

Efeito do processamento na contaminação de cana-de-açúcar e derivados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Effect of the process on the contamination of sugar cane and its by-products by polycyclic aromatic hydrocarbons

Silvia Amélia Verdiani TFOUNI^{1*}, Sílvia Helena Pereira VITORINO², Maria Cecília de Figueiredo TOLEDO²

Resumo

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos formados a partir da queima incompleta de material orgânico e compreendem uma importante classe de contaminantes ambientais, muitos deles comprovadamente carcinogênicos. No presente estudo, amostras de caldo de cana-de-açúcar colhida verde e cana colhida queimada e produtos intermediários e finais do processo de obtenção do açúcar de cana foram analisados para a presença de 5 HPAs carcinogênicos. Para a análise dos compostos foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detector de fluorescência. Os resultados obtidos evidenciaram a presença de HPAs em níveis relativamente maiores nos caldos obtidos da cana queimada, o que confirma que a queima dos canaviais é fonte de emissão de HPAs que podem ser transferidos para a cana-de-açúcar. A análise dos produtos intermediários do processamento da cana evidenciou uma redução dos níveis de HPAs conforme a cana-de-açúcar passa pelas diferentes etapas de processamento para obtenção de açúcar (caldo misto, caldo decantado, xarope, massa de primeira e açúcar), indicando um efeito positivo das etapas de clarificação, flotação e turbinagem na redução dos níveis desses compostos no produto final.

Palavras-chave: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos; cana-de-açúcar; processamento; açúcar; CLAE.

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) constitute a large class of environment contaminants formed during incomplete combustion or pyrolysis of organic matter. Many of these compounds are considered clearly carcinogenic and genotoxic. In the present study, samples of sugar cane juice (produced with burnt and not-burnt sugar cane), intermediary products and by-products of the cane sugar industry were analysed for the presence of 5 PAHs. The analyses were carried out by HPLC with fluorescence detection. Results show relatively higher levels of PAHs in cane juice from burnt sugar cane samples. This confirms that the practice of burning sugar cane before harvest is a source of PAHs emission in the environment which may be transferred to the sugar cane. Analysis of intermediary products of the process shows a decrease in the levels of PAHs along the cane sugar process (cane juice, clarified cane juice, syrup and sugar). This indicates a positive effect of clarification, floatation and centrifugation steps on the PAHs levels reduction on the final product.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons; sugar cane; sugar; process; HPLC.

1 Introdução

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) constituem uma ampla classe de compostos formados a partir da queima incompleta de material orgânico e são considerados importantes contaminantes ambientais. Estes compostos têm sido muito estudados nos últimos anos devido ao fato de muitos deles serem potencialmente carcinogênicos^{35,36}. O JECFA (Comitê Conjunto FAO/OMS de Peritos em Aditivos Alimentares), durante sua 64^a reunião, realizada em 2005, avaliou toxicologicamente o grupo dos HPAs e concluiu que 13 desses compostos são claramente carcinogênicos e genotóxicos, incluindo os 5 selecionados para o presente estudo³⁶.

A presença de HPAs em alimentos deve-se principalmente à sua formação durante certos tipos de processamentos como defumação, torrefação e secagem direta com madeira, à poluição do ar e da água e à sua presença em solos terrestres e

marinhos³⁵. Assim, os HPAs têm sido encontrados nas mais diferentes categorias de alimentos, incluindo produtos como óleos vegetais, margarinas, maionese, produtos lácteos, frutas, vegetais, produtos defumados, chá, café, açúcar, cereais, água, alimentos de origem marinha, alimentos grelhados, entre outros. Os estudos publicados reportam a presença de diferentes HPAs em variados níveis de contaminação, indicando que não há um perfil padrão de contaminação por estes compostos^{3, 6-11,13,15,18-20,26,27,32,37}.

No Brasil, a produção de açúcar utiliza como matéria-prima a cana-de-açúcar, cuja colheita é feita principalmente após a queima dos canaviais. Este recurso é utilizado para eliminar a palha e a ponteira da cana e facilitar a colheita manual, permitindo um maior acesso à cultura. Além disso, protege os cortadores de cana de folhas afiadas, insetos e cobras e aumenta o teor de açúcar devido à evaporação da água^{12,14,26,38}. Ao mesmo tempo, a prática da queima dos canaviais antes da colheita introduz partículas de palhico queimado na atmosfera, assim como inúmeros compostos potencialmente tóxicos, entre eles os HPAs. Estes compostos podem contaminar a cana-de-açúcar e, conseqüentemente, os produtos obtidos de seu processamento^{1,14,25,26}.

