

Curso de Tecnologia em Biocombustíveis

TRATAMENTO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR POR CARBONATAÇÃO

PRISCILA ZANINI DE ABREU PAULINO

Orientadora: Rita de Cássia Vieira Macri
Coorientador: Gustavo Henrique Gravatim Costa

**Trabalho apresentado a Faculdade de Tecnologia
de Jaboticabal - Fatec, para obtenção do título de
Tecnólogo em Biocombustíveis.**

Paulino, Priscila Zanini de Abreu Paulino
P328t Tratamento do caldo de cana-de-açúcar por carbonatação / Priscila Zanini de
Abreu Paulino.— Jaboticabal: Fatec, 2012.
31f.

Orientador: Rita de Cássia Vieira Macri
Coorientador: Gustavo Henrique Gravatim Costa

Trabalho (graduação) – Apresentado ao Curso de Tecnologia em
Biocombustíveis, Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal, 2012.

1. Clarificação. 2. Saccharum spp. 3 Defecação. I. Macri, Rita de Cassia
Vieira. II. Costa, Gustavo Henrique Gravatim. III. Título.

CDU 664.113

Curso de Tecnologia em Biocombustíveis

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: TRATAMENTO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR POR
CARBONATAÇÃO

AUTOR: PRISCILA ZANINI DE ABREU PAULINO

ORIENTADORA: PROFA. RITA DE CASSIA VIERIA MACRI

COORIENTADOR: GUSTAVO HENRIQUE GRAVATIM COSTA

Trabalho de Graduação aprovado pela Banca Examinadora como parte das exigências para conclusão do Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis, apresentado à FATEC-JB para a obtenção do título de Tecnólogo.

RITA DE CASSIA VIEIRA MACRI

IGOR DOS SANTOS MASSON

NÁDIA FIGUEIREDO DE PAULA

Data da apresentação: 18 de dezembro de 2012.

Presidente da Comissão Examinadora

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus em primeiro lugar pela minha existência.

Aos meus pais e irmãos pelo apoio nos momentos de luta, dificuldade e na superação dos obstáculos.

Aos meus amigos de trabalho pela paciência e ajuda para execução deste trabalho.

Enfatizo um agradecimento especial a minha professora orientadora Rita de Cassia Vieira Macri que demonstrou muita paciência e compreensão, auxiliando-me na elaboração deste trabalho primordial para minha formação.

Agradeço também ao meu coorientador Gustavo Henrique Gravatim Costa pela compreensão e pela ajuda fundamental para a elaboração do meu trabalho graduação.

E a todos que contribuíram para a elaboração deste trabalho.

RESUMO

TRATAMENTO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR POR CARBONATAÇÃO

Devido as grandes exigências do mercado quanto a qualidade do açúcar produzido, as indústrias açucareiras buscam, cada vez mais, desenvolver novas tecnologias para atender as especificações. A qualidade do produto obtido está diretamente ligada aos processos em que este é submetido. Entre tais, o tratamento de caldo é de fundamental importância para remover compostos que resultam em características indesejáveis do cristal de açúcar. Atualmente, os métodos mais utilizados são a defecação simples e a sulfodefecação. Entretanto, existem estudos de métodos alternativos para a clarificação como, por exemplo, a carbonatação que é o objetivo deste estudo. Este método utiliza de hidróxido de cálcio e gás carbônico para retirar as impurezas do caldo como, por exemplo, a antocianina, um dos principais precursores de cor no açúcar. Concluiu-se que o emprego desta técnica resulta em aspectos positivos na qualidade do produto e, conseqüentemente, para a unidade de produção.

Palavras chaves: Clarificação. *Saccharum spp.* Defecação

ABSTRACT

TREATMENT OF JUICE FROM SUGAR CANE BY CARBONATION

Due to the great demands of the market as the quality of the sugar produced, the sugar industries seek, increasingly, developing new technologies to meet the specifications. The quality of the product is directly linked to processes in which it is subjected. Among these, the juice treatment is of fundamental importance to remove compounds that result in undesirable characteristics crystal sugar. Currently, the most widely used methods are simple and sulfodefecação defecation. However, studies of alternative methods for clarifying such as, for example, the carbonation which is the goal of this study. This method uses calcium hydroxide and carbon dioxide to remove impurities from the broth as, for example, anthocyanin, a major color in sugar precursors. It was concluded that this technique results in positive aspects of product quality and thus for the production unit.

Keywords: Clarification. Saccharum spp. Defecation

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	8
2. OBJETIVO	10
3. CANA-DE-AÇÚCAR	11
3.1 Histórico	11
3.2 Cana-de-açúcar	12
3.3 Qualidade da matéria-prima	12
4. COMPOSIÇÃO DO CALDO DE CANA.....	14
4.1 Sacarose	14
4.2 Açúcares Redutores	15
4.3 Ácidos orgânicos não-nitrogenados	16
4.4 Compostos nitrogenados	17
4.5 Não-açúcares complexos de alto peso molecular	18
4.5.1 Celulose	18
4.5.2 Hemicelulose	19
4.5.3 Lignina.....	20
4.5.4 Pectina	20
4.5.5 Taninos e Pigmentos.....	21
4.5.6 Ceras e Lipídios	22
5. PROCESSAMENTO DA CANA.....	23
5.1 Operações preliminares	23
5.2 Extração	24
5.3 Purificação da caldo.....	24
5.4 Tratamento químico do caldo	25
5.4.1 Carbonatação	25
6. CONCLUSÃO.....	28
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	29

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor de açúcar do mundo (SANTOS, 2008), com uma produção estimada para a safra 2012/2013 de cerca de 38 milhões de toneladas, sendo o Centro-Sul do país, responsável por 87,5% do montante produzido (CONAB, 2012).

Grande parte da produção é destinada a exportação, sendo o açúcar VHP ("*Very High Polarization*") o mais produzido. Tal produto caracteriza-se por apresentar qualidade menor do que o açúcar branco, por exemplo, por possuir maior quantidade de cor, cinzas, umidade e menor teor de sacarose no cristal (OLIVEIRA *et al.*, 2007). Embora este produto apresente características tecnológicas menores do que o açúcar branco, nos últimos anos, o cliente exige especificações cada vez mais rigorosas para tal material (ANNUNZIO *et al.*, 2012).

