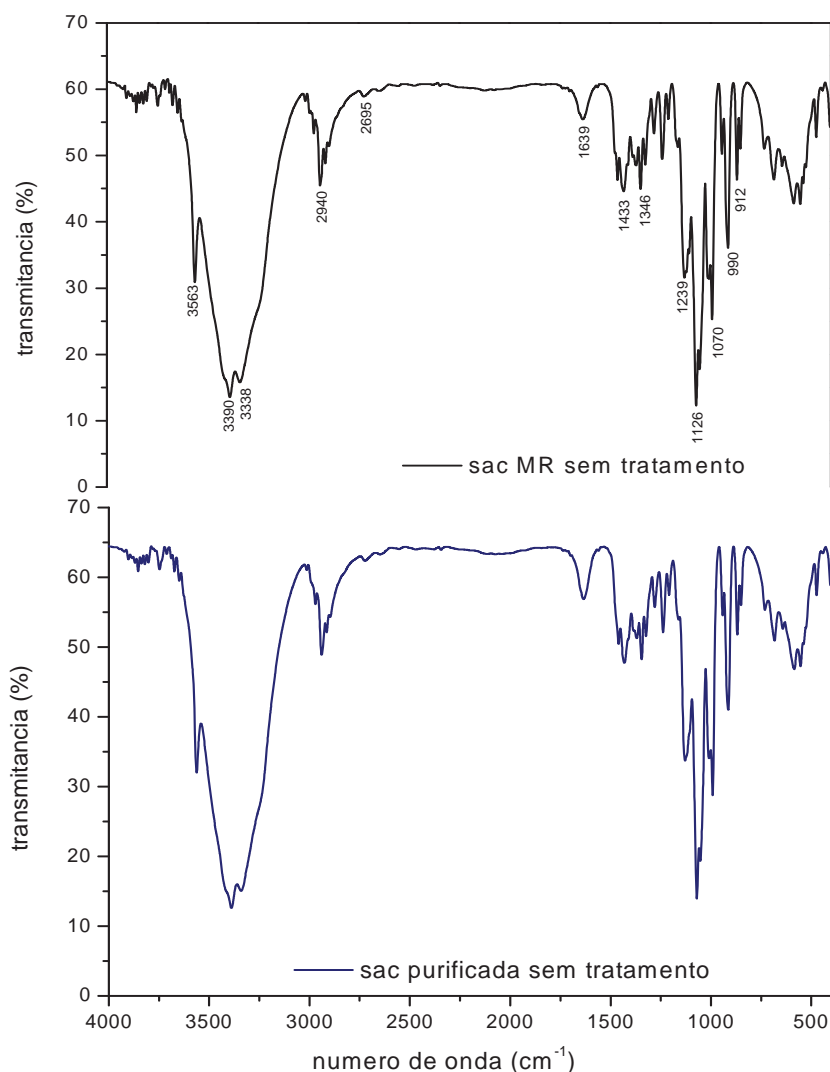
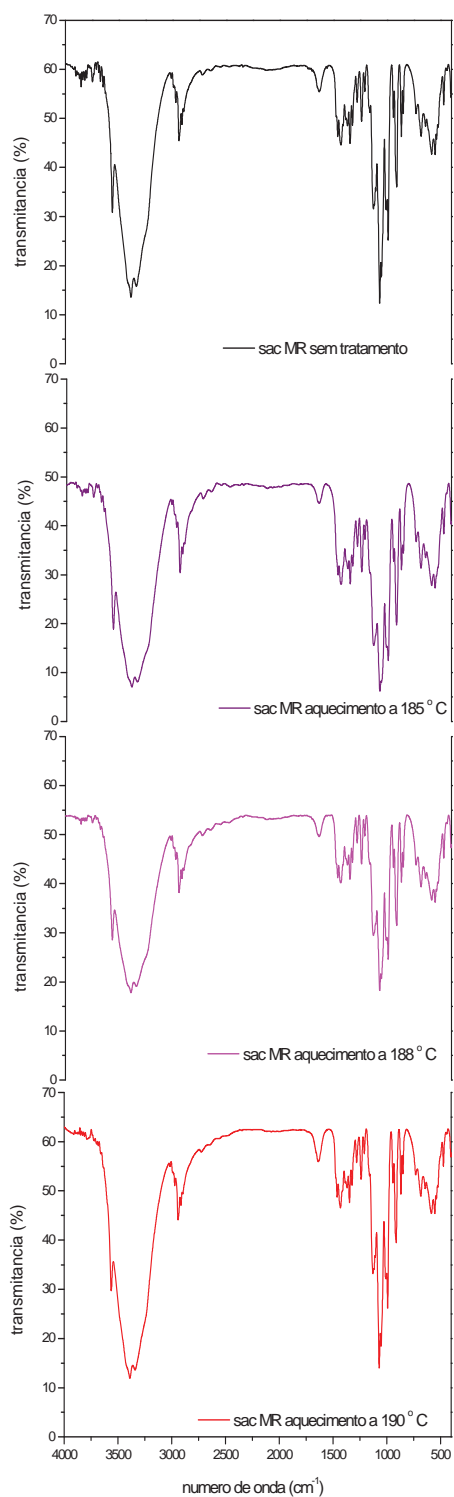


Figura 33: Espectro de absorção na região do infravermelho (FTIR) da sacarose MR e sacarose purificada sem tratamento térmico.

As amostras de sacarose com tratamento térmico (Figura 34) possuem o mesmo espectro FTIR comparado ao espectro da sacarose sem tratamento. Isto é devido ao fato de as estruturas serem semelhantes e grupos funcionais iguais, prevalecendo a sacarose como principal estrutura em todas as amostras, por estar em maior quantidade. Estas características impossibilitam a diferenciação dos produtos de degradação da sacarose apenas pela análise visual dos espectros.

