

Unidade 6

Açúcar e álcool

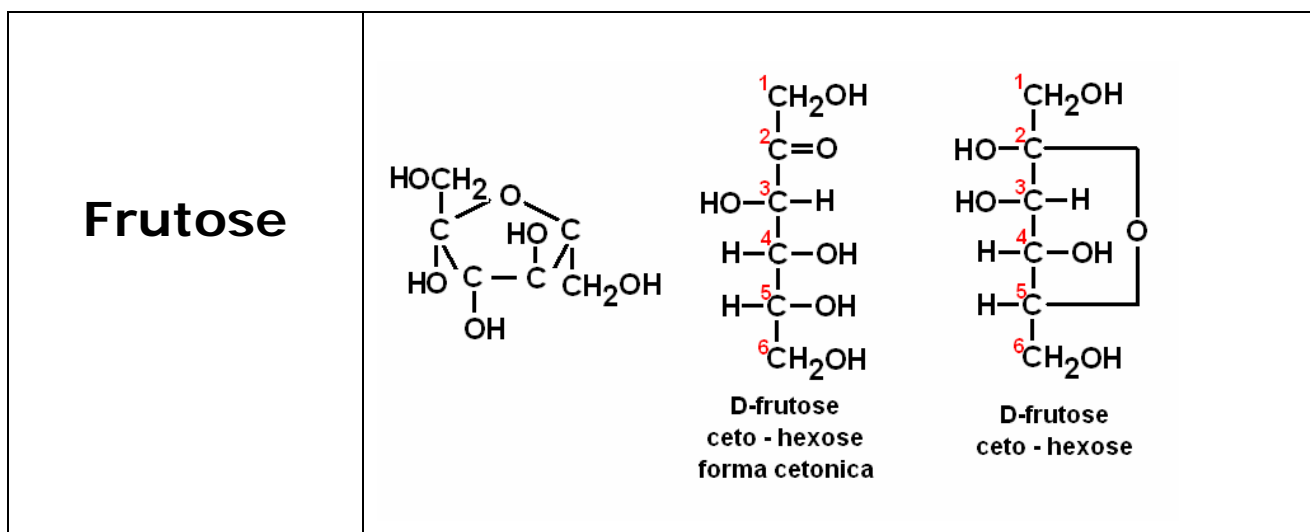
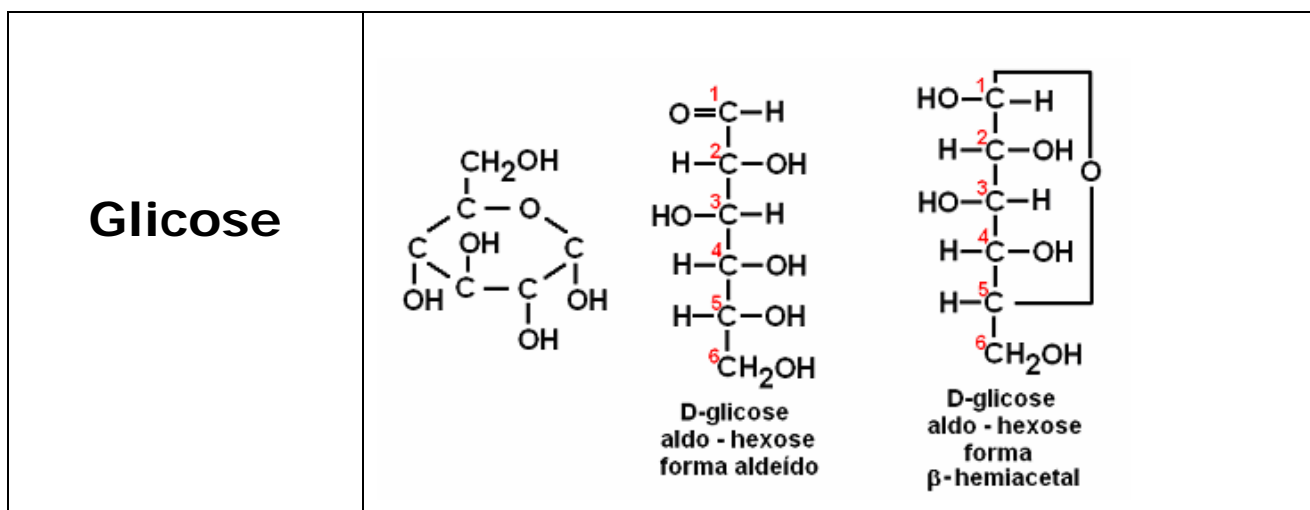
Açúcares

A sacarose é um dos açúcares presentes na cana-de-açúcar. Junto com ele também são encontrados os açúcares glicose e frutose. A diferença é que a sacarose está presente em grande concentração e os outros dois em quantidades muito pequenas.

