

UNIVERSIDADE DO PORTO  
FACULDADE DE ENGENHARIA

PRODEP - Medida 4.3/7/6/92/93

Estágio 3.11 - "Estudo da Inclusão de Corantes em Cristais de Sacarose"

Susana Oliveira Sá



4

EE(04-2)14691972/5A8  
13 10 09

REFERENCIA DO PROJECTO -  
PRODEP - Medida 4.3/7.6/92/93

PARECER TÉCNICO

Acompanhei os trabalhos de estágio realizados na RAR - Refinarias de Açucar Reunidas, SA pela aluna Susana Maria de Alcântara Oliveira Sá, bem como apreciei os trabalhos produzidos e o relatório oportunamente apresentado.

Com base no acompanhamento referido, considero que aqueles trabalhos reflectem o trabalho efectivamente realizado, revelando empenhamento da estagiária.

Sou portanto de parecer que foram plenamente atingidos os objectivos inicialmente propostos.

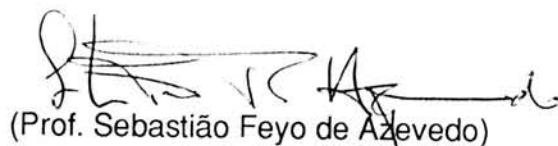
Porto, 15 de Dezembro de 1993

O Supervisor do Estágio na RAR - Refinarias de Açucar Reunidas, SA



(Eng. Luis San Miguel Bento)

O Supervisor do Estágio na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

  
(Prof. Sebastião Feye de Azevedo)

3.ii

ESTUDO DA INCLUSÃO DE CORANTES EM CRISTAIS DE SACAROSE

Susana Maria de Alcântara Oliveira Sá

Relatório de Estágio Realizado na R.A.R.- Refinarias  
de Acúcar Reunidas sob a supervisão dos engenheiros:

Luis San Miguel Bento

Sebastião Feye de Azevedo

## **INDICE**

<b>1-</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2-</b>	<b>TRABALHOS PRÁTICOS</b>	
<b>2.1-</b>	<b>Estudo da sensibilidade dos corantes ao pH .....</b>	<b>4</b>
<b>2.2-</b>	<b>Estudo da incorporação de cor em cristais de sacarose .....</b>	<b>6</b>
<b>2.3-</b>	<b>Estudo da interferência de impurezas na inclusão de cor.....</b>	<b>12</b>

## 1-INTRODUÇÃO

A presença de cor em açúcar é um tema que tem sido abordado por diferentes autores em todo o mundo e ao longo de muitos anos. É comum a todos o facto dos corantes presentes em cristais de sacarose serem de natureza complexa, estando em estudo a sua formação ao longo do processo de refinação, bem como métodos de remoção e prevenção.

As condições de processamento, altas temperaturas e pH's extremos, tanto ácidos como alcalinos, desenvolvem mudanças na estrutura molecular do açúcar, aumentando a sua reactividade. Por esta razão tornam-se capazes de reagir com inúmeros compostos no licor (com estruturas diferentes), produzindo na maior parte das vezes um número ilimitado de moléculas corantes complexas.

Os principais corantes formados no decorrer do processo são: Caramelos; Melanoidinas e Produtos da Degradação Alcalina (ADP's)

**Os Caramelos**, são produtos da degradação da sacarose por aquecimento a temperaturas superiores à temperatura de fusão. A evaporação progressiva leva a uma variedade de produtos de degradação coloridos.

**Os ADP's**, são substâncias coradas provenientes da degradação alcalina das hexoses.

**As Melanoidinas**, são produtos de condensação entre hexoses e amino-ácidos.

A cor no exterior do cristal pode ser controlada pelo processo de lavagens em centrífugas, mas a cor no interior do cristal não pode ser eliminada, determinando a cor final do açúcar. Existem dois grupos principais de factores que determinam a cor interna nos cristais de sacarose. O primeiro inclui as condições físicas sob as quais ocorre a cristalização. O segundo está relacionado com as impurezas. Não há dúvida que tais propriedades como peso molecular e distribuição de carga eléctrica, juntamente com o tipo e quantidade de corante, podem afectar a absorção, inclusão e cocristalização das impurezas no cristal.

O peso molecular dos corantes tem interesse na medida em que, o maior ou menor peso molecular de um corante condiciona a sua afinidade para o cristal, bem como a sua localização no mesmo. Assim corantes de alto peso molecular, que têm tendência a aumentar durante o processo de refinação, são de difícil remoção e são preferencialmente ocluídos no cristal. Corantes de médio e baixo peso molecular são encontrados tanto no interior, como à superfície do cristal.