A Figura 34 mostra a grande quantidade de informação similar que os espectros FTIR de sacaroses possuem, evidenciando a necessidade de utilização de ferramentas complementares, por exemplo, a Espectroscopia de raios X.

A



B

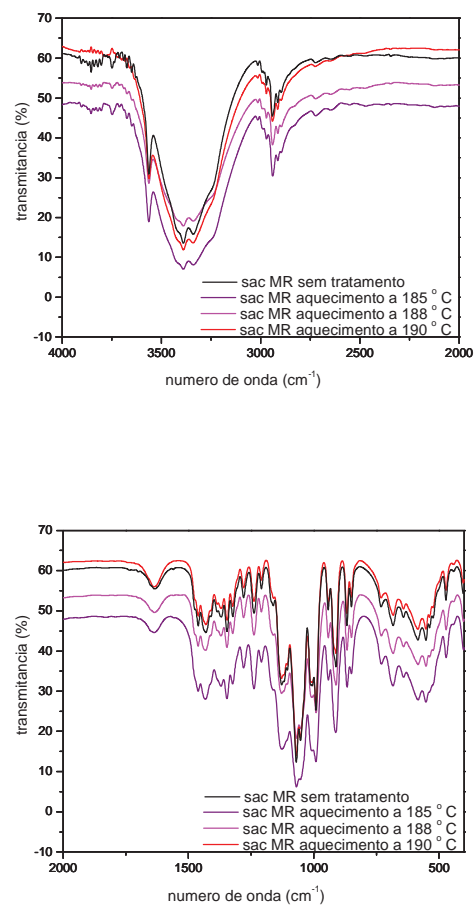


Figura 34: Espectro de absorção na região do infravermelho (FTIR) da sacarose MR sem tratamento térmico e com tratamento térmico (aquecimento até 185°C, 188°C e 190°C). A) Espectro de cada amostra. B) Junção dos espectros das amostras.

4.5 Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X pelo método do pó foram obtidos em um Difrátômetro Siemens D 5000 utilizando se tubo de cobre, submetido a 40 kV, corrente de 30 mA, radiação de Cu k_{α} , linha de base inferior 0,520 V, linha de base superior 1,620 V, tempo de contagem 2s, passo $0,05^{\circ} \text{ s}^{-1}$, fendas 2/2/0,6 e ângulo de varredura de $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$.

O porta amostra utilizado foi de vidro com 47 mm de diâmetro por 3 mm de espessura, apresentando no centro uma cavidade de 15 ou 20 mm de diâmetro por 1mm de profundidade, destinado a conter a amostra.

Para as análises foram utilizadas quatro amostras de sacarose MR, sendo a primeira sem tratamento térmico (branco), a segunda com aquecimento até 185°C , a terceira com aquecimento até 188°C e a quarta com aquecimento até 190°C . Os tratamentos térmicos foram realizados em DSC, com atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sendo todas as interrupções de aquecimento durante o pico de fusão.

Observa-se que todas as amostras são cristalinas (Figuras 35, 36, 37, 38 e 39), no entanto a partir de 188°C há uma pequena amorfização. O padrão de cristalinidade da amostra de sacarose purificada (Figura 36 e Tabela 14) segue o mesmo padrão da sacarose MR (Figura 35 e Tabela 13), mostrando que o método de purificação utilizado não interferiu na cristalização da sacarose.

Com o aquecimento, há uma mudança no padrão de cristalinidade, mas até 185°C (Figura 37 e Tabela 15) a amostra apresenta apenas sacarose na forma cristalina. Com o aquecimento até 188°C (Figura 38 e Tabela 16) há o aparecimento de picos diferentes de cristais de sacarose (setas verdes), tendo indício de aparecimento de cristais de frutose (picos com setas vermelhas) e glicose (picos com setas azuis). A partir de 190°C (Figura 39 e Tabela 17) aparecem poucos picos de sacarose alguns picos que não estão relacionados a cristais de nenhum dos açúcares citados a cima (seta amarela), sendo o de maior intensidade deste produto. Estes resultados corroboram com os dados obtidos nas análises de TOPEN (Figura 28) e DSC (Figura 31).

Tabela 13: Tabela contendo angulo (2Θ), a distância interplanar (d_{hkl}) e a intensidade dos picos principais da sacarose MR sem tratamento térmico.

2θ (graus)	d_{hkl} (Å)	Intensidade (%)
24,60	3,61155	39
26,30	3,37788	55
27,50	3,23047	33
30,90	2,88785	36
31,90	2,81041	37
37,15	2,41402	100
38,15	2,35768	33
40,05	2,24951	28

