

Francisco Wendel Batista de Aquino

Dextranas em açúcares e em aguardentes de cana

Tese apresentada ao instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências (Química Analítica).

Orientador: Prof. Dr. Douglas Wagner Franco

São Carlos

2009

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao caráter do meu pai Heron, ao amor incondicional da minha mãe Ana Maria, e as minhas irmãs Elba por sua generosidade, e Lígia por sua alegria.

AGRADECIMENTOS

A Deus ...

Aos meus pais Heron e Ana, pelo amor, confiança, educação, e pelos exemplos de uma vida de paz e dignidade.

A Elba e Ligia pelo amor e por fazerem valer a palavra irmão.

As minhas queridas sobrinhas Thainá e Thais, pelo simples fato de vocês existirem.

Aos meus tios(as) e demais familiares, pelo carinho e incentivo. Aos meus avós Joaquim e Erice, Abílio e Josefa (*in memoriam*) por terem me dado muitos motivos para guardá-los no coração e ao meu tio José Eudes (*in memoriam*) que foi o meu primeiro professor de química.

Ao prof. Douglas Wagner Franco, pelas oportunidades e confiança.

Aos amigos(as) que fazem ou fizeram parte do LDQA, Carlos Galinaro, Alexandre Ataide, Daniel, Silmara, Ivonete, Felipe, André Barbie, Fernanda, Olívia, Eduardo, Roni, Regina, Natália, e Silvia.

A Veroneide, pela amizade e auxílio na realização deste trabalho.

Ao Pedro Bertarini por ser uma das pessoas mais humanas que tive o prazer de conhecer, ao Guilherme Lage por ter sido sempre um amigo tão atencioso e a Fernanda Bertarini pela agradável convivência nos últimos meses do doutorado.

Aos meus inestimáveis amigos de república Tauries, Ivan, Edgar, Eduardo, Fabio e a todos os agregados que por lá sempre estiveram nos inesquecíveis momentos de alegria.

Ao Elmo da Silva, do Centro de Tecnologia Canavieira (Piracicaba – SP), pelas amostras cedidas e pela grande colaboração na respostas de questionamentos técnicos não limitados somente a este trabalho.

Ao Roberto Machado de Moraes do Instituto de Tecnologia de Alimentos (Campinas – SP), pelas amostras cedidas.

Ao Julio e ao Paulo do Laboratório de saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos USP, pelo apoio nas análises turbidimétricas.

Ao professor Fernando Valadares Novaes, pela atenção, presteza com as quais sempre respondeu as minhas perguntas.

Aos amigos de todo Brasil que teve a alegria de fazer no IQSC.

Ao Jackson Carvalho, sempre um amigo e incentivador.

A todos os amigos(as) do Crato, sempre trago a lembrança de vocês comigo.

Aos funcionários do IQSC, e em especial a Silvia e Andreia do serviço de Pós-Graduação, e a Bernadete da biblioteca que contribuíram com para a realização deste trabalho.

A CAPES, pela bolsa concedida.

A todos as pessoas e instituições que de alguma maneira, contribuíram para a execução deste trabalho.

*"Se o conhecimento pode criar problemas, não é através da
ignorância que podemos solucioná-los."*

Isaac Asimov

RESUMO

O Brasil é atualmente o maior produtor e exportador mundial de açúcar e a aguardente de cana aqui produzida é a terceira bebida destilada mais consumida no mundo. Contudo, estes produtos ainda têm a sua qualidade afetada pela presença de Dextranas. Devido à sua origem (produto secundário do metabolismo bacteriano) e por conta das suas propriedades físico-químicas, as dextranas constituem um importante meio para a avaliação da qualidade do açúcar. No âmbito industrial, as dextranas podem causar diversos problemas ao setor alimentício que utiliza o açúcar como matéria-prima, além de estarem diretamente relacionadas à formação de precipitados na aguardente de cana adoçada. Este trabalho apresenta o primeiro perfil da distribuição de massa molar das dextranas presentes no açúcar brasileiro em função dos seus valores de M_n , M_w , M_z e polidispersividade, os quais exercem influência significativa sobre suas características físico-químicas. Estes parâmetros foram determinados via cromatografia líquida de exclusão por tamanho. O perfil de distribuição de massa molar traçado exibiu, majoritariamente, a presença de dois grupos de dextranas com valores de M_w médios de $5,0 \times 10^6$ e $4,8 \times 10^4$ Da, e, ocasionalmente, a presença de dextranas que foram classificadas num terceiro grupo com massas molares da ordem de 10^5 Da. Através deste perfil, foram avaliadas, em sistemas modelo aguardente-dextrana, as influências dos fatores temperatura, acidez, presença dos íons metálicos Cu^{II} , Fe^{III} , Ca^{II} e Mg^{II} e incidência de luz sobre a velocidade de formação dos depósitos de dextranas na aguardente de cana. Demonstrou-se que a acidez e a temperatura foram os fatores que mais influenciam na velocidade de precipitação das dextranas em aguardentes de cana adoçadas.

Palavras-chave: Açúcar, Aguardente de Cana, Dextranas, Precipitados.