Existe uma relação entre o peso molecular dos corantes e sensibilidade ao pH. Corantes de elevado peso molecular não são sensíveis a mudanças de pH.

## 2- TRABALHOS PRATICOS

### 2.1- ESTUDO DA SENSIBILIDADE DOS CORANTES AO PH

Corantes: Caramelo

Melanoidina ácida

Melanoidina alcalina

ADP-glucose

ADP-frutose

Para cada corante foram-se os valores de atenuâncias (absorvância a 420 nm), a pH=4 e pH=9. (Tabela I)

Tabela I- Valores de Cor (em atenuâncias) obtidos para cada corante a pH=4 e pH=9 e valores I.V.

<u>CORANTES</u>	<u>pH=4</u>	<u>pH=9</u>	<u>I.V.</u>
ADP-glucose	362	766	2.116
ADP-frutose	350	659	1.880
Caramelos	769	850	1.105
Mel. ácida	518	530	1.020
Mel. alcalina	592	616	1.040

## **CONCLUSÕES:**

O valor I.V. (Indicator Value), é o termo aplicado para a razão entre a cor a pH=9 e cor a pH=4 medido a 420 nm.

Assim as melanoidinas têm pouca sensibilidade a variações de pH (1.020 e 1.040). Os ADP's são os mais sensíveis a variações de pH (2.116 e 1.880).

Como os corantes de elevado peso molecular são pouco sensíveis a variações de pH, então podemos concluir que as melanoidinas têm elevado peso molecular e os ADP's têm baixo peso molecular.

## 2.2- ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE COR EM CRISTAIS DE SACAROSE.

A fim de estudar a incorporação de cor em cristais de sacarose foi realizada uma experiência com licor concentrado da fabrica ao qual se adicionou um corante sintético:

- Caramelo
- Melanoidina ácida
- Melanoidina alcalina
- ADP-glucose
- ADP-frutose

A primeira parte da experiência foi realizada com Caramelo, melanoidina ácida e melanoidina alcalina.

A segunda parte da experiência foi realizada com ADP-frutose, ADP-glucose e licor (sem corante)

procedeu-se do seguinte modo:

Foi adicionado corante ao licor, de modo que a solução final resultante apresentasse: 50.0 Brix; pH=7 e uma cor ICUNSA entre 2000-2500.

A experiência foi realizada em três dias consecutivos num total de 62 horas.

As condições da primeira parte da experiência foram as seguintes:

pH	$^{\circ}$ Bx	T( $^{\circ}$ C)	Cs
8.00	72.9	44.0	1.05

As condições da segunda parte da experiência foram as seguintes:

pH	$^{\circ}$ Bx	T( $^{\circ}$ C)	Cs
8.00	72.0	42.0	1.05

Primeira Parte da experiência:

	<sup>o</sup> Bx	Abs(420nm)	côr ICUNSA
Caramelo	48.5	1.409	2381
Mel. al.	50.5	1.543	2482
Mel. ác.	47.8	1.353	2327
Licor	54.1	0.291	430

Segunda parte da experiência:

	<sup>o</sup> Bx	Abs(420nm)	côr ICUNSA
ADP-fructose	43.1	1.010	1967
ADP-glucose	53.3	1.446	2176
Licor	58.1	0.329	444

Primeira parte da experiência

TABELA1- Evolução do peso dos cristais ao longo do tempo

Tempo(h)	Var. peso	Caramelo	Melanoidina al.	Melanoidina ac.
17	Peso i.(g)	0.79	1.02	0.65
	Peso f.(g)	1.00	1.30	1.08
	% cresc.	26.6	27.5	66.2
22	Peso i.(g)	1.00	1.30	1.08
	Peso f.(g)	1.29	1.82	1.34
	% cresc.	29.0	40.0	24.1
23	Peso i.(g)	1.29	1.82	1.34
	Peso f.(g)	1.72	2.30	1.87
	% cresc.	33.3	26.0	39.6
62	% cresc.t	117.7	125.5	187.7

Segunda parte da experiência

TABELA2- Evolução do peso dos cristais ao longo do tempo

Tempo(h)	Var. peso	ADP-frutose	ADP-glucose	Licor
18	Peso i.(g)	0.94	1.16	1.1
	Peso f.(g)	1.31	1.72	1.16
	% cresc.	39.3	48.2	5.45
23	Peso i.(g)	1.31	1.72	1.16
	Peso f.(g)	1.80	2.25	1.63
	% cresc.	37.4	30.8	40.5
21	Peso i.(g)	1.80	2.25	1.63
	Peso f.(g)	2.33	2.95	2.29
	% cresc.	29.4	31.1	40.5
62	% cresc.t	106.2	110.1	86.5

TABELA 3- Cór apresentada pelos cristais no final da experiência, após dissolução.