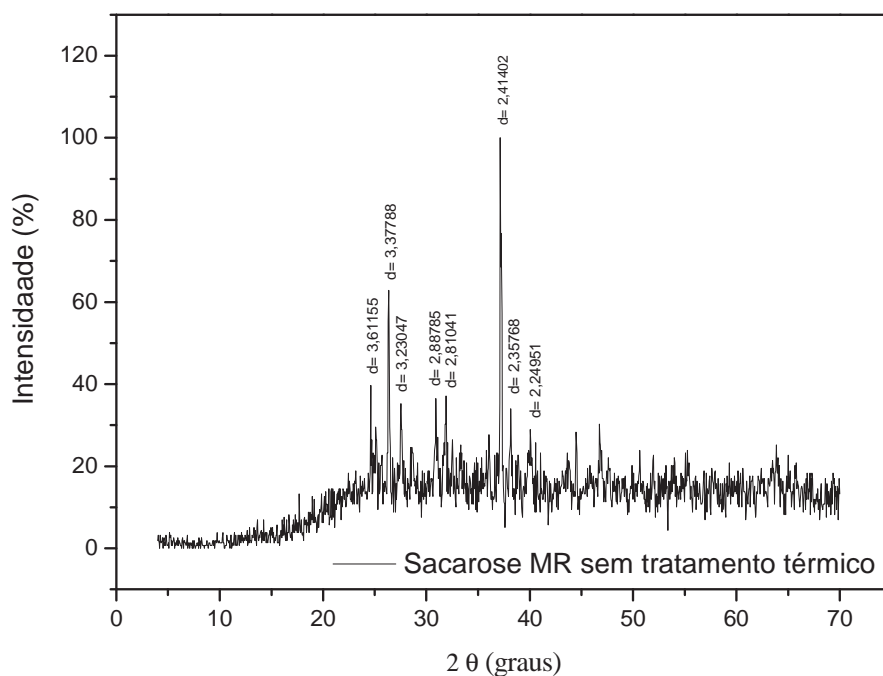


Figura 35: Difratograma de raios X da sacarose MR sem tratamento térmico.

Tabela 14: Tabela contendo o angulo (2Θ), a distância interplanar (d_{hkl}) e a intensidade dos picos principais da sacarose purificada sem tratamento térmico.

2θ (graus)	d_{hkl} (Å)	Intensidade (%)
26,60	3,22103	41
38,90	2,31085	100
43,50	2,07995	37
46,35	1,97946	42
54,20	1,09034	46

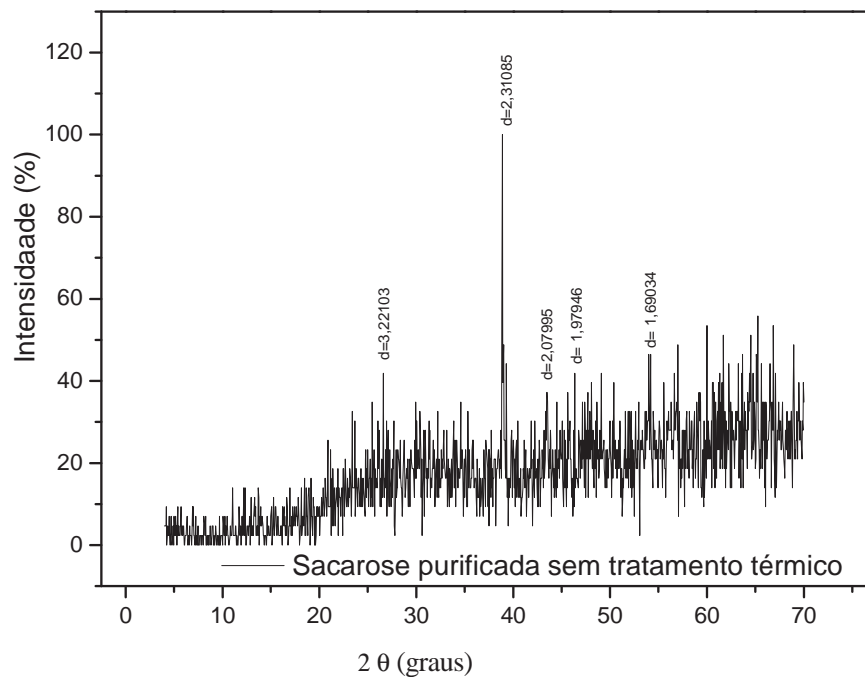


Figura 36: Difratoograma de raios X da sacarose purificada sem tratamento térmico.

Tabela 15: Tabela contendo o ângulo (2Θ), a distância interplanar (d_{hkl}) e a intensidade dos picos principais da sacarose MR aquecida a 185°C .

2θ (graus)	d_{hkl} (Å)	Intensidade (%)
23,40	3,79599	36
24,65	3,60666	100
30,95	2,88600	54
31,85	2,80684	50
38,15	2,35213	47
43,00	2,07975	35

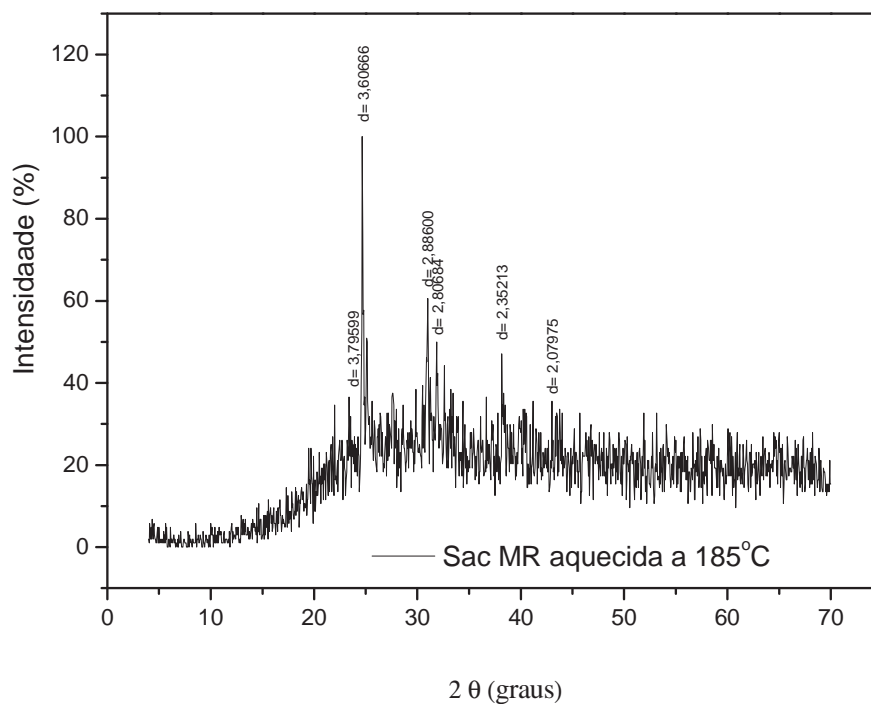


Figura 37: Difratoograma de raios X da sacarose MR aquecida a 185°C.