O açúcar produzido no Brasil é o mais competitivo e apresenta excelentes perspectivas para o mercado mundial, destinando-se, principalmente, a indústria bebidas e alimentos (ANNUNZIO *et al.*, 2012).

O tipo e qualidade do açúcar está diretamente relacionado com o tratamento químico do caldo aplicado (ALBUQUERQUE, 2011). Quanto mais forte for o tratamento, menor serão as impurezas do cristal. Os tratamentos mais utilizados na indústria açucareira brasileira são a defecação simples e sulfodefecação. A defecação simples consiste da aplicação de hidróxido de cálcio, até pH próximo a 7,0, e posterior aquecimento, resultando o açúcar bruto. A sulfodefecação, consiste na adição de dióxido de enxofre ao caldo, antes do tratamento com cal e aquecimento, para fabricação de açúcar cristal branco (FAVERO, 2011).

Devido a grande utilização da sulfitação para tratamento do caldo na fabricação do açúcar branco, este processo é muito questionado pelas normas de segurança alimentar (HAMERSKI, 2009). Pois, o enxofre libera resíduos prejudiciais a saúde das pessoas (SILVA *et al.*, 2008) e provoca problemas ao meio ambiente, como a chuva ácida (HAMERSKI, 2009); além do desgaste dos equipamentos (SILVA *et al.*, 2008). Atualmente existe uma tendência e preocupação para eliminar este composto do açúcar (FAVERO, 2011). Em substituição a esse tratamento, tem sido estudadas e avaliadas métodos de clarificação como, filtração tangencial, separação cromatográfica industrial, ozonização e a carbonatação (HAMERSKI, 2009).

A carbonatação é o processo que consiste na adição de hidróxido de cálcio junto a dióxido de carbono (CO_2), os quais reagem entre si e precipitam na forma de carbonato de cálcio, arrastando impurezas neste processo (HUGOT, 1969). Este é o tratamento de caldo mais utilizado para indústria açucareira a partir de beterraba (HAMERSKI, 2009).

A utilização deste processo para a indústria sucroenergética ainda é restrita, pois ainda não foi explorada suficiente para clarificação do caldo de cana-de-açúcar (HAMERSKI, 2009). Entretanto, a grande vantagem da mesma é que o gás carbônico a ser introduzido no processo pode ser retirado das dornas de fermentação, fato que pode apresentar baixo custo de operação. Além da qualidade do produto obtido e do baixo custo de operação, outra vantagem é a consolidação do conceito de sustentabilidade na unidade agroindustrial, uma vez que o carbono que seria eliminado na atmosfera retorna ao processo para ser reaproveitado. Estequiometricamente, a cada 100g de sacarose fermentada, 50g são convertidos em etanol e 50g em gás carbônico (LIMA *et al.*, 2001).

2. OBJETIVO

O objetivo do trabalho foi estudar o processo de carbonatação no tratamento de caldo de cana, utilizando dados disponíveis na literatura.

3. CANA-DE-AÇÚCAR

3.1 Histórico

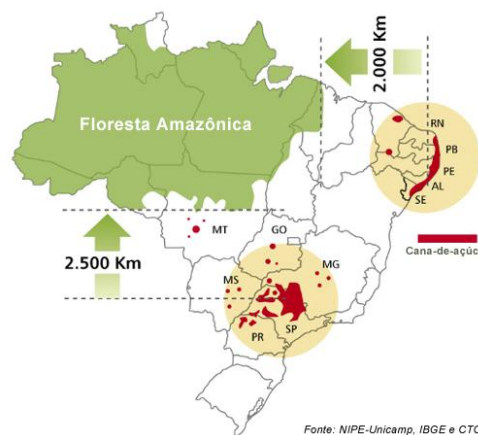
A cana-de-açúcar pertence a família das gramíneas, originária da Nova Guiné. Por volta do século VIII, tal matéria-prima começa a ser cultivada no norte da África e sul da Europa, com os Árabes, através das invasões (SEGATO, et. al., 2006).

Por ser cultura típica de climas tropicais e subtropicais, ou seja, adaptada a altas temperaturas e intensidade luminosa, não correspondeu ao clima Europeu, fato que favoreceu o plantio da cana na América, terra recém conquistada (SEGATO, et. al., 2006).

Há indícios que a presença da cana-de-açúcar no Brasil, seja anterior ao descobrimento, mas o seu desenvolvimento ocorreu, principalmente, devido a implantação de mudas e criação dos engenhos pelos portugueses. Iniciou nos estados de Pernambuco e Bahia, e depois de 1615, este atingiu o estado de São Paulo, com destaque a região de Itu (SEGATO, et. al., 2006).

Atualmente, no Brasil, esta matéria prima ocupa cerca de 7 milhões de hectares, ou seja, cerca de 2% de toda terra arável do país. As regiões onde se concentram a produção de cana-de-açúcar são: Centro- Sul e Nordeste (UNICA, 2012), conforme observa-se na Figura 1.

FIGURA1- Principais regiões produtoras de cana-de-açúcar (UNICA, 2012)



3.2 Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar, morfológicamente, é dividida em parte aérea, formada por colmo, folhas, inflorescências e frutos; e parte subterrânea, formada por raízes e rizomas (SEGATO *et. al.*, 2006). O colmo tem como principal função armazenar sacarose (MARQUES *et. al.*, 2001), portanto sendo classificado como a parte mais importante no setor industrial (FAVERO, 2011).

3.3 Qualidade da matéria-prima

Rentabilidade é o objetivo principal da agroindústria, e para quantificar é necessário identificar as perdas, a eficiência e o custo de produção. Para isso, a qualidade da matéria-prima é de grande importância, pois está diretamente relacionada ao processo de produção (MARQUES *et. al.*, 2008). Portanto, é necessário ter controle dos fatores intrínsecos e extrínsecos que podem afetar a qualidade da cana-de-açúcar e seu impacto na indústria canavieira (SANTOS, 2008).

Segundo Marques *et. al.*, 2008, os fatores intrínsecos são aqueles relacionados com a composição da cana (fibras, açúcares redutores, amido, ácido aconítico, sacarose, entre outros). E os fatores extrínsecos são aqueles relacionados com materiais estranhos ao colmo (terra, plantas invasoras, pedras, restos de cultura, entre outras) ou substâncias produzidas pelos microorganismos.