O Brasil é o maior produtor mundial de cana e de açúcar, seguido pela Índia e a Austrália. O período de safra da cana é de maio a novembro na região Centro-Sul, e de setembro a

Recebido para publicação em 22/2/2006

Aceito para publicação em 24/1/2007 (001676)

¹ Centro de Química de Alimentos e Nutrição Aplicada, Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL, Av Brasil, 2880, Jardim Chapadão, CP 139, CEP 13070-178, Campinas - SP, Brasil, E-mail: tfouni@ital.sp.gov.br

² Departamento de Ciência de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, CP 6121, CEP 13083-970, Campinas - SP, Brasil

*A quem a correspondência deve ser enviada

março na Norte-Nordeste. Assim, portanto, produz-se cana no país o ano todo³³. Na safra 2005/2006, as usinas do país processaram 386,5 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, produzindo 25,8 milhões de toneladas de açúcar destinadas aos mercados interno e externo. No ano de 2005, foram exportados 18,1 milhões de toneladas de açúcar, sendo a Rússia o maior importador de açúcar brasileiro e responsável por 20% desse volume^{24,33}.

O processamento da cana-de-açúcar para a produção de açúcar segue basicamente as seguintes etapas²¹⁻²³:

- Colheita: a cana-de-açúcar pode ser colhida verde (sem queimar) ou queimada, manualmente ou mecanicamente, inteira ou picada;
- Lavagem da cana (opcional) e preparo para moagem;
- Moagem: formação do caldo misto;
- Clarificação: limpeza do caldo. Envolve basicamente as etapas de sulfitação (adiciona-se SO₂ (dióxido de enxofre) ao caldo), calagem (o caldo recebe leite de cal) e adição de compostos poliméricos de cadeia longa. O caldo é aquecido e ocorre decantação e conseqüente formação do caldo clarificado (ou decantado) que segue para a etapa de concentração. As impurezas são concentradas em um lodo que passa por um processo de filtração formando o caldo filtrado e a torta;
- Evaporação: etapa de concentração do caldo com formação do xarope;
- Flotação: etapa de limpeza com adição de compostos poliméricos de cadeia longa;
- Cozimento: etapa de concentração com formação da massa cozida (mistura de sacarose e mel);
- Turbinagem: o açúcar é separado do mel em turbinas;
- Secagem/Resfriamento;
- Acondicionamento (envase); e
- Refino: o açúcar cristal produzido nas usinas pode ser utilizado diretamente pelas indústrias ou seguir para as refinarias, onde é dissolvido em água e sofre novamente todo o processo de flotação até a obtenção do açúcar refinado.

Os tipos de açúcar produzidos pelas usinas variam dependendo do tamanho dos cristais de sacarose, do grau de clarificação do açúcar, da polarização, entre outros, conforme exemplificado a seguir:

- Açúcar cristal: Pode ser comercializado dessa forma ou enviado às refinarias para obtenção do açúcar refinado amorfo. A granulometria dos cristais pode variar de 0,6 a 0,7 mm.
- Açúcar VHP (very high polarization) e VVHP (very very high polarization): Este açúcar é utilizado como matéria-prima nas refinarias sendo também um produto de exportação. A diferença entre o açúcar VHP e VVHP está na polarização mínima destes produtos, 99 e 99,6% respectivamente.

A literatura internacional não apresenta dados específicos sobre a contaminação de cana-de-açúcar ou de açúcar de cana por HPAs. No Brasil, ensaios preliminares sobre a presença de HPAs em cana-de-açúcar e derivados recomendaram a realização de estudos detalhados e dirigidos para os diversos produtos intermediários e finais do processamento da cana-de-açúcar²⁶. Pesquisa mais recente, conduzida por CAMARGO⁵, identificou a presença de HPAs em açúcar de cana, sendo este alimento considerado a segunda maior fonte de ingestão destes contaminantes pela população brasileira.

Em 1991, o JECFA recomendou a elaboração de estratégias por parte das indústrias e dos consumidores a fim de minimizar a exposição humana aos HPAs³⁴ e, em 2005, recomendou algumas práticas para redução dos níveis de HPAs em alimentos durante processos de secagem e defumação. No presente está sendo elaborado, no âmbito do Codex Alimentarius, um Código de Prática para a redução da contaminação de alimentos por HPAs³⁶.