Os açúcares são compostos químicos da família dos **carboidratos** ou hidratos de carbono ou, mais corretamente, glicídios. A denominação carboidrato se deve à sua fórmula bruta ser $C_n(H_2O)_m$. Observe que aparentemente temos água e carbono na molécula.

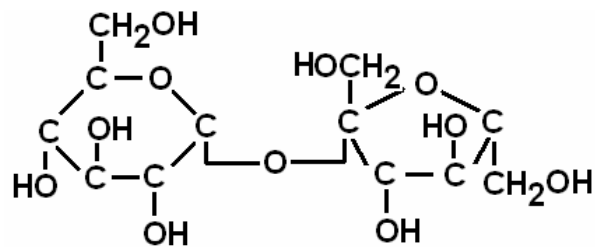
Os glicídios mais simples são sintetizados pelos vegetais. Eles possuem duas funções orgânicas a função álcool (-OH) em praticamente todos os carbonos, são poliálcoois, e possuem a carbonila como função aldeído (=O em um carbono terminal), ou como função cetona (=O em um carbono intermediário).

Observe estas funções nos açúcares glicose e frutose.



Os carboidratos podem ser classificados em **Monossacarídeos**, que são as moléculas de monossacarídeos menores possíveis. Os monossacarídeos não sofrem hidrólise, pois somente um açúcar compõe sua molécula. É o caso da glicose, frutose, manose, galactose, entre outros.

Quando temos carboidratos com dois açúcares em uma mesma molécula temos um **dissacarídeo**. O nosso principal exemplo de dissacarídeo é a sacarose, mas existem vários dissacarídeos importantes em nossa alimentação como a rafinose e a lactose. Os dissacarídeos sofrem hidrólise separando-se nos seus monossacarídeos fundamentais.



Os **Oligossacarídeos** são carboidratos que sofrem hidrólise produzindo de três a dez monossacarídeos, e os **Polissacarídeos** são glicídios que sofrem hidrólise e produzindo um número muito grande de monossacarídeos. Por exemplo, o amido a celulose a dextrana entre outros. etc.

Os açúcares possuem diversas funções que podem ser divididas em:

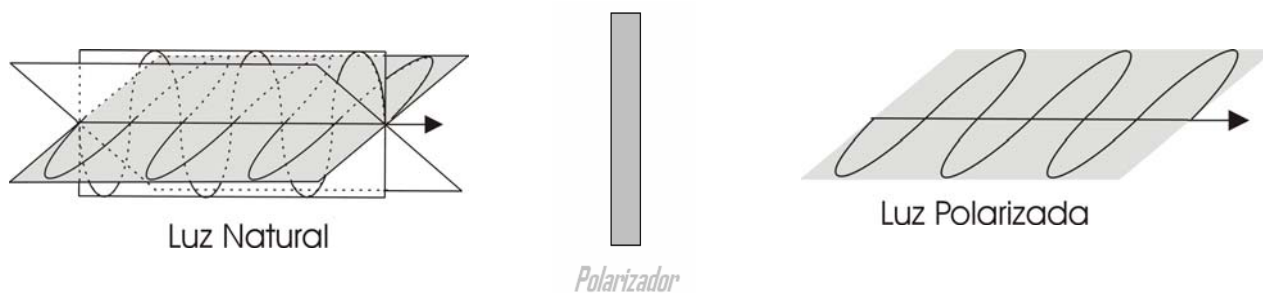
Nutricionais – os açúcares são carboidratos, substâncias fundamentais em nossa alimentação e que fornecem energia (400 cal por grama). É a matéria prima para construção das células em nosso organismo;

Sensoriais – São os agentes do sabor doce. Além disso, colaboram com a textura dos alimentos.