Tabela 16: Tabela contendo o ângulo (2θ), a distância interplanar (d_{hkl}) e a intensidade dos picos principais da sacarose MR aquecida a 188°C.

2θ (graus)	d_{hkl} (Å)	Intensidade (%)
14,30	6,17950	23
20,50	4,33498	47
23,4	3,79829	61
24,55	3,62134	76
41,10	2,19442	100
48,00	1,91481	61
48,50	1,89316	52
52,75	1,80324	52
54,95	1,69928	52
59,05	1,56527	52
61,00	1,51694	49
64,10	1,45160	50

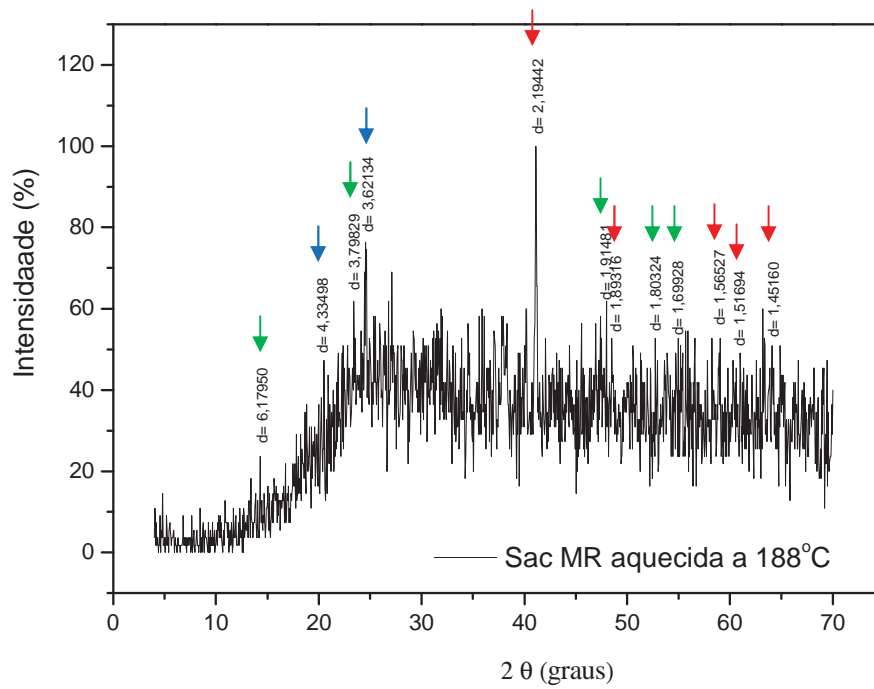


Figura 38: Difratoograma de raios X da sacarose MR aquecida a 188°C.

Tabela 17: Tabela contendo o ângulo (2Θ), a distância interplanar (d_{hkl}) e a intensidade dos picos principais da sacarose MR aquecida a 190°C.

2θ (graus)	d_{hkl} (Å)	Intensidade (%)
18,90	4,70195	19
24,70	3,60426	43
31,05	2,88603	45
47,70	1,90903	36

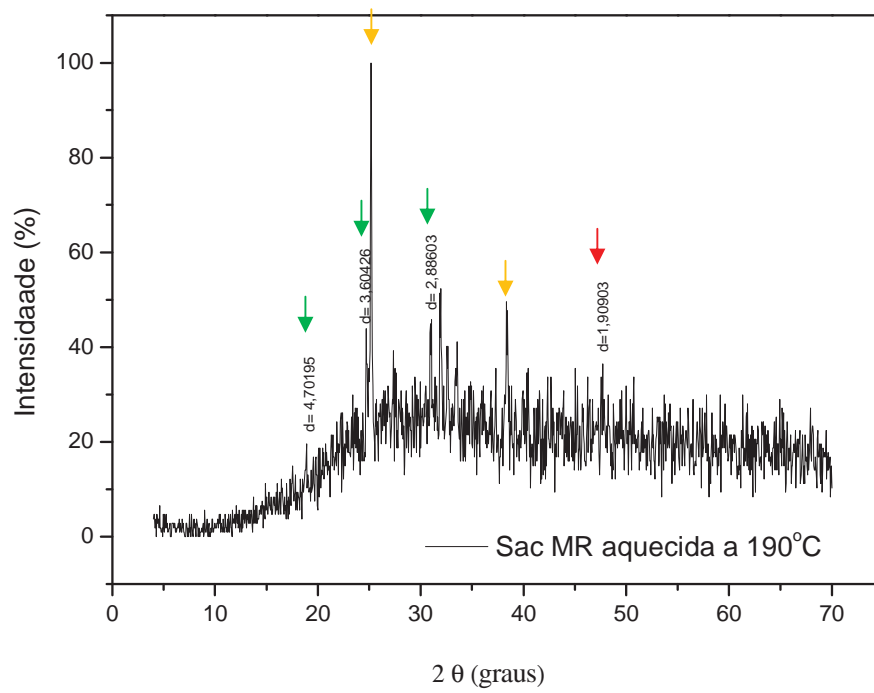


Figura 39: Difratoograma de raios X da sacarose MR aquecida a 190°C.