Os fatores intrínsecos podem comprometer diretamente o rendimento industrial, afetando a recuperação e qualidade de açúcar pela fábrica, resultando em baixo rendimento na produção de etanol. Neste sentido, Ripoli e Ripoli (2009) elaboraram um quadro com os valores recomendados para que a matéria-prima possa ser colhida (Tabela 1). Neste observa-se que a fábrica busca sempre por maiores quantidades de açúcares, além de menor quantidade de biomoléculas como amido e dextrana.

TABELA 1- Indicadores da qualidade e valores recomendados para a cana-de-açúcar

Indicadores	Valores recomendados
POL	>14
Pureza (POL/Brix)	>85%
ATR (sacarose, glicose, frutose)	>15% maior possível
AR (glicose, frutose)	<0,8 %
Fibra	11 a 13 %
Tempo de queima/corte	< que 35 horas para cana com corte manual
Terra na cana (minerais)	<5 kg/t cana
Contaminação da cana	<5,0 x 10 ⁵ bastonetes/ ml no caldo
Teor de álcool no caldo da cana	<0,6 % ou <0,4% Brix
Acidez sulfúrica	<0,80
Dextrana	<500 ppm/Brix
Amido da cana	<500 ppm/Brix
Broca da cana	< 1,0%
Índice de Honig-Bogstra	>0,25
Palhiço na cana	< 5,0%
Ácido aconítico	<1.500 ppm/Brix

(RIPOLI e RIPOLI, 2009)

O Amido e a Dextrana são polissacarídeos, entretanto o primeiro é resultado do metabolismo da planta, enquanto o segundo é produzido por bactéria contaminante (*Leuonostoc mesenteroids*). Ambas moléculas resultam em aumento de viscosidade do caldo, diminuindo a quantidade de açúcar recuperado pela fábrica (grande formação de melaços), tal produto fabricado apresenta baixa qualidade e, ainda, são compostos infermentescíveis (AMORIM, 2005).

A presença de dextrana e microrganismos no caldo são variáveis diretamente relacionadas, uma vez que o primeiro é resultado do metabolismo do segundo. Tais fatores são potencializados quando há elevado tempo (acima de 35 horas) entre queima e o corte da cana, uma vez que o calor destrói a camada de proteção natural presente na planta, assim como desnatura enzimas importantes, beneficiando a proliferação de microrganismos (RIPOLI e RIPOLI, 2009).

4. COMPOSIÇÃO DO CALDO DE CANA

O caldo de cana é obtido após o processo de extração da cana. É um líquido opaco, de coloração parda a verde escuro, espumoso e viscoso (FAVERO, 2011). Este é um sistema coloidal complexo (UMEBARA, 2010), composto por água e por sólidos solúveis (MIRANDA, 2008).

Segundo Marques *et al.* (2008), a cana-de-açúcar apresenta, como composição tecnológica, duas fases, insolúvel e solúvel. A fase insolúvel é representada pela fibra da cana (8-18%), a qual é composta por celulose, lignina e pentosanas. A fase solúvel é o caldo propriamente dito (86-92%), o qual é composto por 75-82% de água e 18-25% de sólidos solúveis (Brix). Os sólidos solúveis são formados por açúcares (15,5-27%), sacarose, glicose e frutose; e por não açúcares (1-2,5%) como aminoácidos, ácidos, ceras, gorduras, corantes e sais inorgânicos (SiO, K₂O, CaO, MgO, entre outros).

Considerando a fabricação de açúcar, de todos os compostos presentes na cana, somente os açúcares apresentam interesse comercial para a indústria, sendo os demais elementos, impurezas que devem ser retirados ao longo dos processos (HAMERSKI, 2009). Neste contexto, é essencial o corte da matéria-prima no seu pico de maturação, ou seja, quando apresenta o máximo de armazenamento de açúcares (RIPOLI e RIPOLI, 2009).

4.1 Sacarose

A sacarose é o principal açúcar armazenado pela cana (MARQUES *et al.*, 2008). É um dissacarídeo formado por dois monossacarídeos: glicose e frutose. Os componentes monossacarídeos se condensam através de uma ligação glicosídica, formando uma molécula de sacarose e uma molécula de água (LEHNINGER, 2000).

Tal molécula apresenta elevada solubilidade em água, entretanto quando o meio apresenta sais, a solubilidade da sacarose é alterada assim como a do sal. Normalmente, pequenas quantidades de sal diminuem a solubilidade da sacarose, enquanto que grandes quantidades aumentam esta grandeza. Este fato explica a formação de méis na cristalização da

sacarose. Sabe-se que, em média, 5,0 gramas de açúcar são incristalizáveis para cada grama de sal presente no meio. Assim como os sais, os compostos nitrogenados também influenciam negativamente sobre a solubilidade da sacarose (ALBUQUERQUE, 2011).

Ao longo do processo industrial, a sacarose é submetida a diversos ambientes (ácido, alcalino, elevada temperatura, agitação mecânica, repouso) os quais podem alterar a característica de tal molécula. Quando a mesma é submetida a elevadas temperaturas e pH ácido degrada-se (reação de inversão), resultando em iguais concentrações de açúcares redutores - glicose e frutose (CHEN e CHOU, 1993).

Em meio alcalino e sob aquecimento a sacarose degrada-se formando furfural, acetona, ácido láctico, ácido acético, ácido fórmico, dióxido de carbono, entre outras substâncias (HONIG, 1969).

Tanto as substâncias formadas da reação de inversão ou de decomposição a partir da molécula de sacarose, são prejudiciais a fabricação do açúcar, pois podem diminuir a recuperação da fábrica formando mais mel, ou mesmo resultar em compostos que alteram a cor do cristal (HONIG, 1969)

Para evitar e minimizar as perdas de sacarose, as condições de trabalho durante o processamento do caldo de cana devem ser monitoradas, de forma que o pH permaneça o maior tempo possível próximo da neutralidade, evitando assim que não ocorra reação de inversão ou decomposição (HAMERSKI, 2009; HONIG, 1969).

