

Brown sugar characterization based on sucrose, Cu, Ca, Na, Fe and Mg contents

Caracterização de açúcar mascavo baseado nos teores de sacarose, Cu, Ca, Na, Fe e Mg

Article Info:

Article history: Received 2021-01-19 / Accepted 2021-06-02 / Available online 2021-07-02

doi: 10.18540/jcecv17iss3pp12796-01-09e

Ricardo Natalino

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3392-5507>

Universidade Federal de Viçosa

E-mail: Natalino_78@yahoo.com.br

Efraim Lázaro Reis

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4285-8892>

Universidade Federal de Viçosa

E-mail: efraimreis@gmail.com

César Reis

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4783-9634>

Universidade Federal de Viçosa

E-mail: cesareis2011@gmail.com

Paulo Henrique Fidêncio

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3108-9661>

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri

E-mail: paulo.fidencio@gmail.com

Maria Isabel Cristina Batista Mayrink

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7422-2066>

Faculdade Dinâmica Vale do Piranga

E-mail: crismayrink@yahoo.com.br

Resumo

Foram analisadas amostras de açúcar mascavo claro (DPC) e escuro (DPE), determinando-se as características destas, baseado nos dados de concentração de metais e de sacarose, através da análise das componentes principais (PCA). Para tanto, uma matriz com 97 amostras de açúcares e 6 variáveis (Sacarose, Cu, Ca, Na, Fe e Mg) foi obtida, auto escalonando-se os dados com média zero e variância unitária. A análise das componentes principais evidenciou as características comuns e discrepantes entre os diferentes açúcares mascavos. Na disposição dos dados na PCA é possível observar que as duas primeiras componentes principais explicam praticamente 70 % da variância total dos dados. Observando-se a separação entre o grupo de açúcar mascavo claro (DPC) e o grupo de açúcar mascavo escuro (DPE), na primeira componente principal enquanto na segunda componente principal fica evidenciado a separação das amostras do grupo de açúcar mascavo claro (DPC) de seis amostras de açúcar mascavo escuro (DPE), que apresentaram características semelhantes às amostras do grupo de açúcar mascavo claro (DPC) na CP1. Estas características das amostras ficam evidenciadas provavelmente devido ao processo de cozimento no qual é realizado uma limpeza, para remover as espumas formadas durante o aquecimento do caldo, de modo a assegurar um produto mais claro. Nesta operação, como evidenciado pelas análises, são retirados cálcio e ferro, duas variáveis, além da sacarose, mais significativas na classificação do açúcar mascavo escuro (DPE).

Palavras-chave: Açúcar mascavo. Análise das componentes principais. Espectrofotometria por absorção atômica.

Abstract

Samples of light brown sugar (DPC) and dark sugar (DPE) were analyzed, determining their characteristics, based on metal concentration and sucrose data, through of the principal component analysis (PCA). For this purpose, a matrix with 97 sugar samples and 6 variables (sucrose, Cu, Ca, Na, Fe and Mg) was obtained, self-scaling the data with zero mean and unit variance. The principal component analysis showed the common and discrepant characteristics between the different brown sugars. In the data arrangement in the PCA, it is possible to observe that the first two principal components explain practically 70% of the total variance of the data. Observing the separation between the light brown sugar group (DPC) and the dark brown sugar group (DPE), in the first principal component while in the second principal component the separation of the samples from the light brown sugar group (DPC) is evident of six dark brown sugar (DPE) samples, which showed similar characteristics to the light brown sugar group (DPC) samples in first principal component. These characteristics of the samples are evidenced probably due to the cooking process in which cleaning is carried out, to remove the foams formed during the heating of the broth, in order to ensure a lighter product. In this operation, as evidenced by the analyzes, calcium and iron are removed, two variables, in addition to sucrose, which are more significant in the classification of dark brown sugar (DPE).

Keywords: Brown sugar. Principal component analysis. Atomic absorption spectrometry.

1. Introdução

O açúcar mascavo era até o século XIX o principal derivado da cana-de-açúcar. Durante o século XX a produção desse tipo de açúcar declinou e se tornou insignificante, sendo produzido artesanalmente somente para consumo doméstico do próprio produtor, sendo substituída lentamente pelo açúcar branco, cristal ou refinado. Entretanto, a partir da década de 90 a demanda por açúcar mascavo ressurgiu e a sua produção voltou a crescer (CÉSAR & SILVA, 2003; TOMASETTO et al., 2009).