Tecnológicas – são substâncias químicas que podem dar origem à várias outras substâncias dependendo do processo tecnológico empregado, que geralmente é fermentativo. Exemplos de produtos que tem origem no açúcar são, Etanol, glutamato monossódico, ácido acético, entre muitos outros. Os monossacarídeos são agentes de escurecimento junto com aminoácidos participam das reações de escurecimento chamadas reações de Maillard, que ocorrem em função da presença das carbonilas.

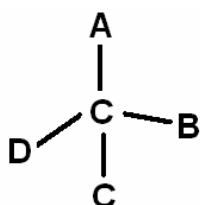
Atividade ótica

A luz branca comum possui naturalmente muitos planos de vibração. Ao passar por um polarizador ela emerge vibrando em um único plano. Esta luz que vibra em um único plano é chamada luz polarizada. Atividade ótica é a capacidade de girar o plano da luz polarizada.



Dessa forma, uma molécula é opticamente ativa quando possui a capacidade de girar o plano de uma luz polarizada. Os açúcares são compostos opticamente ativos.

Uma molécula orgânica possui atividade ótica quando possui um carbono assimétrico, que significa possuir um carbono onde estão ligados quatro grupos diferentes.

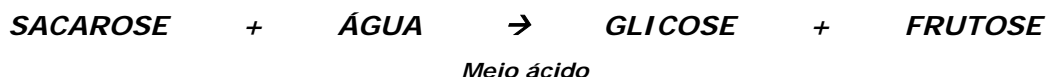


Uma luz polarizada ao passar por uma solução de açúcar tem o ângulo de seu plano de vibração modificado.

A rotação ótica depende da substância, ou seja, o ângulo de rotação varia de produto para produto. A sacarose desvia o plano da luz polarizada para a direita, ela é dextro-rotatória, e seu ângulo de rotação é de $65,5^\circ$. A glicose é dextro-giratória desvia a luz polarizada para a direita em $52,5^\circ$. A frutose, no entanto, é levo-giratória desviando o plano da luz polarizada para a esquerda em 92° angulares.

Hidrólise da sacarose ou inversão da sacarose.

A sacarose em meio ácido é hidrolisada, ou seja, a molécula é desdobrada em seus açúcares fundamentais, que são a glicose e a frutose.



Uma solução de água com sacarose gira o plano da luz polarizada para a direita em $65,5^\circ$. Esta solução ao ser hidrolisada gera os açúcares glicose e frutose, que alteram o ângulo de rotação do plano, invertendo-o. A solução que antes era dextro-rotatória, passa a ser levo-rotatória, como consequência da rotação proporcionada pela frutose que é inversa e quase o dobro da rotação proporcionada pela glicose. Daí a denominação de solução invertida.

Os produtos da reação de hidrólise da sacarose (glicose e frutose), são chamados de açúcares invertidos. Por possuírem características químicas redutoras eles também são

denominados muitas vezes de açúcares redutores. Assim, os açúcares redutores ou açúcares invertidos presentes na cana-de-açúcar são a glicose e a frutose.

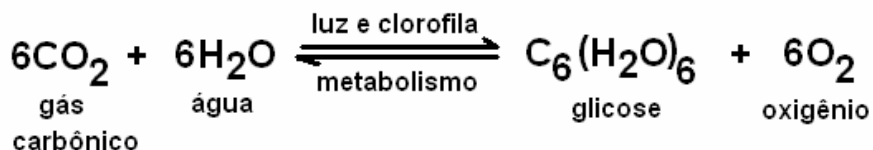
Polarização

Polarímetro é um equipamento capaz de medir a rotação angular que soluções de substâncias opticamente ativas causam no plano de uma luz polarizada. Esta medida é chamada de polarização.

Um Sacarímetro é um polarímetro calibrado para fornecer uma rotação de 100° quando submetido a uma solução de sacarose preparada com 26,00g em 100 mL de água. Desta forma quando medimos a polarização de um caldo de cana, estamos medindo o teor de sacarose através da rotação que ele provoca no plano da luz polarizada. Chamamos de POL (oriunda de polarização) o teor aparente de sacarose presente no caldo de cana já que a quantidade de açúcares redutores é pequena e a rotação de um açúcar neutraliza em parte a rotação do outro causando uma diferença pequena ao final.

Produção de açúcar

A produção de açúcar é a recuperação da sacarose presente na cana e que, na verdade, quem produziu foi a natureza através da reação de fotossíntese.



A cana pode ser vista como constituída de fibra, água e substâncias solúveis em água, ou como, bagaço e caldo.