CAPITULO V

CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Comparando os resultados percentuais obtidos determinação de umidade e cinzas com os dados obtidos empregando-se análise térmica, curva TG, observou-se a coerência entre eles para todas as variedades de sacarose.

Os resultados obtidos em termogravimetria (TG/DTG) e análise térmica diferencial (DTA) se mostraram análogas para todas as amostras de sacarose, com três e quatro etapas de perda de massa, para atmosfera de nitrogênio e ar sintético, respectivamente. A primeira corresponde à fusão seguida de perda de água oclusa ou volatilização de produto e as demais à decomposição da matéria orgânica como consequência da degradação da sacarose. O resultado do ensaio empregando TG/DTG, para todas as amostras, mostrou-se concordante com os resultados obtidos a partir dos ensaios empregando DSC.

As análises por TG/DTG e DTA realizadas nas sacaroses sugerem que a sacarose MR é a mais estável termicamente e a sacarose comercial é a menos estável termicamente, pois a sacarose MR precisa de mais energia para fundir e decompor.

Com base nos resultados, a fusão absoluta pode ser visto melhor no DSC em uma alta taxa de aquecimento, porque os outros eventos são mais lentos. No entanto, esses estudos dão suporte à observação de que a sacarose apresenta fusão termodinâmica, mas é influenciada por um processo cinético. Este processo cinético responsável pela antecipação do pico endotérmico, à razão de aquecimento lenta, é a decomposição térmica, sendo observado com o emprego do método TOPEM.

Desta forma, as amostras de sacarose comportam-se de maneira diferente em baixas taxas de aquecimento. Foram vistas mudanças distintas no número e forma do pico endotérmico. Em baixas taxas de aquecimento, a T_{onset} é alterada por causa da decomposição térmica, que inicia antes da fusão.

Diferentemente do que foi encontrado na literatura, pode-se observar que mesmo interrompendo a fusão e resfriando a sacarose rapidamente a degradação acontece.

As amostras de sacarose MR com tratamento térmico possuem o mesmo espectro FTIR comparado ao espectro da sacarose sem tratamento, impossibilitando a diferenciação dos produtos de degradação da sacarose apenas pela análise visual dos espectros.

A difratometria de raios X mostrou indício de aparecimento de frutose e glicose após o aquecimento da sacarose a 188°C e a partir de aparecem picos que não estão relacionados a nenhum dos açúcares citados a cima. Estes resultados corroboram com os dados obtidos na literatura sobre o processo de caramelização (Anexo).

5.2 CONCLUSÃO

Fusão da sacarose é um processo termodinâmico, mas sofre influência de um processo cinético (a responsável pela antecipação do pico endotérmico, à razão de aquecimento lenta) o qual é a decomposição térmica

A decomposição térmica, através da entrada de energia térmica (entalpia), dá origem a alterações na química das moléculas (ou seja, quebra de ligações intramoleculares, por exemplo, a ligação glicosídica entre a glicose e frutose em a molécula de sacarose) que compõem a matriz cristalina. Uma vez essas ligações intramoleculares começam a quebrar as moléculas não podem manter sua estrutura cristalina original, resultando na perda da estrutura cristalina (matriz agora é amorfa).

Assim a degradação da sacarose é um processo de combinação de tempo e temperatura. Isto é, longo tempo é necessário para decomposição da sacarose em temperaturas mais baixas, enquanto tempos mais curtos são necessários para altas temperaturas.

Devido a isso, há ocorrência de aparecimento de coloração amarela no produto e a formação de pedras durante o processo de estocagem e transporte, que imprime grandes perdas quando se trata de comércio, principalmente do comércio exterior.

ANEXO

Caramelização (Açúcar)

Richard^{20, 21}, e Simkovic²² evidenciaram a ausência de informações referente à primeira etapa do processo de decomposição térmica da sacarose anidra em estado sólido na ausência de solvente ou catalisador. Os autores, empregando técnicas como cromatografia acoplada e a espectrometria de massas, sugeriram que o processo ocorre inicialmente com a quebra da ligação glicosídica α_{1-2} formando dois isômeros de glicofuranosídeos. As estruturas de furanose provavelmente foram convertidas em anidrofrutose, uma vez que a espécie 2,6-anidrofrutose foi encontrada entre os produtos de degradação da sacarose, porém em quantidade significativamente menor do que a D-glicose. Entretanto, os autores não fazem menção específica quanto às etapas subsequentes da reação e não apresentam evidência objetiva da quebra da ligação.

O H^+ necessário para a hidrólise de sacarose pode ser derivado a partir da auto-dissociação da molécula de sacarose em altas temperaturas. O H^+ necessário para a hidrólise de sacarose também poderia ser derivado dos produtos ácidos formados através de reações de pequenas quantidades de açúcares redutores (ou seja, glicose e frutose) e do efeito de sais. Os açúcares redutores sofrem decomposição térmica muito mais rápida do que a sacarose, os produtos ácidos (por exemplo, ácido acético, fórmico, ácidos Levulínicos) formados a partir desta fonte catalisam a degradação da sacarose por protonação da sacarose (denominada "processo de autocatalise ácida"), aumentando assim a taxa de reação de decomposição térmica de sacarose, diminuindo o pH. Os açúcares redutores e os sais estão presentes como impurezas em todos os graus de sacarose e têm sido mostrados para acelerar a decomposição térmica inicial da sacarose. Além disso, outra hipótese de possível fonte de H^+ é a água de superfície dos cristais de sacarose. Assim, independentemente da presença ou ausência de uma solução