	<sup>o</sup> Bx	Abs (420nm)	cór ICUNSA
Caramelo	15.0	0.042	265
Mel. al.	18.2	0.044	231
Mel. ác.	15.8	0.035	209
ADP-frutose	19.4	0.039	187
ADP-glucose	22.8	0.034	137
Licor	19.4	0.016	77

## CONCLUSÕES

Pela análise da tabela 3, podemos verificar que o cristal com maior incorporação de cor foi o que cresceu na solução que continha caramelo, seguido dos que cresceram na presença de melanoidinas e por ultimo os que cresceram na presença de ADP's.

O facto da percentagem de crescimento variar de solução para solução, pode dever-se, em certos casos, a pequenas diferenças no grau Brix (estas diferenças não excedem 0.5 Brix). A forma e/ou peso inicial de cada cristal são também factores importantes a se ter em conta (ver tabela 1 e 2).

## 2.3-ESTUDO DA INTERFÉNCIA DE IMPUREZAS NA INCLUSÃO DE COR

Experiência 1- Interferência de NaCl na inclusão de cor em cristais de açucar.

### Procedimento:

A uma solução de sacarose adiciona-se NaCl, para obtenção de soluções com as seguintes concentrações : 0.06; 0.08 e 0.1 M. Adiciona-se também a cada solução uma mesma quantidade de caramelo de tal modo que:

$$C_{\text{cor}} = \frac{\text{Abs.}(285 \text{ nm})}{\text{Conc.}(\text{g/ml})} * 1000 = 19.65 \text{ E3}$$

Condições da experiência:

Cristais 1:

pH	Brix	T C	Cs.
8.00	74,2	52.5	1.076

RESULTADOS OBTIDOS:

TABELA I: Variacão de peso dos cristais, em soluções coradas artificialmente e diferentes concentrações em NaCl.

Tempo = 70 horas

Var.peso	Concentracao NaCl		
	0.06	0.08	0.1
Cristal1			
Peso i:	1.06	1.07	1.05
Peso f:	3.53	3.38	3.26
% cresc.	2.33	2.16	2.1

## CALCULOS EFECTUADOS

Absorvância dos cristais após dissolução em 20 ml de agua destilada

Abs. a 285 nm e pH=7

Conc. de NaCl (M)	Absorvancia
	Cristal1
0.06	0.150
0.08	0.151
0.10	0.140

Sabendo o Brix de cada cristal é possível determinar a concentração em g/ml de sacarose em solução

Conc. NaCl (M)	Conc. sacarose (g/ml)
	Cristal1
0.06	0.153
0.08	0.152
0.1	0.147

$$\text{Abs. Final} = \frac{\text{Abs}}{\text{Conc. (g/ml)}} * 1000 * \frac{\text{Peso Final}}{\text{Var.Peso}}$$

	Abs. Final
Conc. NaCl (M)	Cristal1
0.06	1.40 E3
0.08	1.45 E3
0.10	1.41 E3

	% Cor Retida
Conc. NaCl (M)	Cristal1
0.06	7.12
0.08	7.34
0.10	7.18

**Experiência 2- Estudo da interferência de sulfato de manganésio ( $MnSO_4$ ) na inclusão em cristais de açúcar.**

**Procedimento:**

A uma solução de sacarose adiciona-se  $MnSO_4$  para obtenção de soluções com as seguintes concentrações:

0.0; 0.025; 0.05; 0.075; 0.10; 0.125; 0.150; 0.175;  
0.1875; 0.20 e 0.225 M.

Adiciona-se também a cada solução uma mesma quantidade de caramelo de tal modo que :

$$Côr = \frac{\text{Abs.}(285\text{nm}, \text{ pH}=7)}{\text{conc.}(\text{g/ml})} * 1000 = 30.857 \text{ E3}$$

Pesam-se 0.5 gr. de cristais de tamanho médio 1.18 - 1.60 mm que são deixados a crescer nas diferentes soluções.