Cana = fibra + água + sólidos solúveis

ou

Cana = bagaço + caldo

É no caldo de cana que se encontra a sacarose e junto com ela outras substâncias dissolvidas além de substâncias no estado coloidal, tornando o caldo turvo e esverdeado. Essas substâncias somadas são os sólidos solúveis do caldo ou **BRIX**.

Brix é, portanto a porcentagem de sólidos totais solúveis presentes no caldo, ou mais precisamente é a quantidade em gramas de sólidos solúveis presentes em 100 gramas de caldo.

Apesar de existirem no caldo algumas dezenas de substâncias químicas os principais constituintes são a água e a sacarose observe:

<u>Constituinte</u>	<u>Quantidade média em 100g de caldo</u>
Água	80
Sacarose	18
Glicose	0,6
Frutose	0,6
Sais Minerais	0,4
Outros Compostos Orgânicos Não Açúcares Solúveis	0,4

A produção de açúcar sob a forma de sacarose de cana-de-açúcar cristalizada é resultado de uma seqüência de operações industriais como pode ser observado:



Estas operações visam:

- Extrair a sacarose dos colmos de cana;
- Purificar o caldo extraído;
- Evaporar a água;
- Cristalizar a sacarose e remover a fração que não cristalizou.

Essas operações podem diferir em função do tipo de açúcar que se deseja produzir. Por exemplo, a etapa de sulfitação não é efetuada quando se quer produzir açúcar VHP, que é um açúcar de coloração amarelada.

A limpeza ou purificação ou ainda clarificação do caldo é a etapa onde está envolvido o maior número de reações químicas. Nesta etapa provocamos reações de oxirredução com a participação do enxofre (sulfitação), e as reações de precipitação com a formação de sais pouco solúveis envolvendo o íon cálcio e o ânion fosfato (Caleagem).

Ao caldo podem ser adicionadas substâncias que auxiliam a limpeza. Estas substâncias participam de reações de complexação e neutralização de cargas seguidas de aglutinações. São chamadas de auxiliares de decantação. As reações que ocorrem nesta etapa tornam o caldo uma solução de coloração amarela clara, e límpida.

Na etapa de clarificação também estão envolvidas reações de neutralização. O caldo que naturalmente apresenta um pH ao redor de 5,6 passa para a etapa de evaporação com um pH ao redor de 7. Isto é desejável pois o caldo de cana com um pH baixo, ou seja ácido, causa perda de sacarose por hidrólise ou inversão.

O caldo, depois de limpo, segue para a etapa de evaporação. Durante a evaporação da água o aumento da concentração dos constituintes e a temperatura elevada favorecem algumas reações indesejáveis como: reações de precipitação que causam incrustações e reações de escurecimento, as reconhecidas reações de Maillard, que ocorrem entre os açúcares redutores presentes e aminoácidos originários da cana e que não foram eliminados na etapa de clarificação. Os aminoácidos e outros compostos nitrogenados estão presentes mais abundantemente nas raízes e folhas da cana, por isso as reações de escurecimento são intensificadas quando são processadas canas com pontas.

O álcool

Álcoois como vimos é uma família de compostos orgânicos que possui o grupamento hidroxila (-OH) ligado a um átomo de carbono. O álcool combustível, produzido no Brasil a partir da cana-de-açúcar trata-se do etanol, um álcool contendo dois átomos de carbono.