aquosa de sacarose a decomposição térmica ocorre principalmente por meio de hidrólise da sacarose, como mostrado na Figura 40. Uma vez que a sacarose é quebrada em glicose e carbocátion frutose [1] através da hidrólise de sacarose, as formas ácidas de glicose e outros componentes de decomposição iniciam novas reações (não mostrado na Figura 40). Devido à alta instabilidade do carbocátion frutose, esta participa, imediatamente, de reações mais complexas, resultando na formação de vários componentes de decomposição, incluindo anidrofrutose [2], através da ciclização, uma vasta gama de produtos, como a 5 - (hidroximetil) furfural (5-HMF) [2b], por degradação inespecífica (por exemplo, a condensação); oligossacarídeos (Cetoses) [2c], combinam com o oxigênio hidroxila de outro sacarídeos (principalmente sacarose) e a frutose [2D], aceitando um íon hidroxila (OH⁻) da água. Estes produtos intermediários são produzidos através de mecanismos similares na presença e ausência de uma solução aquosa. No entanto, na ausência de uma solução aquosa, os produtos menores, como sacarose anidras [3] e isômeros de sacarose [4], também são produzidos.⁵⁸

Durante todo o tempo da reação ocorrem desidratações e hidrólises, chegando ao final com predominância de ácidos como o acético e o fórmico, de aldeídos como o formaldeído e o hidroximetilfurfural, diacetil, carbonilas e grupos enólicos. Estes são compostos responsáveis pelo aroma, porque são voláteis e pela cor, porque são ativos, recombina-se e formam o polímero que é um pigmento chamado melanoidina.⁶⁰

Com aquecimento a partir de 200°C a degradação da sacarose se faz por desintegração, com formação de espuma e pigmento, em 3 estágios de formação da cor. Ao final, os produtos de degradação se recombina e formam o caramelo. Pode-se dizer que essa é a reação clássica de caramelização. Se o aquecimento continuar, haverá a carbonização ou queima.⁶⁰

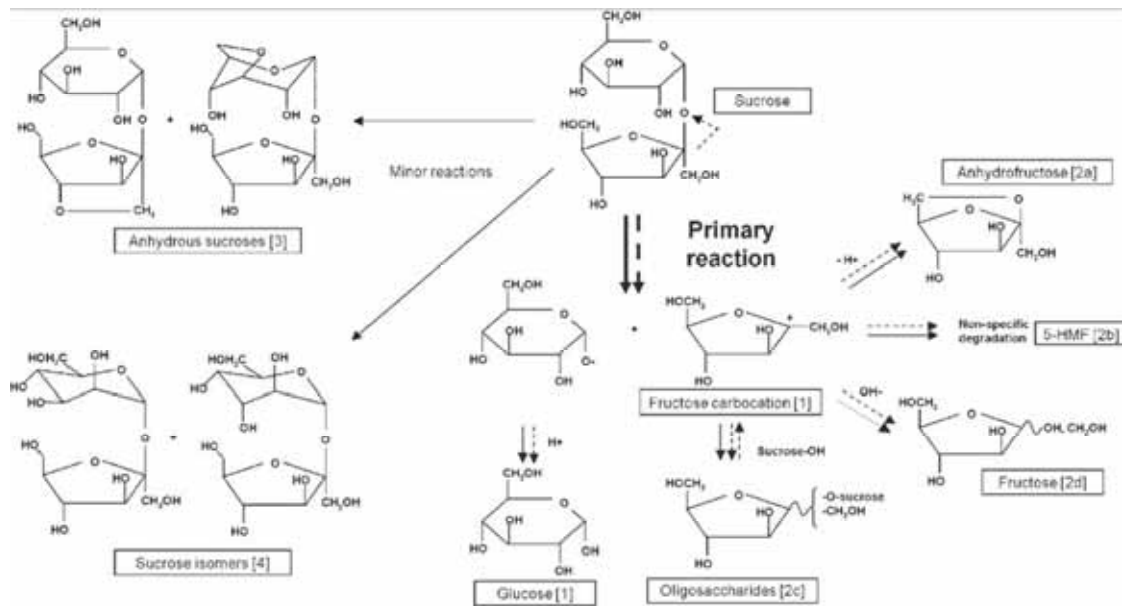


Figura 40: O mecanismo predominante de decomposição térmica da sacarose na presença (seta tracejada) e na ausência (seta contínua) de uma solução aquosa. Os números identificam as diferentes etapas e os produtos formados durante a reação de decomposição e são referidos no texto.

REFERÊNCIAS

1 DOWLING, J. F.; PENNINGTON, N. L., BAKER, C. W. In Sugar: A User's Guide to Sucrose. Sugar Products; Van Nostrand Reinhold: New York, 1990; pp 36–41.

2 ROOS, Y. **Carbohydr. Res.** 1993, 238, 39–48.

3 OKUNO, M.; KISHIHARA, S.; OTSUKA, M.; FUJII, S.; KAWASAKI, K.. **Int Sugar..** 2003, f 105, pp 29–35.

4 KAMODA, M. **Proceedings of the Research Society of Japan Sugar Refineries' Technologists.** 1960, f 327, pp. 158–238.

5 ENGELSEN, S. B.; PÉREZ, S. The hydration of sucrose. **carbohydrate Research**, v. 292, p. 21-38, 1996.

6 ENGELSEN, S. B.; PÉREZ, S. Internal motions and hydration of sucrose in a diluted water solution. **Journal of Molecular Graphics and Modeling**, v. 15, p. 122-131, 1997.