ABSTRACT

Brazil is the largest producer and exporter of sugar in the world, and the cachaça is the third most produced distilled beverage in the world. However, these products have their quality affected by the presence of dextrans. Because of its origin (a secondary compound of bacterial metabolism) and due to its physical-chemical properties, the dextrans are an important indicator to assess the sugar quality. Dextrans can lead to problems in processed food production, and it has a strong relation with insoluble deposits in sugared sugar cane spirits. The dextran molecular mass distribution profile in terms of M_n , M_w , M_z and polydispersity in Brazilian sugars are reported for the first time. The analyses were accomplished by Size-exclusion chromatography, using a refraction index detector. In most of the sugar samples, it was possible to identify two major groups of dextrans with M_w averages of 5.0×10^6 e 4.8×10^4 Da. A third group of dextrans with M_w of 10^5 was occasionally observed. With this data, model systems were built to assess the influence of the temperature, acidity, presence metallic ions Cu^{II} , Fe^{III} , Ca^{II} , and Mg^{II} , light incidence in relation of dextran precipitation velocities. It is demonstrated that factors temperature and acidity are the most influential in the dextran precipitation velocity in sugar cane spirits.

Keywords: Sugar, Sugarcane Spirit, Dextran, Insoluble Deposits.

Lista de Figuras

Figura 1. Fluxograma geral do processo de produção da aguardente de cana ou da cachaça.....	21
Figura 2. Precipitados de dextranas em uma aguardente de cana	25
Figura 3. Estrutura química de um segmento de uma molécula de dextrana.....	28
Figura 4. Representação do mecanismo da ação catalítica da enzima dextranase.....	29
Figura 5. Mecanismo da formação das ramificações $-(1 \rightarrow 3)$ das dextranas.....	30
Figura 6. Padrão normal dos cristais de açúcar x Cristais de açúcar alongados por conta da presença de dextranas	32
Figura 7. Representação da relação entre o perfil de eluição e a curva de calibração na SEC.....	38
Figura 8. Curva cumulativa e curva de distribuição de massa de um polímero mostrando as suas principais distribuições de massas molares	39
Figura 9. Representação de um sistema de SEC típico	40
Figura 10. Curva de calibração utilizada para a análise de distribuição de massas das dextranas nos açúcares e nos precipitados das aguardentes adoçadas.....	48
Figura 11. Cromatograma por exclusão por tamanho de uma amostra de açúcar.....	58
Figura 12. Gráfico de scores e de pesos obtidos via PCA para todos os descritores analisados nas amostras de açúcar produzidas nas regiões nordeste e sudeste do Brasil	71

Figura 13. Gráfico de scores e de pesos obtidos via PCA de todos os descritores analisados nas amostras de açúcar originadas do nordeste, do sudeste e das usinas monitoradas.....	72
Figura 14. Gráfico de scores e de pesos obtidos via PCA para os principais descritores analisados nas amostras de açúcar originadas do nordeste, do sudeste e das usinas monitoradas.....	73
Figura 15. Micrografia de grânulos dos padrões de dextranas utilizados para compor os sistemas modelos monitorados	82
Figura 16. Turbidez dos sistemas aguardente-dextrana mantidos ao longo do tempo a 15 °C	83
Figura 17. Turbidez dos sistemas aguardente-dextrana mantidos ao longo do tempo a 25 °C	85
Figura 18. Turbidez dos sistemas aguardente-dextrana ao longo do mantidos tempo a 35 °C	86
Figura 19. Cromatogramas de uma mistura de dois padrões de dextranas, e de dextranas isoladas do resíduo de filtração de um xarope hidroalcoólico de açúcar utilizado para a adoçagem de uma aguardente de cana.....	92
Figura 20. Turbidez dos sistemas modelo aguardente-dextrana em concentrações de acidez total de 28,79 e 13,91 mg de ácido acético/100mL A.A. ao longo do tempo a uma temperatura de 25 °C, e de 28,79 mg de ácido acético/100mL A.A. mantidos ao longo do tempo a uma temperatura de 15 °C.....	94

Lista de Tabelas

Tabela 1. Limites estabelecidos pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento para os congêneres e contaminantes da aguardente de cana	18
Tabela 2. Principais variáveis relativas aos processos de destilação que influenciam o desempenho e a qualidade da aguardente produzida	23
Tabela 3. Especificações físico-químicas dos principais tipos comerciais de açúcar produzidos na Brasil.....	33
Tabela 4. Avaliação da precisão e exatidão da metodologia cromatográfica utilizada nas análises de distribuição de massa molar das dextranas nas amostras de açúcar e de depósitos das aguardentes analisadas	49
Tabela 5 Condições analíticas utilizadas na análise dos elementos Ca, Mg, Cu e Fe via ICP-OES.....	51
Tabela 6. Valores dos parâmetros de caracterização da distribuição de massa molar em Da e de polidispersividade das dextranas presentes em açúcares da região nordeste do Brasil (safra 2006/2007)	53
Tabela 7. Valores dos parâmetros de caracterização da distribuição de massa molar em Da e de polidispersividade das dextranas presentes em açúcares da região sudeste do Brasil (safra 2006/2007)	55
Tabela 8. Valores dos parâmetros de caracterização da distribuição de massa molar em Da e de polidispersividade das dextranas presentes em açúcares originados de 10 usinas da região sudeste do Brasil, monitoradas durante 4 safras consecutivas (97/98 – 00/01)	61
Tabela 9. Percentuais relativos obtidos por meio das curvas cumulativas para as dextranas presentes nas amostras de açúcar via SEC.....	66

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