4.2 Açúcares Redutores

Os açúcares redutores são monossacarídeos caracterizados pela habilidade de reduzir íons metálicos como, por exemplo, o cobre que está contido na solução de Fehling (LEHNINGER, 2000). São formados, principalmente, por glicose e frutose, compostos bem mais reativos que a sacarose (FAVERO, 2011).

Em meio ácido são praticamente estáveis, entretanto quando submetido a soluções alcalinas, decompõe-se, originando compostos orgânicos de características escuras e

coloridas, além de formar substâncias de característica melassigênica como, por exemplo, o ácido aspártico (DELGADO e CÉSAR, 1977).

Ao passo que a maior quantidade de sais aumentam a solubilidade da sacarose, a grande quantidade de açúcar redutor pode diminuir tal grandeza, fato importante para a indústria açucareira, pois a relação entre cinzas e açúcar redutor deve ser benéfica a cristalização da sacarose (STUPIELLO, 2000).

Outra característica importante dos açúcares redutores é a capacidade em reagir com aminoácidos presentes no meio, resultando em compostos de natureza escura, conhecidos por melanóides, tal reação é denominada "Reação de Maillard" (GODSHALL, 1999). Esta reação ocorre entre o grupamento carbonila dos açúcares redutores e o grupamento amínico dos aminoácidos (OETTERER *et. al.*, 2006). Sendo influenciada pela umidade, temperatura e pH (ALBUQUERQUE, 2011).

4.3 Ácidos orgânicos não-nitrogenados

Os ácidos orgânicos, dentre outros compostos não-açúcares, tem participação importante na fabricação do açúcar e do etanol. Dentre eles, os presentes no caldo são trans-aconíticos, oxálicos, acético, láctico, maleicos, entre outros (ALBUQUERQUE, 2011).

Estes ácidos e seus alcalinos são bastante solúveis em água, e possuem um importante efeito nas reações de clarificação e na limitação da recuperação do açúcar. Capazes de entrar em reações complexas com açúcares e outros constituintes; são menos estáveis que os ácidos minerais. São a causa provável de formação de substâncias melassigênicas não naturais, no processo de fabricação (ALBUQUERQUE, 2011; HONIG, 1969).

O mais abundante é o ácido aconítico. Os ácidos oxálicos e aconíticos são responsáveis pela formação de incrustações nas superfícies de aquecimento da fábrica. O ácido acético e láctico são resultantes do processo de deterioração microbiológica da cana (ALBUQUERQUE, 2011; HONIG, 1969).

No processo de clarificação, a presença destes ácidos influencia, devido ao aumento da quantidade de cal para o ajuste de pH final desejado. Segundo Honig (1969) a presença de ácido aconítico pode triplicar o consumo de hidróxido de cálcio.

4.4 Compostos nitrogenados

Os compostos nitrogenados compreendem os compostos de alta massa molecular (proteínas), e os aminoácidos e suas amidas, asparagina e glutamina (HAMERSKI, 2009).

Do ponto de vista tecnológico, os compostos nitrogenados presentes no caldo influenciam no sistema de clarificação, com a formação de compostos coloridos e na quantidade de açúcar recuperado (ALBUQUERQUE, 2011).

As proteínas são polímeros de aminoácidos (LEHNINGER, 2000). As proteínas estão universalmente distribuídas nas células dos tecidos vivos, sendo essencial para a vida das plantas e dos animais (HONIG, 1969). São substâncias de alto peso molecular e complexas. As presentes no caldo de cana são: as albuminas, nucleínas e peptonas. Entretanto, as albuminas estão presentes com maior percentagem (ALBUQUERQUE, 2011).

Estas são moléculas anfóteras, ou seja, o comportamento químico das proteínas depende do pH (ALBUQUERQUE, 2011). Elas possuem diferentes pontos isoelétricos, portanto, algumas são removidas pelo processo de clarificação, enquanto outras permanecem no caldo (ALBUQUERQUE, 2011; HAMERSKI, 2009).

Os aminoácidos são as unidades integrantes das complexas moléculas de proteína (ALBUQUERQUE, 2011; HONIG, 1969). Sob as condições de clarificação, os aminoácidos simples são estáveis, permanecendo sem precipitar (ALBUQUERQUE, 2011).

Quando se utiliza o processo de clarificação do caldo de cana por meio da cal e aquecimento, algumas das proteínas coagulam e se separam durante o assentamento junto com os precipitados inorgânicos, mas outras permanecem em estado coloidal. Os aminoácidos e suas amidas tendem a se separar em forma de sais de cálcio, devido ao fato de que não são solúveis (ALBUQUERQUE, 2011; HONIG, 1969).

As proteínas no caldo são substâncias coloidais e com grande área superficial afetando negativamente a fabricação do açúcar, uma vez que influenciam a velocidade de cristalização. A presença de colóides na massa cozida tenderá a incrementar a viscosidade, afetando assim o trabalho centrífugo devido a quantidade de material coloidal presente (ALBUQUERQUE, 2011; HONIG, 1969).

Os aminoácidos combinam com os açúcares redutores formando produtos de alto peso molecular e cor escura, chamado melanoidinas. Estes são materiais capazes de formar dispersões coloidais, que contribuem para inibir a cristalização. Além destes produtos escuros contribuem na coloração da massa cozida (GODSHAL, 1999).

4.5 Não-açúcares complexos de alto peso molecular

Os importantes açúcares e constituintes solúveis que estão presente na cana, formando uma solução aquosa, são sustentadas por muitas fibras. As cadeias de fibras estão aderidas umas às outras por meio da hemicelulose, lignina e pectina. Constituído principalmente por proteínas, as paredes das células estão formadas por protoplasma. Estas estruturas estão interligadas com gomas e outros produtos complexos do metabolismo e síntese das plantas (CASAGRANDE, 1998).

Além da fibra propriamente dita, deve-se considerar as moléculas de taninos e pigmentos, presentes na cana-de-açúcar. Estes pigmentos encontram-se no núcleo das células, controlam os importantes processos de multiplicação e crescimento da planta (HONIG, 1969). A clorofila está presente como um catalisador essencial a fotossínteses (ALBUQUERQUE, 2011; HONIG, 1969).

4.5.1 Celulose

A celulose, principal componente da biomassa, é o polímero mais abundante da Terra. É formado por uma cadeia linear de moléculas de glicose ligadas entre si na posição beta -1,4.