No final da experiência pesa-se 1 gr de cristais e dissolve-se em 10 ml de água destilada. Posteriormente faz-se a leitura de  $\text{Abs}(285\text{nm}; \text{ pH}=7)$  e Brix para determinação da cor retida pelo cristal.

Condições da experiência

pH	°Brix	T °C	c.s.
7.85	70.1	31.5	1.074

CALCULOS EFECTUADOS

Absorvância final dos cristais após dissolução em 10 ml de agua destilada

$$\text{Abs. Final} = \frac{\text{Abs}(285\text{nm}, \text{pH}=7)}{\text{Conc. (g/ml)}} * 1000$$

Conc. de MnS04.H20 (M)	Absorvancia final	
	Cristais (1 grama)	
0.000	2.05 E3	
0.025	1.80 E3	
0.050	1.73 E3	
0.075	1.28 E3	
0.100	1.29 E3	
0.125	1.16 E3	
0.150	1.07 E3	
0.175	1.23 E3	
0.185	1.31 E3	
0.200	1.33 E3	
0.225	1.40 E3	

Conc. MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O(M)	% Cor Retida
	Cristais (1 grama)
0.000	6.63
0.025	5.83
0.050	5.62
0.075	4.14
0.100	4.19
0.125	3.75
0.150	3.48
0.175	3.98
0.185	4.23
0.200	4.30
0.225	4.55

% de cor retida vs conc. MnSO<sub>4</sub> (M)

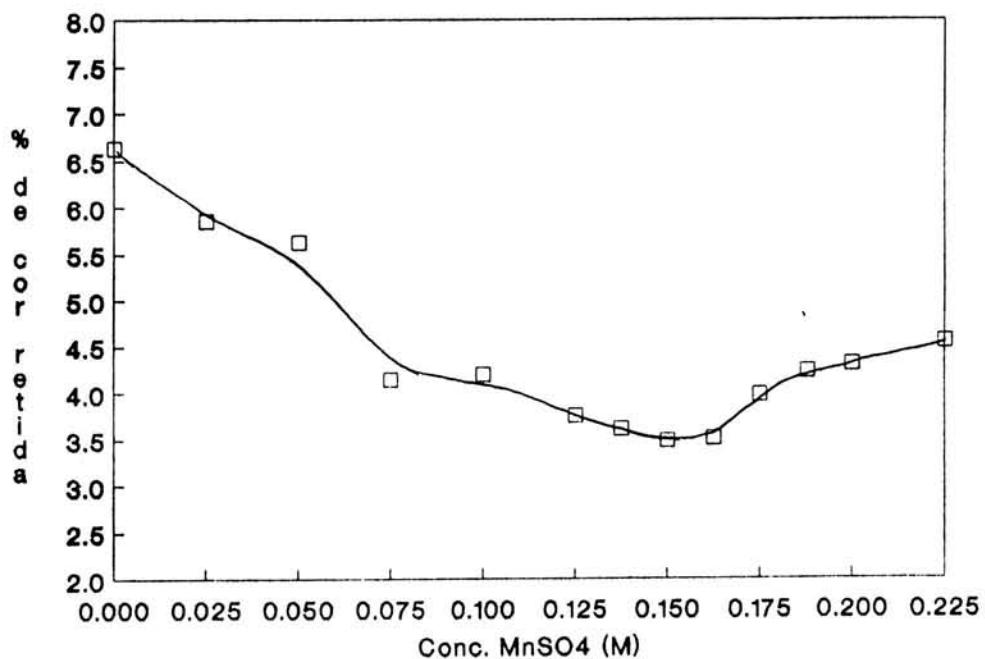


FIGURA 1: % de cor retida em função da conc. de MnSO<sub>4</sub>

## CONCLUSões

Relativamente à experiência 1, em que se estudou a interferência de NaCl na inclusão de cor em cristais de sacarose, foi possível observar que, a % de cor retida pelos cristais, imersos em soluções com diferentes concentrações de NaCl, foram muito semelhantes, apresentando diferenças na ordem dos 2%. Pôde-se então concluir que o NaCl não interfere na inclusão de cor em cristais de sacarose.

Quanto à experiência 2, em que se estudou a interferência de MnSO<sub>4</sub>, foi possível observar que, até uma concentração de 0.150 M em MnSO<sub>4</sub> a cor retida pelos cristais decresceu cerca de 47.5% (ver fig.1), ou seja, aumentando a concentração de MnSO<sub>4</sub> os cristais apresentaram-se menos corados.



0000101479