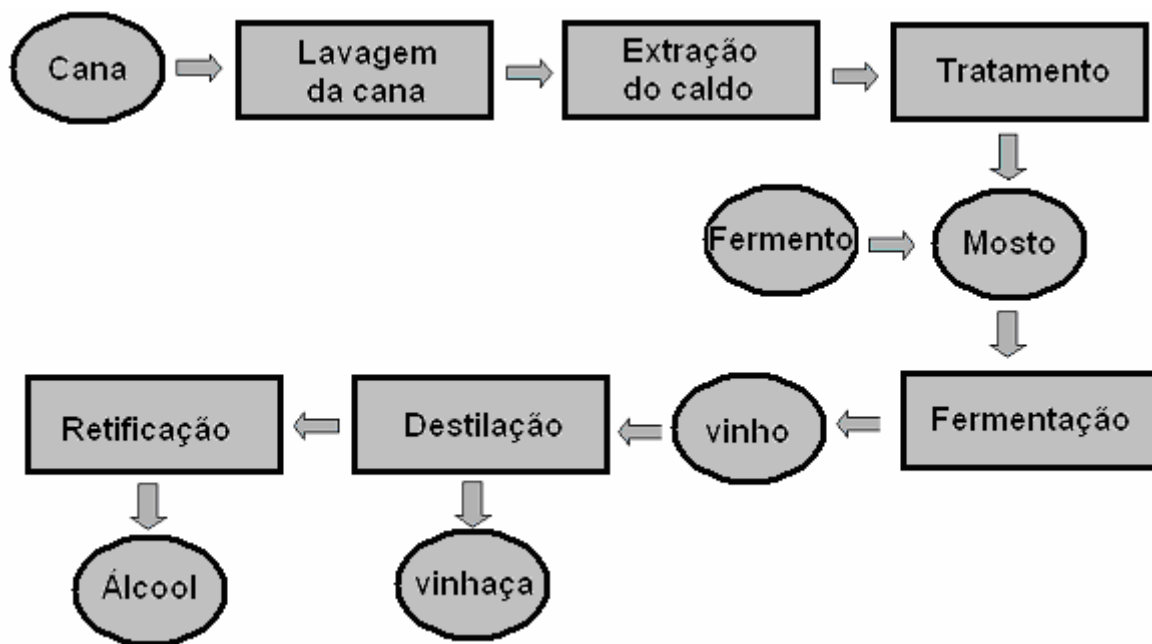


etanol

Existem duas formas de se obter o etanol, por via sintética, partindo de hidrocarbonetos não saturados (eteno e etino), e por via fermentativa, partindo de matérias-primas ricas em carboidratos como amido, celulose, mas especialmente açúcares.

O etanol ou álcool etílico é obtido através da fermentação dos açúcares presentes no caldo de cana. Na obtenção do álcool por via fermentativa distinguem-se três fases distintas o preparo do substrato, a fermentação e a destilação.

O caldo extraído da cana é tratado e diluído para receber o fermento que irá transformar a sacarose principalmente em etanol durante a fermentação. O produto da fermentação é o vinho que apresenta de 8 a 10% de etanol e que deverá ser destilado para separação deste composto.

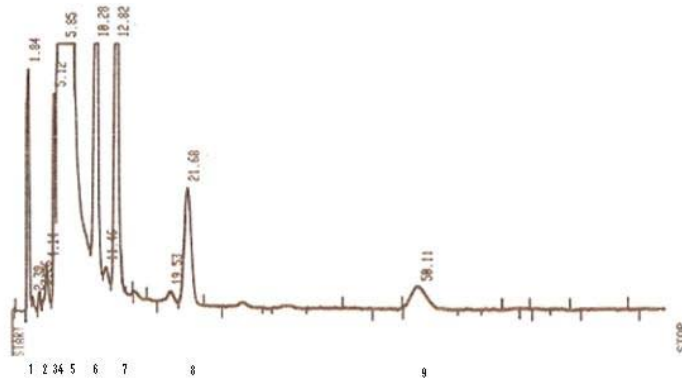
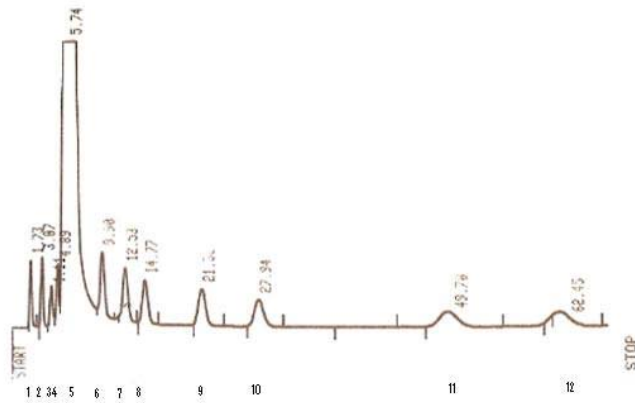


Na destilação do álcool obtém-se uma mistura hidroalcoólica 96:4, ou seja, em cada 100mL da solução temos 96mL de álcool e 4mL de água.