Tais ligações guardam energia livre e podem ser quebradas para liberar açúcares fermentáveis (BUCKERIDGE *et al.*, 2008).

A quantidade de celulose presente na cana, assim como o conteúdo de fibras varia de acordo com as diferentes localidades, variedades utilizadas, condições de crescimento e das condições fisiológicas (CASAGRANDE, 1998).

Tecnologicamente, esta molécula não influencia negativamente no processo de fabricação do açúcar, uma vez que esta apresenta característica de ser insolúvel no caldo de cana, resultando na total eliminação através do processo de defecação simples (HONIG, 1969). No processo industrial, esta fica praticamente toda retida no bagaço e bagacilhos, sendo pouca quantidade extraída junto ao caldo (DELGADO e CÉSAR, 1977).

Atualmente, há diversos estudos que buscam converter a celulose em moléculas de glicose, sendo posteriormente disponibilizada para leveduras, para que possam ser fermentadas e produzirem etanol (FUGITA, 2011; ROVIERO *et al.*, 2012). Entretanto, há grande dificuldade em se realizar a conversão de celulose em glicose, pois este processo ou demanda muita energia (temperatura e pressão), enzimas ainda não acessíveis comercialmente ou ainda grande quantidade de ácidos (BUCKERIDGE *et al.*, 2008).

4.5.2 Hemicelulose

Seis a oito moléculas de celulose se alinham paralelamente para formar uma fibra onde ocorre a completa expulsão das moléculas de água, tornando a microfibrila extremamente longa e resistente. Sobre a superfície das microfibrilas, aderem-se as hemiceluloses (polímeros heterogêneos que são classificados de acordo com a composição em monossacarídeos) que cobrem a celulose formando o chamado domínio celulose-hemicelulose da parede celular. As hemiceluloses impedem que as moléculas de celulose de fibras paralelas colapsem entre si, mas também permitem a interação fraca entre uma fibra e outra, formando uma rede (BUCKERIDGE *et al.*, 2008).

A hemicelulose é constituída por 92,5% de xilose, 3,7% de arabinose e 4,96% de glucurânio. Na cana-de-açúcar ela apresenta-se em 5,49% do total de compostos da folha,

3,04% do colmo, 7,04% da raiz, 26,26% da panícula e, ainda, 22-30% do bagaço resultante do processamento industrial (HONIG, 1969).

No processo industrial, grande parte da hemicelulose fica retida no bagaço, entretanto no processo de defecação simples, o aquecimento e a elevação de pH a 7,0, propiciam parcial hidrólise da hemicelulose, removendo arabinose e glucorânio, os quais apresentam características melassigênica (HONIG, 1969).

4.5.3 Lignina

A lignina está, na maioria das vezes, associada a hemicelulose e acompanhando a celulose nas estruturas das plantas (TAIZ e ZEIGER, 2004). É um composto pouco solúvel no caldo, ficando praticamente todo retido no bagaço, entretanto os produtos de sua hidrólise podem se dispersar de forma coloidal (ALBUQUERQUE, 2011), os polissacarídeos são convertidos a monossacarídeos (pentoses e hexoses), que são denominados lignina técnica bruta (LTB) (SALIBA *et. al.*, 2001). Esses compostos interferem nos processos de clarificação e cristalização da sacarose (ALBUQUERQUE, 2011).

4.5.4 Pectina

A pectina é composta basicamente por uma grande cadeia de polímeros de ácido galacturônico (HONIG, 1969). Uma das principais características da pectina é a formação de gel nas soluções de açúcaradas, principalmente na presença de íons de cálcio. Vestígios deste composto nos xaropes e melações podem aumentar a viscosidade o suficiente para interferir no processo de cristalização (ALBUQUERQUE, 2011), aumentando a solubilidade da sacarose (DELGADO e CESAR, 1977).

São extraídos dos bagacilhos (em suspensão) para o caldo em processo de alcalinização a pH neutro, sendo pH próximo a 9,0, ocorre precipitação desta molécula (HONIG, 1969) na forma de pectato de cálcio (DELGADO e CESAR, 1977).

4.5.5 Taninos e Pigmentos

O tanino presente na cana-de-açúcar é um composto fenólico derivado da d-catequina (HONIG, 1969). Tais moléculas quando submetidos a ação de uma enzima oxidase e a ação de íons de ferro, oxidam-se formando um composto de cor escura, que pode ficar retida no cristal, aumentando a cor do mesmo (GODSHAL,1999) e, ao mesmo tempo, desqualificando e desvalorizando o produto (OLIVEIRA, 2007).

Além do tanino, existem diversas substâncias no caldo que possuem coloração, as quais se classificam em quatro tipos principais: clorofila, xantofila, caroteno e antocianina. Este material representa 17% dos 1% de não-açúcares presentes na cana (HONIG, 1969).

A clorofila é o pigmento verde da planta, responsável por assimilar energia na forma de luz, contribuindo significativamente para a fotossíntese, as quais estão armazenadas nos cloroplastídeos das plantas. Forma uma massa suave; insolúvel em água e soluções açucaradas, mas solúvel em álcool, éter e outras substâncias; sendo de natureza coloidal (TAIZ e ZEIGER, 2004). É um composto insolúvel em água e em soluções açucaradas, portanto, é facilmente separado e eliminado (HONIG, 1969; FAVERO, 2011).

A xantofila e o caroteno estão estritamente associados a clorofila, entretanto apresenta pigmentação amarela (TAIZ e ZEIGER, 2004). Assim como a clorofila são insolúveis em água e em soluções açucaradas (ALBUQUERQUE, 2011; HONIG, 1969).

A antocianina é um composto que contribui para a coloração do caldo (FAVERO, 2011). Por ser solúvel em água, incorpora no caldo extraído das moendas. Após o tratamento de caldo, com a adição de cal, resulta em cor verde escuro, entretanto não precipita, exceto em soluções fortemente alcalinas (HONIG, 1969).

Esta pertence ao grupo de polifenóis, e que ao se combinar com os sais de ferro adquirem coloração escura (ALBUQUERQUE, 2011). Enquanto o processo de carbonatação separa completamente a antocianina do caldo (HONIG, 1969; FAVERO, 2011), com o excesso hidróxido de cálcio no caldo (FAVERO, 2011); e a sulfitação apresenta remoção parcial, uma vez que o ácido sulfuroso apresenta ação descolorante temporária (ALBUQUERQUE, 2011; HONIG, 1969).