Em vista desta realidade, torna-se importante o estudo dos processos de obtenção do açúcar de cana identificando os prováveis pontos de contaminação, desde a colheita da cana até a obtenção do produto final. Também é necessário que seja estudada a influência de cada etapa do processamento da cana no nível inicial de contaminação, de forma a identificar as etapas que possam estar envolvidas com a eliminação e/ou redução dos níveis destes compostos e possibilitar que sejam recomendadas práticas que reduzam a presença de HPAs no produto final.

Desta forma, o objetivo do presente estudo é analisar o caldo de cana-de-açúcar verde e queimada e produtos intermediários e finais do processo de obtenção do açúcar de cana quanto à presença dos seguintes HPAs: benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno e dibenzo(ah)antraceno.

2 Material e métodos

2.1 Materiais

Amostras

Duas usinas de açúcar e álcool do Estado de São Paulo colaboraram com o estudo fornecendo as amostras necessárias, que foram coletadas no ano de 2004. Uma das usinas produz açúcar cristal branco como produto final (usina A) e a outra produz açúcar VHP (usina B).

O estudo foi conduzido em duas etapas. Em estudo preliminar, realizado para se delinear o plano de amostragem e conduzido junto à usina A no ano de 2003, foram coletadas amostras nos seguintes pontos do processamento: caldo misto, caldo sulfitado, caldo caleado, caldo decantado, xarope, massa de primeira e açúcar cristal. A coleta dessas amostras foi feita em 3 períodos de um mesmo dia de modo a verificar a existência de variação diária. Ao se verificar que não houve variação nos teores de HPAs durante um mesmo dia, foi estabelecido o plano de coleta a seguir.

Foram feitas 3 coletas de amostras durante a safra de 2004 (nos meses de junho, setembro e novembro) em vários pontos do processamento junto às duas usinas colaboradoras. Foram coletadas amostras dos seguintes produtos: caldo misto, caldo decantado, xarope e massa cozida. As usinas também forneceram 6 amostras, coletadas em diferentes épocas do ano de 2004, do seu produto final (açúcar cristal e açúcar VHP). Foram coletadas adicionalmente em uma das usinas, em épocas diferentes, 5 amostras de caldo de cana-de-açúcar colhida verde e queimada. Na Figura 1, apresenta-se um esquema simplificado da fabricação de açúcar, identificando-se as etapas amostradas.

Adicionalmente, na safra de 2005 foram coletadas apenas amostras de lodo, caldo filtrado e mel, os quais, no decorrer da pesquisa, foram identificados como importantes para interpretação dos resultados que estavam sendo obtidos.

Todas as amostras foram analisadas quanto à presença dos seguintes HPAs: benzo(a)antraceno (B(a)A), benzo(b)fluoranteno (B(b)F), benzo(k)fluoranteno (B(k)F), benzo(a)pireno (B(a)P) e dibenzo(ah)antraceno (D(ah)A).

Solventes e reagentes

Os padrões de B(a)A e D(ah)A foram adquiridos da Supelco Inc. e os demais foram obtidos da Aldrich Chemical Co. Os solventes e reagentes utilizados foram acetonitrila grau cromatográfico (JT Baker); ciclohexano e dimetilformamida grau cromatográfico (Tedia Company Inc.); sulfato de sódio anidro; e sílica gel 60 (70-230 mesh, ASTM) da Merck AS Chemical Industries. A água utilizada foi obtida através de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore Co.).

2.2 Métodos

Extração e limpeza

A metodologia utilizada para extração dos HPAs das amostras foi baseada nos métodos de SPEER et al.²⁸ e GRIMMER e BOHNKE¹⁵. O método de extração utilizado variou de acordo com a amostra analisada, conforme descrito a seguir:

Lodo, caldo filtrado, mel e massa de primeira

As amostras foram homogêneas e pesadas (25 g) em erlenmeyer, adicionaram-se 100 mL de hidróxido de potássio metanólico (2 mol.L⁻¹), agitou-se por 60 minutos e deixou-se em descanso por uma noite. O material foi filtrado em funil de Buchner, transferido para um funil de separação e extraído com 2 porções de 100 mL de ciclohexano. Juntaram-se as porções de ciclohexano e lavou-se a fase orgânica, primeiramente, com 100 mL de metanol-água (1:1, v.v⁻¹) e, a seguir, com 100 mL de água.

Caldo misto, caldo decantado e xarope

As amostras foram homogêneas, pesadas (25 g) e transferidas para um funil de separação. O material foi extraído com 3 porções de ciclohexano (50, 35 e 35 mL) e os extratos foram combinados.