Esta mistura não é constituída somente de etanol e água, existem outras substâncias que chamamos de contaminantes e que estão presentes em quantidades muito pequenas, mas que são importantes do ponto de vista de especificações do produto. Alguns dos contaminantes são provenientes do caldo e permaneceram no vinho passando pela destilação. Outros são produzidos na fermentação e outros ainda podem surgir de reações que ocorrem após a destilação ou pode ser adicionado como é o caso do sódio e do cloro. Quando o álcool apresenta uma alta acidez alguns fabricantes adicionam hidróxido de sódio ao produto com a intenção de provocar a neutralização dos ácidos presentes, conseguindo que seu produto fique dentro das especificações. Esta reação gera água, mas também o sal que é prejudicial aos motores dos veículos.

A macro composição do álcool produzido a partir da cana-de-açúcar, segundo o diagrama de blocos descrito anteriormente, onde o vinho sofre destilação e retificação, mas não desidratação, é 96% de etanol e 4% de água, porém, outros componentes como, metanol, álcoois de peso molecular maior que o etanol, aldeídos, ésteres e cetonas são produzidos na fermentação alcoólica e não são removidos totalmente na destilação.

Observe os cromatogramas (resultado da análise cromatográfica), de duas amostras diferentes de álcool hidratado, um de boa qualidade e um de má qualidade. Observe a quantidade de componentes secundários que podem estar presentes.



Padrão para comparação confeccionado com álcool extra fino contaminado com quantidades conhecidas de: pico1 acetaldeído, pico2 acetona, pico3 metanol, pico4 acetato de etila, pico6 iso-propanol, pico7 acetal, pico8 1-propanol, pico9 iso-butanol, pico10 1-butanol, pico11 iso-amílico e pico12 n-amílico. Observe que o pico de numero 5 é o etanol.

Cromatograma de uma amostra contendo muitos contaminantes e em grande quantidade. Observe que esta amostra contém os picos: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, não contém o 8º pico, contém o 10º e o 11º e não contém o 12º pico.

Cromatograma de uma amostra de álcool etílico extra fino. Observe que apresenta praticamente somente o metanol como contaminante.

O álcool hidratado pode ainda sofrer desidratação. A desidratação do azeótropo, ou seja, a remoção dos 4% de água presentes no álcool hidratado pode ser conduzida de várias maneiras que serão tratadas nas aulas de produção de etanol. O álcool desidratado também possui traços de contaminantes que podem estar presentes dentro de alguns limites.

A tabela abaixo apresenta algumas especificações para diferentes classificações de álcool hidratado e anidro.

Parâmetro	Unidade	ANIDRO (AEAC)	Hidratado (AEHC)	Industrial (AEHNC)	Neuro (AEHR)
Massa Específica a 20 °C	Kg/m ³	max. 791,5	809,3 +/- 1,7	807,6 +/- 1,1	max 806,5
Teor Alcoólico	°INPM	min 99,3	93,2 +/- 0,6	93,8 +/- 0,4	min 94,2
Alcalinidade	-	negativa	negativa	negativa	negativa
materiais não voláteis 105 °C	mg/l	max 30	max 30	max 50	max 30
Acidez Total (acética)	mg/l	max 30	max 30	max 30	max 15
Condutividade Elétrica	microS/m	max 500	max 500	-	-
pH	-	-	6,0 à 8,0	-	-
Metais	Cobre	mg/kg	max 0,07	-	-
	Ferro	mg/kg	-	max 5	-
	Sódio	mg/kg	-	max 2	-
Anions	Sulfato	mg/kg	-	max 4	-
	Cloreto	mg/kg	-	max 1	-
Aspecto(*)	-	Límpido e incolor	Límpido e incolor	Límpido e incolor	Límpido e incolor
Aldeídos, em Aldeído Acético	mg/l	-	-	max 60	max 10
Esteres em Acetato Etila	mg/l	-	-	max 80	max 20
Alcoóis Superiores	mg/l	-	-	max 60	max 10
Álcool Metílico	mg/l	-	-	-	max 40
Benzeno	mg/kg	-	-	abaixo de 0,1	abaixo de 0,1
Cor APHA	-	max 2,5	max 2,5	max 2,5	max 2,5

Para álcool etílico hidratado combustível, por exemplo, o teor de contaminantes orgânicos (álcoois superiores, ésteres, aldeídos e outros), não é especificado nem investigado uma vez que estes compostos também são combustíveis.

As especificações são propostas geralmente com base nos produtos que são fabricados. A avaliação dos parâmetros de especificação são importantes pois composição muito diferente das especificações podem ser sinal de adulteração do produto que está sendo comercializado.