Este tipo de açúcar é produzido a partir do caldo de cana extraído pelo esmagamento dos colmos maduros da cana-de-açúcar. Este açúcar não é submetido a processos mais elaborados de clarificação do caldo, ou seja, não há operação suficiente para remover impurezas que poderiam estar presentes no caldo. O açúcar mascavo, ao contrário do refinado, não passa por nenhum tipo de processo de refino ou beneficiamento e, portanto, pode ser um substituto do açúcar branco (MENDONÇA et al., 2000). Comparativamente, o açúcar mascavo difere do açúcar branco, principalmente, pela sua coloração escura, e pelo menor percentual de sacarose. Assim, o produto tem aspecto marrom claro a escuro, é denso e pesado, com sabor semelhante à rapadura moída (CHAVES, 1998).

O açúcar mascavo é composto de sacarose, frutose, glicose, potássio, cálcio, magnésio, fósforo, sódio, ferro, manganês, zinco, vitaminas A, B₁, B₁₂, B₅, C, D₆ e E, sendo muitas vezes recomendado na dieta de pessoas anêmicas (CÉSAR & SILVA, 2003). Além disso, o açúcar mascavo diminui a carga energética específica e sua composição não compromete a absorção de nutrientes pelo organismo; seu uso moderado diminui sensivelmente as cáries dentárias e os danos à calcificação infantil, ajudando no bom desempenho do sistema digestivo e das funções hepática e renal (SPEARS & KASSOUF, 1996). Assim, esse açúcar atende aos grupos de pessoas que possuem hábitos alimentares baseados na minimização ou eliminação de produtos químicos agregados (MENDONÇA et al., 2000; DESTRO et al., 2019).

Diferentes propriedades podem levar a uma classificação ou identificação da origem do açúcar mascavo (ANDRADE et al., 2018); baseado nestas propriedades, métodos univariados são inapropriados para a caracterização, devido a um número considerável de variáveis envolvidas neste sistema. Assim técnicas multivariadas podem dar informações relevantes que identificam a origem e podem também auxiliar na quantificação de diferentes constituintes simultaneamente.

Desta forma utiliza-se a análise das componentes principais (PCA) que é uma ferramenta quimiométrica que permite definir através de visualizações gráficas em um conjunto de dados, as relações entre as características e condições de origem das amostras. O objetivo da PCA é reduzir o número de variáveis envolvidas na modelagem, através de combinação linear estabelecida entre os dados (GELADI, 1986; GENEROSO et al., 2009; LEVER, 2017).

O propósito deste estudo é a caracterização de açúcar mascavo, determinando-se as principais associações das amostras, bem como expressar os índices de correlação entre as mesmas, utilizando a análise das componentes principais. Dentro desta perspectiva foram feitas determinações dos teores de sacarose e de íons metálicos, permitindo-se qualificar e quantificar o material colocado no mercado, o que é de relevância significativa.

2. Materiais e Métodos

2.1. Amostras de Açúcar Mascavo

Foram obtidas noventa e sete (97) amostras de açúcar mascavo da região de Cataguases - MG, sendo quarenta e sete (47) amostras de coloração mais clara, denominadas DPC e cinquenta (50) amostras de coloração mais escura, denominadas DPE. A identificação dos açúcares foi feita por mês de processamento, conforme a tabela 1.

Tabela 1 - Amostras de açúcar mascavo de acordo com tipo e mês de coleta.

Mês de coleta	Amostras	
	DPC	DPE
Fevereiro	1 a 10	1 a 10
Março	11 a 20	11 a 20
Abril	21 a 30	21 a 30
Maio	31 a 40	31 a 40
Junho	41 a 47	41 a 50

2.2. Teores de íons metálicos determinados por espectrometria de absorção atômica

As amostras de açúcar mascavo foram secas em dessecador, em seguida foram pesadas em balança analítica SHIMADZU LIBROR AEX - 200B, com precisão de 0,1 mg. Foram pesadas aproximadamente 0,5000 g das amostras diretamente em tubos digestores e procedeu-se a digestão com 7,00 mL de HNO₃ 65% e 1 mL de H₂O₂ 30%, concentrado, em bloco digestor a 150 °C; em seguida foram adicionados 5,00 mL de HNO₃ concentrado para clarificação da solução. Após a redução do volume para cerca de 1,00 mL, filtrou-se em papel de filtro, INLAB tipo 30 e recolheu-se o filtrado em balão volumétrico de 100 mL, elevando-se o volume com água deionizada.