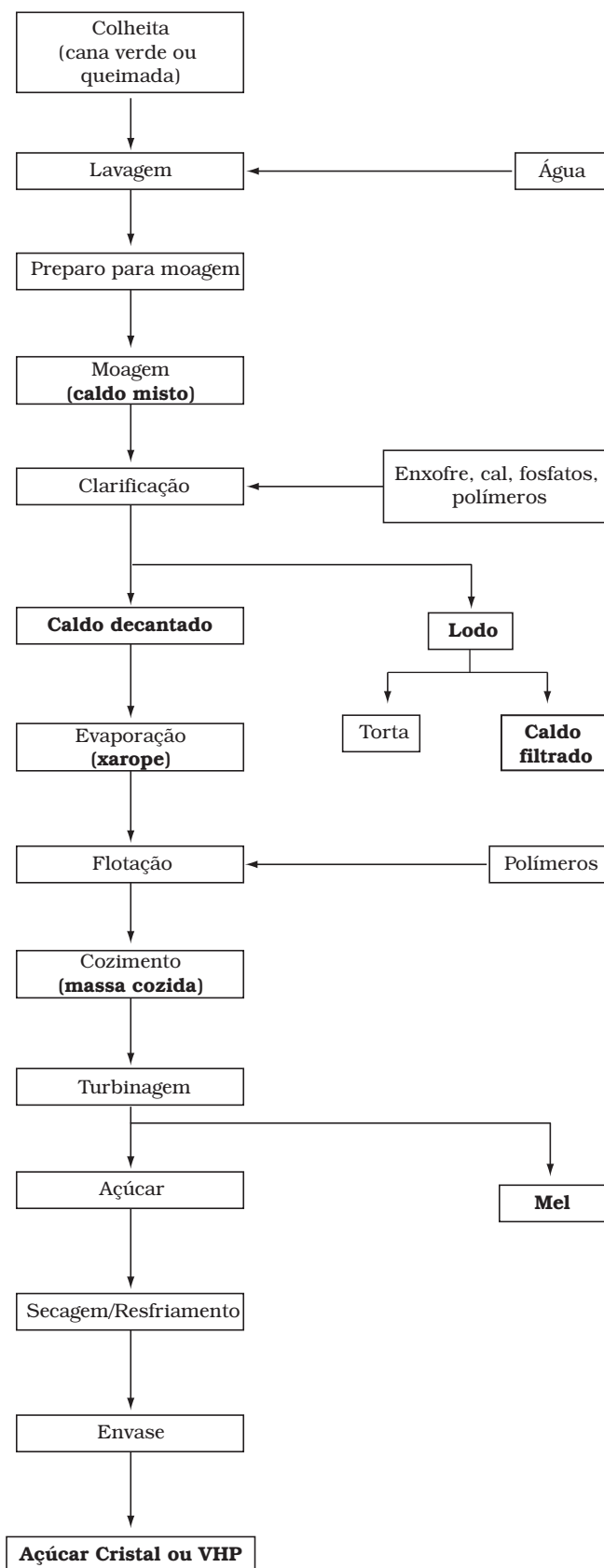


Figura 1. Esquema simplificado da produção de açúcar cristal/VHP. As etapas em negrito são aquelas onde as amostras foram coletadas e analisadas.

Açúcar

Às amostras homogeneizadas e pesadas (25 g) foram adicionados 100 mL de cicloexano; a mistura foi homogeneizada por 1 minuto em um homogeneizador Turrtec TF-102 (Tecnal) e, a seguir, foi deixada sob agitação por 60 minutos. O material foi filtrado e transferido para um funil de separação.

Para todas as amostras, após a etapa descrita acima, os HPAs foram extraídos sucessivamente do cicloexano com 3 porções de dimetilformamida-água (9:1, v.v⁻¹) (50, 25 e 25 mL). Adicionaram-se ao extrato combinado 100 mL de solução aquosa de sulfato de sódio 1%, e este foi re-extraído com 3 porções de cicloexano (50, 35 e 35 mL). Em seguida, foi feita uma lavagem com água, sendo a água residual removida com sulfato de sódio anidro. O extrato foi então concentrado em um evaporador rotativo a 40 °C.