7 MATHLOUTHI M.; GENOTELLE, J. Role of water in sucrose crystallization. **Carbohydrate Polymers**, v. 37, p. 335-342, 1998.

8 GRIMSEY, I. M.; HERRINGTON, T. M. The formation of inclusions in sucrose crystals. **International Sugar Journal.** v. 96, p. 504-514, 1994

9 ISENGARD, H-D.; HEINZE, P. Determination of total water and surface water in sugars. **Food Chemistry**, v. 82, p. 169-172, 2003

10 ISENGARD, H-D.; HEINZE, P. Determination of the water content in different sugar syrups by halogen drying. **Food Control**, v. 12, p. 483-486, 2001.

11 RODGERS, T.; LEWIS, C. The drying of white sugar and its effect on bulk handling. **International Sugar Journal**, v. 64, p. 359-362, 1962; v. 65, p. 12-16, 43-45, 80-83, 1963

12 MATHLOUTHI, M.; ROGÉ, B. Water content, water activity and water structure: three approaches to water/food interactions – application to the storage stability of crystalline sugar in silo. **Zuckerindustrie**, v. 11, p. 880-884, 2001.

13 LEE, J. W.; THOMAS, L. C.; SCHMIDT, S. J. Investigation of the heating rate dependency associated with the loss of crystalline structure in sucrose, glucose, and fructose using a thermal analysis approach (Part I). **J. Agric. Food. Chem.** DOI: 10.1021/jf1042344. 2010.

14 BUDAVARI, S. (Ed.). **The Merck index**. 13th ed. Whitehouse: Merk & CO., 2001. p. 8965.

15 OKUNO, M.; KISHIHARA, S.; OTSUKA, M.; FUJII, S.; KAWASAKI, K. Variability of melting behavior of commercial granulated sugar measured by differential scanning calorimetry. **International Sugar Journal**, v. 105, n. 1249, p. 29-35, 2003

16 GERMANO M.A., PASTRE I. A., IONASHIRO E.Y., GODOY J.L.F.de, HOJO O., F.L. FERTONANI. Caracterização Termoanalítica (DSC) de Sacarose de Cana-de-açúcar: Variabilidade do Ponto de Fusão. In: Encontro para a Qualidade de Laboratório - ENQUALAB 2004, v. 4, 2004, São Paulo, SP. **Anais do ENQUALAB 2004, editoração eletrônica: v. 4, 2004, CD (8 p.)**.

17 GERMANO M.A., PASTRE I. A., GODOY J.L.F.de, HOJO O., FERTONANI F.L. Caracterização Termoanalítica (DSC) de Sacarose de Cana-de-açúcar: Uma abordagem Metrológica. In: Encontro para a Qualidade de Laboratório - ENQUALAB 2005, v. 5, 2005, São Paulo, SP. **Anais do ENQUALAB 2005, editoração eletrônica: v. 5, 2005, CD (7 p.).**

18 BECKETT, S. T.; FRANCESCONI, G.; GEARY, P.M.; MACKENZIE, G.; MAULNY, P.E. DSC study of sucrose melting. **Carbohydrate Research**, v. 341, p. 2591-2599, 2006.

19 VANHAL, I.; BLOND, G. Impact of melting conditions of sucrose on its glass transition temperature. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n. 10, p. 4285-4290, 1999.

20 RICHARDS, G. N. Initial steps in thermal degradation of sucrose. **International Sugar Journal**, v. 88, p. 145-148, 1986.

21 RICHARDS, G. N. Formation of "glucometasaccharinolactoses" in the pyrolysis of curdlan, A (1-3)-B-D-glucan. **Carbohydrate Research**, v. 106, p. 83-91, 1982

22 SIMKOVIK, I.; SURINA I.; VRICAN M. Primary reaction of sucrose thermal degradation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 70, p. 493-504, 2003

23 VETORAZZI, G.; MACDONALD, I. **Sacarose: aspectos nutricionais e de segurança no uso do açúcar.** São Paulo: Editora Hucitec, 1989

24 CHEN, J. C. P. **Cane sugar handbook.** New York: Wiley Interscience Publication, 1985. v. 11.

25 BAIKOW, V. E. **Manufacture and refining of raw cane sugar**. Amsterdam: Elsevier, 1982. v. 2.

26 NASTARI, P. M. **O Crescimento ideal do setor e o tamanho do mercado mundial. 2007** Disponível em: <http://www.revistaopinioes.com.br/aa/materia.php?id=75>
Acesso em: 03 nov. 2010.

27 STTEN, A. M; **INFRAESTRUTURA LOGÍSTICA DE EXPORTAÇÃO DE AÇÚCAR E ETANOL NO CENTRO-SUL DO BRASIL**. Dissertação Mestrado, Fundação Getúlio Vargas –EESP – FGV, SÃO PAULO,2010.

28 MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. **Disponível em:**
<http://www.agricultura.gov.br/>. Acessado em: 03 nov. 2010.

29 _____ **Safra 2010/2011 de cana é recorde**. Disponível em:
<https://www2.cead.ufv.br/espacoProdutor/scripts/verNoticia.php?codigo=806&acao=exibir>.
Acesso em: 05 mai. 2011.

30 DCI. **Previsão da safra 2011 de cana preocupa**. Disponível em:
<http://www.agron.com.br/v/30410-previsao-da-safra-2011-de-cana-preocupa>. Acesso em: 05 mai. 2011.

31 _____ **7 TIPOS de açúcar produzidos no Brasil**. **Alimentos & Tecnologia**, ed. 10, p. 49-52, jul./ago. 1986.