As concentrações dos íons dos metais Cu, Ca, Na, Fe e Mg foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica, em espectrofotômetro da VARIAN, modelo SpectrAA-200 equipado com corretor de absorção de fundo. Os extratos foram aspirados diretamente na chama ar-acetileno, conforme os parâmetros estabelecidos na tabela 2.

2.3. Teor de sacarose determinada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Para a determinação de sacarose foi utilizada cromatografia líquida. As condições de operação do cromatógrafo estão listadas na Tabela 3.

A metodologia envolve três etapas: a preparação da solução de açúcar em água deionizada, a retirada de impurezas da solução por filtração e a determinação cromatográfica com detector de índice de refração.

Tabela 2 - Parâmetros para análises dos metais por espectrometria de Absorção Atômica.

Metal	λ (nm)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	CL (mA)	Combustível	A	B	R ²
Cu	422,7	3	4	C ₂ H ₂ /Ar	-0,00005	0,0413	0,9996
Ca	324,7	1	10	C ₂ H ₂ /N ₂ O	-0,00008	0,0385	0,9994
Na	589,6	0,2	5	C ₂ H ₂ /Ar	0,05	0,3486	0,9748
Fe	248,3	6	5	C ₂ H ₂ /Ar	0,0058	0,0243	0,9986
Mg	285,2	0,3	4	C ₂ H ₂ /Ar	0,0025	0,0904	0,9981

LD = Limite de detecção; CL = Corrente da lâmpada de cátodo oco; A = coeficiente angular da regressão; B = coeficiente linear da regressão; r = coeficiente de correlação da regressão; número de pontos das curvas analíticas = 5.

Tabela 3 - Condições de operação do cromatógrafo.

Parâmetro	Condição
Coluna	Bio-Rad (Aminex HPX - 87P)
Temperatura da coluna	80 °C
Forno	Shimadzu (CTO – 10AS VP)
Fase móvel	Água deionizada e desgaseificada
Fluxo	1,2 mL min ⁻¹
Detector	Shimadzu (RID – 10A)
Pressão	90 kgf
Bomba	Shimadzu (LC – 6AD)

Para preparação da curva analítica foi usado um padrão de sacarose (Vetec 99,84%), que foi dissolvido em água deionizada em balão volumétrico de 10 mL, obtendo-se concentrações na faixa de 0,5 a 5,0 mg L⁻¹.

2.4. Análise das Componentes Principais

Os dados constituídos de noventa e sete (97) amostras e seis (6) variáveis (íons dos metais Cu, Ca, Na, Fe, Mg e sacarose) foram dispostos numa matriz de dados (97 x 6) usando o programa Origin (MICROCAL, 2013). Na sequência os dados foram transferidos para o ambiente Matlab (MATWORKS, 1999) sendo feita a Análise das Componentes Principais com o pacote PLS_ToolBox (EIGENVECTOR RESEARCH, 1998).

O pré-processamento usado foi o auto escalonamento. Neste pré-processamento centra-se os dados na média e divide-se cada um pelo desvio-padrão, de forma que todas as variáveis passam a ter a mesma importância, ou seja, o mesmo peso. Após o processamento, calculam-se os escores dos dados e os pesos das variáveis. E posteriormente as amostras e as variáveis são visualizadas através da Análise das Componentes Principais em gráficos bidimensionais.

3. Resultados e Discussão

As análises de sacarose feitas por cromatografia líquida se mostraram seletivas não apresentando nenhum outro pico que interferisse na análise como pode ser visto para uma das amostras, juntamente com o cromatograma do padrão de sacarose na figura 1.