Atualmente a variedade de cana mais plantada no Nordeste do Brasil, RB92579, é caracterizada por apresentar elevado teor de antocianina presente no caldo, o que resulta em elevada cor do açúcar, fato que desclassifica o produto, diminuindo seu valor final (OLIVEIRA *et al.*, 2011; MISSIMA *et al.*, 2012). Neste contexto, a pesquisa por novas técnicas de tratamento de caldo de cana é essencial, como é o caso da carbonatação.

4.5.6 Ceras e Lipídios

Estes compostos na cana-de-açúcar, estão presentes em maior quantidade, na casca e na região do colmo, são responsáveis pela proteção das superfícies expostas da cana-de-açúcar, além de diminuir a perda de água por transpiração. As quantidades variam de acordo com a variedade cultivada, entretanto sabe-se que canas mais velhas (9-24 meses) apresentam menos teor destas moléculas, devido a remoção por chuvas fortes (HONIG, 1969)

No processo de extração do caldo por moendas, estima-se que 40% dos lipídeos sejam dissolvidos junto ao caldo, enquanto 60% permanecem no bagaço. O tratamento de caldo por defecação simples pode remover até 90% destes compostos, os quais são removidos junto a torta-de-filtro (HONIG, 1969). Por serem de baixa densidade, as ceras e gorduras podem acumular na parte superior do decantador, sob a forma espuma (HAMERSKI, 2009; FAVERO, 2011).

As ceras e lipídios são constituintes indesejáveis no caldo, pois, se não são eliminados na clarificação interferem na fabricação do açúcar, aumentando a filtrabilidade do mesmo (ALBUQUERQUE, 2011).

5. PROCESSAMENTO DA CANA

5.1 Operações preliminares

As operações preliminares, refere-se as atividades desenvolvidas no campo, tais como avaliação do estágio de maturação da cana, o corte e carregamento, até o transporte e descarregamento do mesmo dentro da usina (MARQUES *et. al.*, 2001).

O período de maturação é um fator importante, pois altera as características do caldo (HAMERSKI, 2009). No processo de maturação, o teor de sacarose aumenta progressivamente, sendo definido um ponto máximo. Pois, em seguida, inicia-se um processo de hidrólise ou inversão da sacarose por enzimas da própria planta, para obtenção de energia para seus processos vitais. Fazendo que o teor de sacarose na planta decresça (MARQUES *et. al.*, 2001).

Com relação a colheita, a cana pode ser colhida queimada ou verde (crua). O corte pode ser mecânico (inteira ou picada) ou manual, levando em consideração os recursos disponíveis e a topografia da plantação (HAMERSKI, 2009).

Os sistemas de transportes da cana, do campo para a indústria, é de acordo com as peculiaridades de cada região. Os mesmos podem ser em lombo de animais, característicos de regiões montanhosas; ferroviário; hidroviário e rodoviário (MARQUES *et. al.*, 2001).

Ao chegar na usina a cana é pesada e avaliada (através de amostras) o teor de sacarose. A mesma, na maioria das vezes, é descarregada diretamente na mesa lateral (MARQUES *et. al.*, 2001).

A recepção da cana é realizada em mesas laterais, na qual é lavada através de uma corrente de ar, ou de água (FAVERO, 2011; HAMERSKI, 2009), sendo, atualmente, lavado com água somente cana inteira. O preparo consiste em picar e desintegrar a cana, operação que facilita a extração do caldo. Para este preparo utiliza-se um conjunto de facas rotativas ou um desfibrador, ou ambos trabalhando em conjunto. Ao final do preparo a cana vai para as moendas, onde é extraído o caldo (HAMERSKI, 2009).

5.2 Extração

As usinas brasileiras utilizam para a extração do caldo, em sua maioria, a moagem. Para esse tipo de processo existem dois equipamentos a moenda e o difusor, os dois possuem o mesmo objetivo, mas possuem princípios diferentes (MARQUES *et. al.*, 2001). A extração do caldo, segundo Nazato *et. al.* (2012) consiste em um processo físico de separação da fibra (bagaço) do caldo.

O processo de moagem é um sistema de separação física, que se utiliza de pressão mecânica para a separação do caldo (NAZATO *et. al.*, 2012). As moendas convencionais são compostas de três rolos (ternos), dispostos de uma forma que a união dos seus centros formem um triângulo (MARQUES *et. al.*, 2001). Mas, somente a pressão exercida não retira o caldo contido nas fibras, portanto é necessário fazer a embebição do bagaço para retirar um volume maior de caldo (HAMERSKI, 2009).

A embebição consiste em adicionar água ou água mais caldo diluído ao longo de seu percurso. Na embebição simples adiciona-se água em um ou mais pontos ao longo do tandem da moenda. Já a embebição composta consiste em adicionar água no último terno e caldo diluído nos demais, utilizando o caldo diluído obtido da embebição do terno anterior (MARQUES *et. al.*, 2001).

O processo de difusão, segundo Favero (2011) é um fenômeno osmótico pelo qual uma solução migra para outra de concentração diferente, através de uma membrana permeável a solução. É muito utilizado na fabricação de açúcar de beterraba (MARQUES *et. al.*, 2001). Consiste em extrair o caldo da cana através de um fluxo contracorrente de água ou caldo diluído (HAMERSKI, 2009).

5.3 Purificação da caldo

Para a fabricação do açúcar, a etapa de purificação do caldo é imprescindível, pois afeta a qualidade do produto final (MARQUES *et. al.*, 2008). Este processo consiste na eliminação de impurezas dissolvidas e em suspensão, para obter um caldo claro, brilhante e

transparente (ALBUQUERQUE, 2011). O objetivo desta etapa é coagulação de coloides, formação de precipitados insolúveis, adsorção e arraste das impurezas e redução de turbidez do caldo (MARQUES *et. al.*, 2008).

A peneiragem do caldo tem como objetivo eliminar as impurezas grosseiras, como: bagacinho, pedaços de cana, areia e terra. É necessário a remoção destas impurezas, pois promovem entupimentos de bombas, propiciando incrustações em canalizações e em tubulações (MARQUES *et. al.*, 2001).