32 AMERICAN PHARMACEUTICAL ASSOCIATION, WASHINGTON, USA AND THE PHARMACEUTICAL SOCIETY OF GREAT BRITAIN, **Handbook of pharmaceutical Excipients**, London, England, 1986.

33 EMMONS, C. H. H.; KUSTER, B. F. M.; SHELDON, R. A.; Tetrahedron: Asymmetry 1991, 2, 359; Rossiter, B. T.; Swingle, M. M.; **Chem. Rev.** 1992, 92, 771; Draths, K. M.; Wards, T. L.; J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 975..

34 STRONG, L. A. G.; **The Story of Sugar**, Academic Press, Londres, 1954

35 BONSUCRO. News Disponível em: <http://www.bettersugarcane.org> .Acessada em: 10 Nov. 2010

36 UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE – USDA. **Sugar: world markets and trade**. Disponível em: <http://www.fas.usda.gov/htp/sugar/sugar.html> . Acesso em: 10 nov. 2010

37 _____ **Tipos de açúcar**. Disponível em; http://www.metanoiasaude.com.br/home/index.php?option=com_content&view=article&id=119:acucar&catid=37:artigos&Itemid=71. Acesso em: 10 nov. 2010.

38 _____ Disponível em; br.geocities.com/abgalimtec/acucarp.html Acesso em:04 nov. 2010.

39 UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE – USDA. **Sugar: world markets and trade**. Disponível em: < <http://www.fas.usda.gov/htp/sugar/sugar.html>> Acessado em: 04 nov. 2010.

40 ASSOCIAÇÃO DE PRODUTORES DE ÁLCOOL E AÇÚCAR DO ESTADO DO PARANÁ – ALCOPAR. **Mercado de açúcar**. Disponível em: <http://www.alcopar.org.br/estatdiv/macucar.htm>> Acesso em: 04 nov. 2010.

-
- 41 _____ **Sugar.** Disponível em:
<http://www.fao.org/docrep/010/ai466e/ai466e07.htm>, Acessado em: 04 nov. 2010.
- 42 RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. **Apostila de Análises Térmicas.** Universidade Federal de Santa Catarina. 2003.
- 43 CASSIMIRO, D. L. **Caracterização e estudo do comportamento térmico dos adutos flunixina-meglumina e diclofenaco-meglumina.** 2010. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista,. Araraquara, 2010.
- 44 CANEVAROLO Jr., S.V. **Técnicas de caracterização de polímeros.** São Paulo: Artliber Editora, 2004. 445p.
- 45 KOBELNIK, M. **Síntese, caracterização, estudo termoanalítico e cinético do 2-metoxibenzalpiruvato de Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn, no estado sólido.** 2009. 253 f. Dissertação (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista,. Araraquara, 2009.
- 46 LEMOS, A. B. Generalidades da Análise Térmica. **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens.** Vol 15, n 3. 2003.
- 47 MRL. **Modulated Differential Scanning Calorimetry.** Disponível em:
<http://www.mrl.ucsb.edu/mrl/centralfacilities/polymer/ModDSC.html> Acesso em: 02 jun. 2011.

48 KAISER, G. **Temperature-Modulated Differential Scanning Calorimetry (TM-DSC) at High-Temperatures by Netzsch.** 2009. Disponível em: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=4982>. Acesso em: 02 jun. 2011.

49 SOUZA, J. A. **Disciplina de Termodinâmica. Apostila** Curso Técnico do Petróleo. Universidade Federal do Paraná. 21 p.2004

50 _____ **TERMODINÂMICA E TEORIA CINÉTICA.** Disponível em: http://cee.uma.pt/people/faculty/luis.gomes/termo/P/p02b-mudanca_de_estado.pdf. Acesso em: 11 mai. 2011

51 GERMANO, M. A. **Estudo da ciência da água na variabilidade do ponto de fusão da sacarose da cana-de-açúcar utilizando a caracterização termoanalítica.** 2005. 77 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista,. Araraquara, 2005.

52 INMETRO. **Açúcar: resumo de análises.** Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/acucar.asp>. Acesso em: 12 maio 2011.

53 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E 1756:** standard method for determination of total solid in biomass. West Coshohochen, 1995b. 3p.

54 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E 1755:** standard method for ash in biomass. West Coshohochen, 1995a. 3p.

55 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Conductivity. *2510 B: Laboratory Method*, 21^a ed. 2005

56 Determinação de Cinzas condutimétricas em Açúcar. CTTI – 5.1 – MT1-006. CTC. Versão 12.

57 HURTTA, M.; PITKANEN, I.; KNUUTINEN, J. Melting behaviour of D-sucrose, D-glucose and D-fructose. **Carbohydrate Research**, v 339, p 2267–2273, 2004.

58 LEE, J. W.; THOMAS, L. C.; JERRELL, J.; FENG, H.; CADWALLADER, K. R.; Schmidt, S;. Investigation of Thermal Decomposition as the Kinetic Process That Causes the Loss of Crystalline Structure in Sucrose Using Chemical Analysis Approach (Part II). **J. Agric. Food. Chem.** DOI: 10.1021/jf104235d. 2010.

59 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7 ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos. 2000. 490p.

60 OETTERER, M. **Química De Alimentos: Escurecimento Não Enzimático**. Apostila. Universidade de São Paulo “Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição. Disponível em: <http://www.esalq.usp.br/departamentos/lan/pdf/Quimica%20de%20Alimentos%20-%20Escurecimento%20nao%20enzimatico.pdf>. Acesso em: 12 nov. 2010.