

USO DE Al^{+3} PARA EVITAR FORMAÇÃO DE FLOCOS EM AGUARDENTE DE CANA

MARIA GABRIELA B. KOBLITZ *

ROBERTO H. MORETTI **

Buscou-se metodologia que possibilitasse o tratamento de xaropes de sacarose, para evitar a formação de flocos em aguardentes de cana "arredondadas" com açúcar cristal tipo superior. Para tanto, foram testadas diferentes combinações de polícoreto de alumínio, polieletrólitos e valores de pH, de acordo com o planejamento experimental de superfície de resposta. Pretendeu-se também estabelecer método rápido para avaliação da eficiência dos tratamentos. De acordo com a tecnologia desenvolvida foi possível prolongar a estabilidade dos xaropes em álcool. Entretanto, não foi possível estabelecer relações diretas entre a estabilidade e os métodos usados para estimá-la.

1 INTRODUÇÃO

A aguardente de cana é a bebida destilada mais consumida no Brasil, movimentando cerca de 2 bilhões de dólares em vendas por ano (1). O destilado da fermentação alcoólica do caldo de cana pode ser, posteriormente, adoçado com $\pm 2\%$ de açúcar cristal. Esta prática, denominada de "arredondamento", é derivada da exigência do consumidor, mas pode causar o surgimento de flocos cerca de 4 meses após o engarrafamento, devido à presença de "gomos" nos cristais de sacarose, que se insolubilizam em álcool. De acordo com IMRIE & TILBURY (2) e KITCHEN (3) já foram isolados e identificados dez diferentes tipos de polissacarídeos que podem ser responsáveis por este problema. Sabe-se que a maioria dos polissacarídeos presentes no caldo de cana não são removidos durante o processo de clarificação (4). Além disso, os métodos indicados para sua remoção posterior não podem ser aplicados em xaropes por motivos econômicos (ultra-filtração), ou de segurança do consumidor (uso de sais de chumbo) (5 e 6).

* Mestranda, Departamento de Tecnologia de Alimentos (DTA), Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA), Universidade de Campinas (UNICAMP), SP.

** Prof. Titular, DTA/FEA/UNICAMP, Campinas - SP.

O uso de sais de alumínio vem sendo testado com sucesso em vários países, com o objetivo de substituir os reagentes que contêm chumbo, na clarificação de amostras (que serão submetidas à leituras em polarímetro) (7). Esta clarificação é necessária pois a presença de gomas interfere na resposta obtida, mascarando a pureza do caldo testado. O alumínio é ainda rotineiramente utilizado em estações de tratamento de água, para remoção de colóides da mesma, de modo a torná-la potável (8). Devido a esta capacidade complexante e ao seu caráter não tóxico testou-se o Al^{+3} para remoção de polissacarídeos do xarope de açúcar cristal superior, que floculam em aguardente de cana.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

- Açúcar 1: cristal tipo superior destinado à indústria;
- Açúcar 2: cristal tipo superior destinado ao consumo;
- Policloreto de alumínio em sua forma líquida e com 10% do ingrediente ativo;
- Polieletrólito: Magnofloc LT27;
- Terra diatomácea;
- Carbonato de sódio.

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Tratamento do xarope

Para os tratamentos testados algumas condições seguiram a planilha gerada pelo planejamento experimental, a partir do *software* STATISTICS for Windows (Tabela1). Outros como: temperatura (85 °C), tempo de agitação (15 seg = rápida e 15 min. = lenta) e rotação (60 rpm = rápida e 30 rpm = lenta) foram mantidas fixas.

Para os tratamentos foram preparados xaropes com 60% de sacarose, os quais receberam adição de todos os reagentes e sofreram agitação, como determinado acima, em homogeneizador de haletas. Após o tempo fixado, as amostras foram filtradas à vácuo e armazenadas sob refrigeração.

TABELA 1 - PARÂMETROS VARIÁVEIS DOS ENSAIOS REALIZADOS

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

* Policloreto de alumínio.

2.2.2 Metodologia de análise

O teste usado pelas indústrias produtoras e engarrafadoras de aguardente é empírico, relacionando o tempo de estabilidade em álcool a 85% com o tempo de floculação no produto (álcool a 40%), da seguinte forma: precipitação em álcool a 85% até 70 horas e precipitação no produto até 4 meses. Se o xarope não provocar formação de flocos até 70 horas, subentende-se que não haverá formação dos mesmos no produto final.