5.4 Tratamento químico do caldo

O tratamento de caldo é uma das etapas mais importantes para a fabricação do açúcar, pois esta afeta o rendimento das etapas subsequentes como evaporação, cozimento, cristalização, entre outras (ALBUQUERQUE, 2011). Tendo como objetivo eliminar as impurezas presentes no caldo (FAVERO, 2011).

5.4.1 Carbonatação

A carbonatação é um processo muito utilizado na purificação do caldo de beterraba e foi introduzido para a clarificação do caldo de cana, por volta de 1880. Esta é muito utilizada na Inglaterra, Austrália e África do Sul, na purificação de açúcar bruto (AOKI e TAVARES, 1985; HAMERSKI, 2009). Atualmente este processo é pouco utilizado na Brasil (ALBUQUERQUE, 2011).

Este processo consiste na adição de hidróxido de cálcio e gás carbônico no caldo, sob condições controladas de temperatura e alcalinidade, formando um precipitado de carbonato de cálcio. Este, retira os compostos indesejáveis do caldo, pois incorpora grande parte da matéria insolúveis e semicoloidal, cinzas e substancias coloridas em suspensão, com posterior separação por filtração (AOKI e TAVARES, 1985; FAVERO, 2011; HAMERSKI, 2009).

Tal processo se destaca por utilizar gás carbônico como um dos agentes coagulantes, na qual pode ser retirado das dornas de fermentação, favorecendo o balanço de gás carbônico do ciclo da cultura. Este processo ainda não está totalmente desenvolvido, entretanto há expectativas com a crescente adoção desta tecnologia (ARAUJO, 2007).

Existem diversas maneiras de se conduzir o processo de carbonatação, as mais importantes são: dupla carbonatação, carbonatação do semi-xarope e carbonatação contínua (HUGOT, 1969; HAMERSKI, 2009).

Na dupla carbonatação, o caldo é aquecido a temperatura de 55°C e adiciona-se leite de cal, atingindo um pH entre 10,5-11. No primeiro carbonatador, o gás carbônico é borbulhado e adiciona-se leite de cal até pH 9,5-9,8. O caldo é filtrado e aquecido, e segue para o segundo carbonatador. Nesta etapa o caldo recebe gás carbônico até pH 7,0-7,5 (HAMERSKI, 2009).

O caldo parcialmente concentrado é denominado “semi-xarope”, este é retirado do processo de evaporação no ponto em que o caldo esteja com uma concentração de 35 a 42° Brix. A carbonatação do semi-xarope consiste em aquecer o caldo até 102°C e adiciona-se leite de cal até pH 7,0-7,2. Este caldo é encaminhado para a evaporação até atingir de 35 a 42° Brix. Este é retirado e encaminhado para o primeiro carbonatador onde adiciona-se leite de cal e gás carbônico até pH 9,8-10,3. O caldo é filtrado e encaminhado até o segundo carbonatador onde é adicionado gás carbônico até pH 8,2-8,5, com posterior aquecimento e filtração. Antes de ser reconduzido a etapa de evaporação é necessário que o pH esteja 7,0-7,3. Este método apresenta a grande vantagem de reduzir o consumo de cal (HUGOT, 1969).

A carbonatação contínua, atualmente, é empregada com maior sucesso. Adiciona-se gás carbônico e caldo caleado sob condições controladas de alcalinidade e temperatura. Para auxiliar na sedimentação é comum o uso de floculantes (HAMERSKI, 2009). Os tanques de carbonatação contínua simplificam a operação, o que diminui a mão-de-obra (HUGOT, 1969).

Depende da superfície de contato e da duração do tempo de reação para um aproveitamento mais completo do gás carbônico (HUGOT, 1969).

Muitos dos estudos envolvendo a carbonatação, utilizam esse processo ao refino do açúcar bruto (FAVERO, 2011; HAMERSKI, 2009). Aoki e Tavares (1985) e Aoki e Tavares

(1986) estudaram a eficiência da carbonatação em diferentes parâmetros, filtrabilidade e medida de cor. Em seus resultados obteve-se variáveis de pH de 8,0-8,5, temperatura 80°C e teor de CaO sobre os sólidos (0,9%), estes sendo os mais interessantes.

Hamerski (2009) estudou o efeito das variáveis de pH, tempo de reação e temperatura. Esta verificou que o processo de carbonatação, nas condições estudadas, permitiu a remoção do amido, fosfato, cor ICUMSA e turbidez, tendo como resultados pH 9,5, tempo de reação de 60 minutos e temperatura de 80°C.

Favero (2011) também estudou o processo de carbonatação, verificou a influencia do pH e as vazões de CO₂, em seus resultados observou que com maiores vazões e valores de pH, há a melhor remoção de sólidos totais, açúcares redutores, amido, fosfato e uma menor degradação da sacarose.