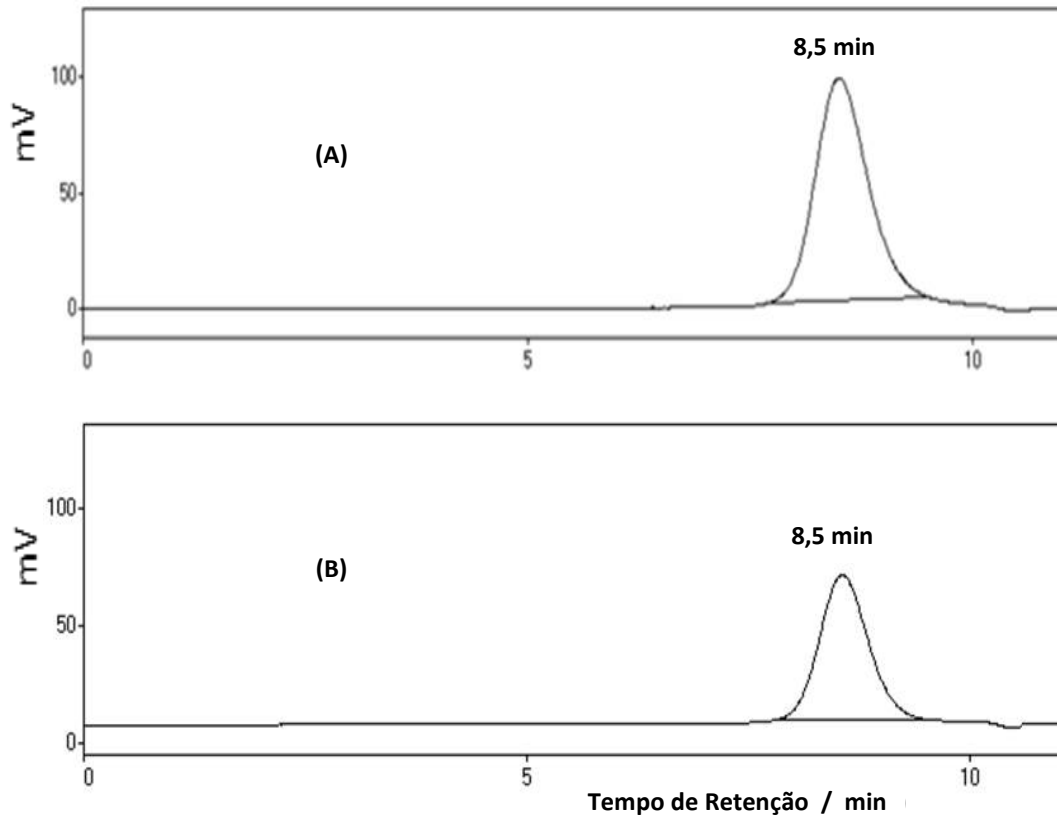


Figura 1 - Cromatogramas de uma solução padrão de sacarose $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$ (A) e de uma das amostras de açúcar mascavo (B). (Fonte: Os autores, 2021).

Os teores dos elementos metálicos e de sacarose das amostras de açúcar mascavo DPC e DPE analisadas encontram-se dispostos nos gráficos da figura 2. Apenas as variações nas concentrações de Ca e Na, para as amostras DPC se mantém mais próximos, sendo mais homogêneas ao longo dos meses em que foram feitas as amostragens, com algumas variações nas amostras DPE para o teor de sódio. Os demais elementos, bem como os teores de sacarose apresentaram consideráveis variações durante os meses de amostragem.