Neste trabalho as amostras tratadas foram colocadas em álcool a 85% e observadas a cada 12 horas até o total de 84 horas de repouso. As amostras que não apresentaram flocos até esta marca foram deixadas até 192 horas em repouso e observadas com a mesma frequência. Para entrada dos dados no programa estatístico foram atribuídos valores de 0 a 4 aos tratamentos de acordo com o surgimento dos flocos, ou seja, um ponto para cada observação positiva (com presença de flocos).

Por ser visual, o teste do álcool é o método mais direto para comprovação da estabilidade do xarope. Entretanto, além de demorar no mínimo 70 horas é muito subjetivo, pois depende do observador. Para substituí-lo foram propostas as três seguintes metodologias:

- **Turbidez em álcool**

As soluções obtidas no teste do álcool foram submetidas a banho de ultrassom para destruição dos flocos e lidas em turbidímetro. Esperava-se que quanto mais flocos fossem formados, maior seriam as respostas em NTU (unidades nefelométricas de turbidez).

- **Polissacarídeos totais (9)**

Os xaropes tratados foram dialisados em membrana de celulose por 24 horas e o conteúdo retido, submetido ao teste colorimétrico de antrona para quantificação dos polissacarídeos remanescentes. Era esperado que as amostras que apresentassem menor floculação tivessem menor valor de polissacarídeo residual.

- **Polarização (10)**

As amostras tratadas foram submetidas à leitura em polarímetro e os resultados comparados com amostra clarificada pelo método convencional (com sais de chumbo). Esperava-se que aquelas com melhores resultados no teste do álcool se aproximassem mais da amostra padrão.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 FORMAÇÃO DE FLOCOS

Tanto para o açúcar 1 quanto para o açúcar 2, os melhores tratamentos (listados na Tabela 2) aumentaram o tempo para surgimento dos flocos em 48 horas. O açúcar 1, sem qualquer tratamento, apresentava flocos após

48 horas de repouso no teste e, com tratamento, a floculação ocorreu em torno de 96 horas de repouso. O açúcar 2, sem tratamento, apresentava flocos com 24 horas de repouso e passou a apresentá-los após 72 horas de repouso. Como ambos os açúcares ultrapassaram a marca de 70 horas sem apresentar flocos acredita-se que ambos, após os tratamentos indicados, poderiam ser usados no arredondamento de aguardentes de cana sem provocar aparecimento de flocos no produto final.

TABELA 2 - TRATAMENTOS QUE AUMENTARAM A ESTABILIDADE DOS XAROPES EM 48 HORAS

Tratamentos	Açúcar	
	Açúcar 1	Açúcar 2
	1,9,10,11,12, 13,14,5,16,17	12

O melhor tratamento, para cada açúcar, deve ser determinado pela análise das superfícies de resposta geradas pelo software usado (Figuras 1 e 2).

FIGURA 1 - SUPERFÍCIE GERADA PARA A VARIÁVEL FORMAÇÃO DE FLOCOS PELO SOFTWARE USADO - AÇÚCAR 1

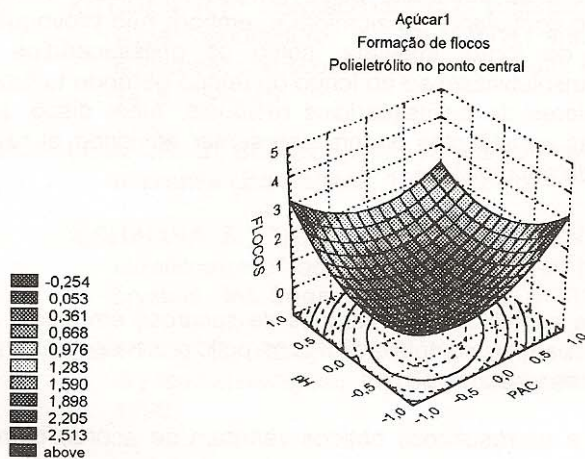
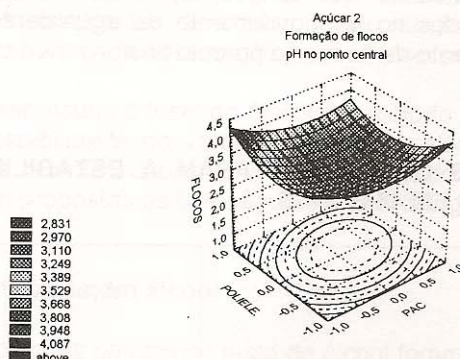