Para a limpeza dos extratos, foi utilizada uma coluna de vidro empacotada com sílica gel (desativada com 15% água) e eluição do extrato com 85 mL de cicloexano. O volume foi recolhido em um balão de fundo redondo, concentrado em evaporador rotativo, seco sobre fluxo de nitrogênio e suspenso em 2 mL de acetonitrila para posterior injeção no cromatógrafo.

Análise cromatográfica

A análise dos HPAs foi feita por cromatografia líquida de alta eficiência. Foi utilizado um sistema cromatográfico Waters composto de bomba quaternária modelo 600, degaseificador em linha, injetor automático modelo 717 e detector de fluorescência 474. Os dados foram adquiridos e processados através do *software* Millenium 32. Para a separação dos compostos foi empregada uma coluna C18 polimérica (Vydac 201 TP54, 25 cm, 4,6 mm d.i., partículas de 5 µm, estabilizada a 30 °C) e fase móvel composta por acetonitrila-água (75:25, v.v⁻¹) a um fluxo de 1 mL.min⁻¹. A detecção foi feita em comprimentos de onda de 290 nm (excitação) e 430 nm (emissão). O volume de injeção foi de 30 µL. Para a quantificação foi utilizado o método de padronização externa. A identidade dos compostos foi confirmada através da comparação dos tempos de retenção dos picos das amostras com os dos padrões e de co-cromatografia.

Recuperação

Foram realizados testes de recuperação nas diferentes matrizes analisadas. As amostras foram fortificadas com soluções padrão de HPAs em 3 diferentes concentrações. Os níveis de HPAs adicionados variaram de 0,3 a 3,0 µg.kg⁻¹ nas amostras de açúcar cristal, caldo misto, caldo decantado, xarope e massa de primeira e de 3,0 a 20,0 µg.kg⁻¹ nas amostras de lodo, caldo filtrado e mel. As análises foram feitas em duplicata, e os níveis de recuperação foram calculados a partir da diferença na concentração de HPAs, entre as amostras fortificadas e não fortificadas. A repetibilidade do método foi avaliada pelo coeficiente de variação (CV) associado às medidas de cada HPA durante os testes de recuperação. Os limites de detecção foram calculados de acordo com TAYLOR²⁹.

Os resultados analíticos reportados não foram corrigidos em função da porcentagem de recuperação.

3 Resultados e discussão

As Tabelas 1 e 2 mostram os resultados dos testes de recuperação, seus respectivos coeficientes de variação e os limites de detecção para os 5 HPAs estudados nas diversas matrizes analisadas. Os valores médios de recuperação obtidos ficaram acima de 60,0%, com um coeficiente de variação máximo de 31,2%, valores que estão dentro dos limites aceitos para análise de contaminantes em níveis de µg.kg⁻¹ 16,17.

Tabela 1. Limites de detecção dos HPAs estudados.

HPA	Limite de detecção (µg.kg ⁻¹)
Benzo(a)antraceno	0,006
Benzo(b)fluoranteno	0,006
Benzo(k)fluoranteno	0,005
Benzo(a)pireno	0,009
Dibenzo(ah)antraceno	0,007

A Tabela 3 apresenta os teores de HPAs nas amostras de caldo de cana colhida verde e queimada. Esses caldos apresentaram uma média da somatória dos HPAs estudados de 0,32 µg.kg⁻¹ e 1,32 µg.kg⁻¹, respectivamente, indicando que os níveis encontrados em caldo de cana queimada são até 4 vezes maiores que os encontrados no caldo de cana verde. A maior concentração de HPAs nos caldos obtidos de cana queimada evidencia que a queima dos canaviais é uma fonte de contaminação do caldo de cana e, conseqüentemente, do açúcar produzido a partir deste. Hipótese semelhante foi sugerida por SERRA et al.²⁶, que não detectaram a presença de HPAs em cana verde, entretanto encontraram em cana queimada níveis de HPAs de até 1,55 µg.kg⁻¹ (somatória dos níveis de benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, fenantreno e naftaleno).

Os teores de HPAs encontrados nas amostras fornecidas pelas usinas A e B, referentes aos produtos intermediários e finais do processamento da cana-de-açúcar, estão apresentados na Tabela 4.

Apesar de o caldo misto da usina B apresentar uma contaminação inicial quatro vezes maior que o da usina A, a redução nos níveis de HPAs no decorrer do processo ocorreu em ambas as usinas. Considerando-se a etapa de clarificação, os níveis médios da somatória de HPAs presentes no caldo misto foram reduzidos em 52% (usina B) e 70% (usina A). O mesmo ocorreu nas etapas de flotação e turbinagem, nas quais a redução nos níveis de HPAs do xarope para a massa de primeira foi de 39% (usina B) e 70% (usina A), e a redução nos níveis de HPAs da massa de primeira para o açúcar foi de 43% (usina B) e 100% (usina A).