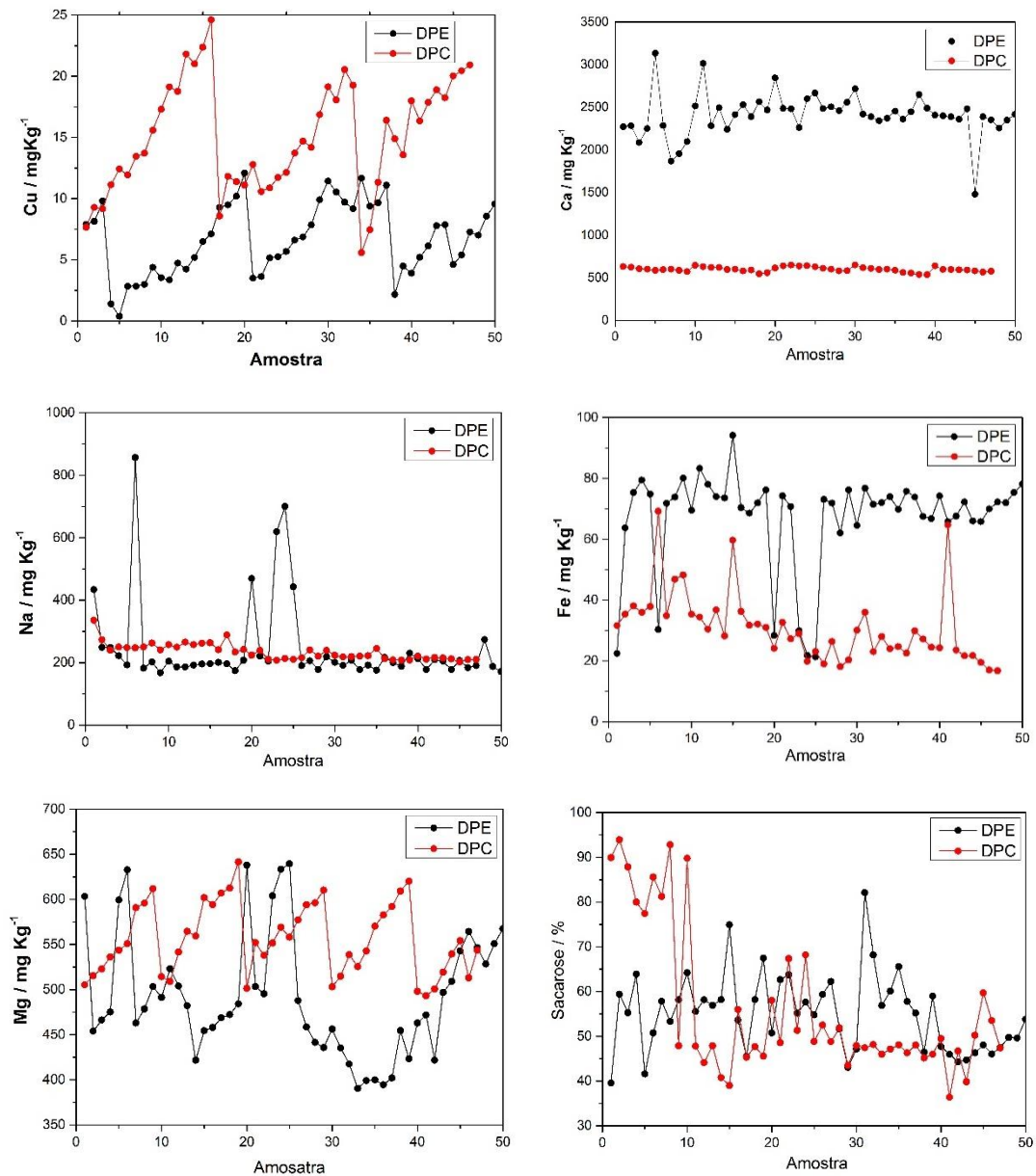


Figura 2 - Variação no nível dos parâmetros de acordo com o tipo (DPC e DPE) para cada amostra. (Fonte: Os autores, 2021).

O método de Análise das Componentes Principais proporciona um estudo multivariado dos dados experimentais obtidos facilitando a visualização da correlação entre amostras e variáveis.

A representação gráfica das componentes principais permite a caracterização das amostras baseadas nos teores dos íons metálicos e sacarose nos açúcares mascavo. Os gráficos das duas primeiras componentes principais (CPs) que estão associados às noventa e sete (97) amostras (scores) e às seis (6) variáveis Cu, Ca, Na, Fe, Mg e sacarose (pesos) são mostrados na figura 3 e 4.