FIGURA 2 - SUPERFÍCIE GERADA PARA A VARIÁVEL FORMAÇÃO DE FLOCOS PELO SOFTWARE USADO - AÇÚCAR 2



3.2 MÉTODOS INDIRETOS DE AVALIAÇÃO

Não foi possível estabelecer relações diretas entre as respostas obtidas pelos métodos testados e o teste do álcool. Os resultados não se comportaram do modo esperado em nenhum dos casos estudados. Acredita-se que isto tenha acontecido devido à possível formação de compostos de pesos moleculares intermediários entre os que ficaram retidos pela filtração e o da sacarose. Estes compostos podem ter sido gerados pelo processo coagulante do alumínio e, embora não provoquem formação de flocos de forma imediata, como os polissacarídios já presentes no açúcar, insolubilizam-se ao longo do tempo gerando turbidez e aumentando os valores de polissacarídios residuais. Além disso, por serem açúcares, estas substâncias podem apresentar atividade ótica, o que dificulta a leitura da polarização.

4 CONCLUSÃO

É possível aumentar a estabilidade de xaropes de sacarose em álcool ao longo do tempo com uso de complexação com policloreto de alumínio, polieletrólitos em valores alcalinos de pH.

O melhor tratamento e os resultados obtidos variaram de acordo com o açúcar usado.

O melhor método para avaliar a eficiência dos tratamentos é o uso do teste do álcool a 85%.

É possível que os tratamentos promovam a síntese de compostos que permanecem no xarope final, podendo provocar turbidez e serem oticamente ativos.

Abstract

This work had a goal to find a methodology, which would enable treatment of saccharose syrups to avoid haze formation in sugarcane spirits sweetened by superior type crystal sugar. Different treatments using aluminum polychloride, polyelectrolytes and different pH values were tested, using the assays determined by the response-surface experimental plan methodology. It was also tried to determine a rapid method to evaluate the treatment efficiency. According to the developed technology, it was possible to increase the stability of the syrups in alcohol. However, it was not possible to establish a direct relationship between this stability and the methods used for its estimation.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 WALLIS, G., KENNEDY, J. D. O mercado brasileiro de embalagens. In: A INDÚSTRIA brasileira de embalagens. 11.ed. [São Paulo], 1996. p. 111-122. (Brazilpack'96: Parte I).
- 2 IMRIE, F.K.E, TILBURY, R.H. **Polyssacarides in sugar cane and its products**. Amsterdam : Elsevier, 1972. [50] p.
- 3 KITCHEN, R.A. Polysaccharides of sugarcane and their effects on sugar manufacture. In: CHEMISTRY and processing of sugarbeet and sugarcane. Amsterdam : Elsevier, 1988. Cap. 14, p. 234-245.
- 4 LEME JR., J., BORGES, J.M. **Açúcar de cana**. Piracicaba : Imprensa Universitária, 1965. 320 p.
- 5 KISHIHARA, S., TAMAKI, H., WAKINSHI, N., FUJII, S. Effect of ultrafiltration of factory sugar solution on growth of sucrose crystals. **Int. Sugar Journal**, v. 95, n. 1135, p. 273-277, 1993.
- 6 CLARKE, F.S., BOURGEOIS, J. A simple and safe replacement for dry lead subacetate. **Int. Sugar Journal**, v. 92, n. 1094, p. 72, 1990.

- 7 BRADBURY, G.A., URQUAT, R.M., CURTIN, J.H., McCOWAGE, R.J. The effect of dextran on raw sugar polarisation. **Sugar Journal**, p. 11-13, Jan. 1986.
- 8 CAMPOS, J.R., POVINELLI, J. Coagulação. In: **TÉCNICA de abastecimento e tratamento de água**. São Paulo : Faculdade de Saúde Pública/USP, 1974. v.2., Cap. 21.
- 9 DREYWOOD, R. Qualitative analysis for carbohydrate material. **Ind. Eng. Chem. Anal.**, v. 18, p. 499, 1946.
- 10 AMORIN, H.V. **Métodos analíticos para o controle da produção de álcool e açúcar**. 2.ed. Piracicaba : FERMENTEC/FEALQ/ESALQ/USP, 1996. 230 p.