6. CONCLUSÃO

Apartir deste trabalho verificou-se a importância de um método de clarificação alternativo, como exemplo a carbonatação. Pois, neste método se utiliza hidróxido de cálcio e gás carbônico no caldo de cana, no lugar do dióxido de enxofre, que é muito poluente. Além de aproveitar o gás carbônico que seria eliminado na atmosfera.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBURQUERQUE, F. M. **Processo de fabricação do açúcar**. 3. ed. Recife: Editora Universitária UFPE, 2011.
- AOKI, I. V.; TAVARES, F. A. Carbonatação de açúcares brutos brasileiros: fatores que influenciam e verificação da eficiência pelo índice de filtrabilidade. **STAB- Açúcar, Álcool e Subprodutos**, Piracicaba, v. 4, p. 46-52, 1985.
- AOKI, I. V.; TAVARES, F. A. Carbonatação de açúcares brutos brasileiros: fatores que influenciam e verificação da eficiência pela medida da cor. **STAB- Açúcar, Álcool e Subprodutos**, Piracicaba, v. 5, p. 37-39, 1986.
- AMORIM, H.V. de (org.). **Fermentação alcoólica: ciência e tecnologia**. Piracicaba: Fermentec, 2005.
- ANNUNZIO, F. R. de; MARQUES, K. M.; MATTIUZ, B.; MADALENO, L. L. Comparação entre o método ICUMSA e colorimétrico para medição da cor do açúcar. **STAB- Açúcar, Álcool e Subprodutos**, Piracicaba, v.30, n.4, 2012.
- ARAUJO, F. A. D. Processo de clarificação do caldo de cana pelo método da bicarbonatação. **Revista Ciência & Tecnologia**, v.1, n.1, 2007.
- BUCKERIDGE, M. S., SILVA, G. B.; CAVALARI, A. A. Parede Celular. *In*: Kerbauy, G.B. (ed). **Fisiologia Vegetal**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008. p.165-181.
- CASAGRANDE, A. A., NUNES, D. A. A questão da “Cana Bis”. **STAB, Açúcar, Álcool e Subprodutos**, Piracicaba, v.17, n.2, p.32-3, 1998.
- CHEN, J. C. P.; CHOU, C.C. **A manual for cane sugar manufactures and their chemists**. 12. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1993.
- CONAB- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Levantamento de safras**. 2012. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 31 out. 2012
- DELGADO, A. A., CESAR, M. A. A. **Elementos de tecnologia e engenharia do açúcar de cana**. Sertãozinho: Zanini, 1977. v. 2, 752 p.
- FAVERO, D. M. **Clarificação do caldo de cana-de-açúcar pelo processo de carbonatação**. 2011. 80f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- FUGITA, T. P. L. **Desempenho de leveduras que metabolizam Xilose para produção de etanol em hidrolisado Hemicelulósico de bagaço de cana**. 2011. 59f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinária, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2011.
- GODSHALL, M. A. Removal of colorants and polysaccharides and the quality of white sugar. *In*: ASSOCIATION A.V.H. SYMPOSIUM, 6., 1999. **Proceedings...** 1999. p.28-35.
- HAMERSKI, F. **Estudos de variáveis no processo de carbonatação do caldo de cana-de-açúcar**. 2009. 149f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba,

2009.

HONIG, P. **Princípios de Tecnologia Azucareira**. v.1. Companhia Editorial Continental, México, 1969.

HUGOT, E. **Manual da engenharia açúcareira**. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1969.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de Bioquímica**. 3. ed. São Paulo: Sarvier, 2000.

LIMA, U. A.; BASSO, L. C.; AMORIN, H. V. Produção de etanol. In: LIMA, U.A. **Biotecnologia**. São Paulo: E. Blucher, 2001.

OETTERER, M. REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Barueri: Manole, 2006.

OLIVEIRA, D.T.; ESQUIAVETO, M.M.M.; SILVA JUNIOR, J.F. Impacto dos itens da especificação do açúcar na indústria alimentícia. **Ciênc. Technol. Aliment.**, Campinas, v.27 (supl.), p. 99-102, 2007.

OLIVEIRA, M.W.; BRIGHENTE, I.M.C.; COLLA, G.; ARISTIDES, E.V.S.; PEREIRA, M.G. Fenóis e flavonóides no colmo e na casca de três variedades de cana-de-açúcar. In: Congresso Brasileiro de Química, 51., 2011. **Anais...** 2011.

MARQUES, M. O.; MARQUES, T. A.; JUNIOR, L. C. T. **Tecnologia do açúcar: Produção e industrialização da cana-de-açúcar**. Jaboticabal: Funep, 2001.

MARQUES, M. O.; MUTTON, M. A.; NOGUEIRA, T. A. R.; TASSO JUNIOR, L. C.; NOGUEIRA, G. A.; BERNARDI, J. H. **Tecnologia na agroindústria canavieira**. Jaboticabal: Gráfica Multipress Ltda., 2008.

MIRANDA, L. L. D.; VASCONCELOS, A. C. M.; LANDELL, M. G. A. **Cana-de-açúcar**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2008.

MISSIMA, J.D.; MUTTON, M.J.R.; COSTA, G.H.G.; SANTOS, R.F.S.; MONTIJO, N.A. Características tecnológicas de duas cultivares de cana-de-açúcar. In: Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 24., 2012. **Anais...** Jaboticabal-SP: Unesp, 2012.

NAZATO, C.; SILVA, D. F. C.; FERRAZ, S. C. U.; HARDER, M. N. C. Moenda X Difusor: diferentes pontos de vista sobre o assunto. **Bioenergia em Revista: Diálogo**. Piracicaba, 2012.

RIPOLI, T. C. C.; RIPOLI, M. L. C. **Biomassa de cana-de-açúcar: colheita, energia e ambiente**. Piracicaba: Ed. dos Autores, 2009.

ROVIERO, J.P.; JOCARELLI, L.C.A.; MUTTON, M.J.R. Avaliação do processo de destoxificação do hidrolisado de ponta e palha de cana-de-açúcar. In: Semana de Tecnologia da Fatec, 4., 2012. **Resumos...** Jaboticabal: FATEC, 2012.

SALIBA, E. O. S.; RODRÍGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILO-VELOSO, D. Ligninas-Métodos de Obtenção e Caracterização Química. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.

SANTOS, F. A. **Análise de trilha dos principais constituintes orgânicos e inorgânicos sobre a cor do caldo em cultivares de cana-de-açúcar.** 2008. 62f. Tese (Pós-graduação) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2008.

SEGATO, S. V., PINTO, A. S., JENDIROBA, E.; NOBREGA, J. C. M. **Atualizações em produção de cana-de-açúcar.** Piracicaba: CP 2, 2006.

SILVA, R. B.; WOLQUIND, C. S.; SILVA, F. S.; PORTO, A. G.; SILVA, F. T. C. Aplicação da Produção Mais Limpa no Processo de Clarificação do Caldo de Cana para Produção de Açúcar. In: XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 2008. **Anais...** Rio de Janeiro, 2008.

STUPIELLO, J. P. Relação Açúcares Redutores/Cinzas. **STAB- Açúcar, Álcool e Subprodutos**, vol.19, n. 2, 2000.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal.** 3.ed. Porto Alegre: Artmed, 2004.

UMEBARA, T. **Microfiltração de caldo de cana: caracterização do caldo permeado e retentado.** 2010. 100 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

UNICA- UNIÃO CANAVIEIRA DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Setor Sucroenergético.** 2012. Disponível em: <<http://www.unica.com.br>>. Acesso em: 15 ago. 2012