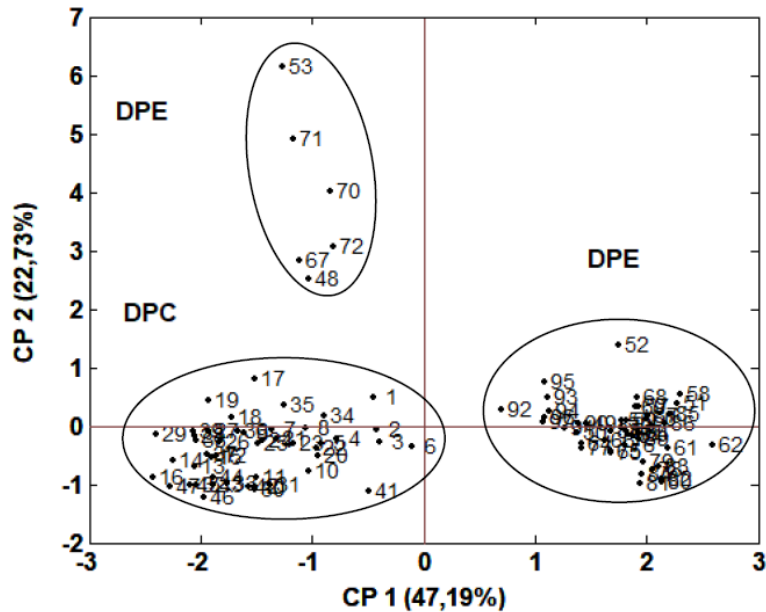


Figura 3 - Gráfico dos escores das amostras de açúcares mascavo, mostrando a separação das mesmas nas componentes principais (CP1 vs CP2). (Fonte: Os autores, 2021).

A análise de componentes principais evidenciou as características comuns e discrepantes entre os tipos de açúcar mascavo estudados. As duas componentes principais descrevem praticamente 70 % da variância total dos dados. Nota-se que as diferentes amostras foram agrupadas entre si, de acordo com as diferenças nas concentrações dos metais e sacarose encontradas. A Análise das Componentes Principais mostrou que a primeira componente principal (CP1) explica 47,19 % da variância total dos dados, sendo que a segunda componente principal (CP2) explica 22,73 %, respectivamente.

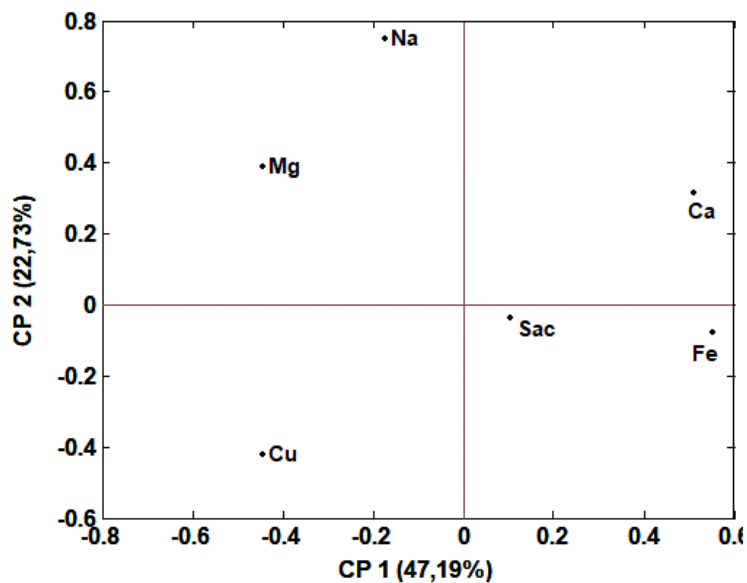


Figura 4 - Gráfico dos pesos, para as variáveis utilizadas (Mg, Na, Ca, Cu, Fe e Sacarose) demonstrando a influência na classificação das amostras de açúcar mascavo. (Fonte: Os autores, 2021).

Pelos gráficos de escores e pesos (Figura 3 e 4) observa-se que existe a separação entre o açúcar mascavo claro (DPC) e grande parte das amostras de açúcar mascavo escuro (DPE), na primeira componente principal.

Enquanto a segunda componente principal separa as amostras do grupo DPC das seis amostras DPE, que apresentam características semelhantes às amostras do grupo DPC na CP1.

Na primeira componente principal as amostras DPE são as que estão nos escores positivos e nos escores negativos em se tratando da CP2, tendo maior influência os teores de Ca, Fe e Sacarose, como pode ser visto no gráfico dos pesos, que são os metais bem como a sacarose, que mais se destacam nestas CPs (Figura 4). As seis amostras de DPE apresentam valores de escores positivo nas CP2 e negativo na CP1 se assemelham as amostras de DPC, sendo influenciadas pelos valores de Na e Mg principalmente (Figura 4). As amostras DPC têm escores negativos na CP1 e positivos na CP2, atribuindo o Cu como o metal mais importante para sua separação.

Durante o cozimento é realizado uma limpeza, para remover as espumas formadas durante o aquecimento do caldo, de modo a assegurar um produto mais claro. Essas espumas são compostas por ceras, gomas, amido, substâncias pécicas e pigmentos do caldo. Assim provavelmente esta operação de limpeza retira também cálcio e ferro, que são duas variáveis, além da sacarose, mais significativas na classificação do açúcar mascavo escuro (DPE) como pode ser visto na Análise das Componentes Principais (Figuras 3 e 4) e nos teores (Figura 1).

4. Conclusões

A quantificação dos teores dos metais bem como o teor de sacarose em açúcar mascavo pode ser usada com uma ferramenta de classificação, possibilitando um controle de padrões e identificação de amostras de diferentes origens. Isto foi possível com a análise das componentes principais que evidenciou de forma gráfica as características comuns e discrepantes entre os diferentes açúcares mascavo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa concedidas ao primeiro autor (R. N.) e à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) pelo suporte financeiro ao projeto.

Referências

- Andrade; L. A.; Medeiros, S. D. S.; Borges, M. T. M. R. (2018). Evaluation of the physicochemical characteristics of brown sugar with added very high polarization raw sugar. *Braz. J. Food Technol.* 21, 1-7. <https://doi.org/10.1590/1981-6723.19917>
- César, M. A. A.; Silva, F. C. (2003). *Pequenas indústrias rurais de cana-de-açúcar: melaço, rapadura e açúcar mascavo*. Embrapa Informação Tecnológica.
- Chaves, J. B. P. (1998). *Como produzir rapadura, melado e açúcar mascavo*. CPT - Centro de Produções Tecnológicas.
- Destro, T. M.; Prates, D. F.; Watanabe, L. S.; Garcia, S.; Biz, G.; Spinosa, W. A. (2019). Organic brown sugar and jaboricaba pulp influence on water kefir fermentation. *Ciência e Agrotecnologia*, 43, 1-17. <http://dx.doi.org/10.1590/1413-7054201943005619>
- Eigenvector Research. (1998). *PLS_ToolBox*. versão 2.0.
- Geladi, P., Kowalski, B. R. (1986). Partial Least Squares Regression: A Tutorial – *Anal. Chim. Acta*, 185: 1-17. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(86\)80028-9](https://doi.org/10.1016/0003-2670(86)80028-9)
- Generoso, W. C.; Borges, M. T. M. R.; Antonini, S. R. C.; Marino, A. F.; Silva, M. V. M.; Nassu, R. T.; Verruma-Bernardi, M. R. (2009). Physical-chemical and microbiological evaluation of commercial brown sugar. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 68(2), 259-268.

- Lever, J.; Krzywinski, M.; Altman, N. (2017). Principal component analysis. *Nature Methods*, 14(7), 641-642. <https://doi.org/10.1038/nmeth.4346>
- Mathworks. (1993). *Matlab*. Mathworks.
- Mendonça, C. R.; Rodrigues, R. S.; Zambiasi, R. C. (2000). Brown sugar in apple jellies. *Ciência Rural*, 30(6), 1053-1058. <https://doi.org/10.1590/S0103-84782000000600022>
- Microcal. (2013). *Origin 9.1*. Microcal.
- Tomasetto, M. Z. C.; Lima, J. F.; Shikida, P. F. A. (2009). Local development and family agriculture: the brown sugar production case in Capanema city– Paraná state in Brazil. *Interações*, 10(1), 21-30. <https://doi.org/10.1590/S1518-70122009000100003>
- Spears, E. E.; Kassouf, A. L. (1996). A segurança dos alimentos: uma preocupação crescente. *Revista Higiene Alimentar*, 10(44), 18-19.