O fato de a redução nos níveis de contaminação ter sido maior no processamento da usina A provavelmente se deve ao fato de que esta usina, por ser produtora de açúcar cristal, faz uso de etapas de clarificação e flotação mais rigorosas (adição de maior quantidades de agentes clarificantes) do que a usina B, que é produtora de açúcar VHP. De qualquer forma, em ambos os processos ocorreu uma redução considerável na contaminação (de 89 a 100%). O açúcar VHP apresentou uma média da somatória dos HPAs de 0,36 µg.kg⁻¹, enquanto que, no açúcar

Tabela 2. Recuperação (R) e coeficiente de variação (CV) dos HPAs nas diversas matrizes.

	HPA									
	B(a)A		B(b)F		B(k)F		B(a)P		D(ah)A	
	R (%)*	CV (%)	R (%)*	CV (%)	R (%)*	CV (%)	R (%)*	CV (%)	R (%)*	CV (%)
Açúcar cristal	84,0	22,3	81,5	16,3	85,3	7,8	85,9	10,4	82,4	16,2
Caldo misto	80,8	9,6	74,9	7,4	75,0	10,6	81,6	7,9	63,4	9,6
Caldo decantado	80,0	10,6	90,4	21,2	81,1	15,8	89,6	17,8	69,6	12,5
Xarope	91,0	3,1	97,6	3,7	95,6	7,9	89,3	2,3	88,7	2,9
Massa de primeira	60,1	23,0	70,0	31,3	60,0	17,2	61,1	31,0	62,1	28,7
Lodo	60,0	0,9	71,9	31,2	65,4	1,2	60,4	7,4	60,1	27,2
Caldo filtrado	75,5	20,1	72,4	30,0	65,3	9,2	71,2	16,1	61,4	11,9
Mel	80,4	7,6	99,4	6,5	60,5	13,0	60,0	30,5	95,6	20,9

*Média de 3 concentrações diferentes; B(a)A: benzo(a)antraceno, B(b)F: benzo(b)fluoranteno, B(k)F: benzo(k)fluoranteno, B(A)P: benzo(a)pireno, D(ah)A: dibenzo(ah)antraceno.

Tabela 3. Teor de HPAs nos caldos de cana-de-açúcar colhida verde e queimada.

HPA	Concentração média de HPAs ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) ^a (faixa)	
	Caldo de cana-de-açúcar verde	Caldo de cana-de-açúcar queimada
B(a)A	0,08 (0,04 – 0,15)	0,32 (0,10 – 0,83)
B(b)F	0,06 (0,04 – 0,11)	0,27 (0,09 – 0,61)
B(k)F	0,05 (0,04 – 0,08)	0,17 (0,08 – 0,35)
B(a)P	0,11 (0,07 – 0,18)	0,38 (0,14 – 0,83)
D(ah)A	0,03 (nd – 0,04)	0,17 (0,05 – 0,42)
Σ HPAs	0,32 (0,19 – 0,61)	1,32 (0,44 – 3,05)

^aMédia de 5 amostras coletadas (analisadas em duplicata) nd – abaixo dos limites de detecção da Tabela 1; B(a)A: benzo(a)antraceno, B(b)F: benzo(b)fluoranteno, B(k)F: benzo(k)fluoranteno, B(A)P: benzo(a)pireno, D(ah)A: dibenzo(ah)antraceno.

cristal, não foi detectada a presença dos HPAs nas amostras coletadas ao longo do ano de 2004. Isso reforça a teoria de um efeito positivo das etapas de clarificação e flotação na redução da contaminação de açúcar por HPAs. Essa possibilidade já havia sido considerada em trabalhos anteriores, nos quais a contaminação do açúcar refinado (que é submetido a dois processos de flotação) foi menor do que a de outros tipos de açúcar como o mascavo e o açúcar cristal comercial^{26,30}.

Ao se verificar que a clarificação e a turbinagem são importantes na eliminação dos HPAs, decidiu-se analisar os produtos residuais dessas etapas a fim de se verificar se houve transferência de HPAs para eles. Para tanto, foram analisadas amostras de lodo e caldo filtrado (produtos da decantação) e mel (produto da turbinagem) coletadas junto às duas usinas no ano de 2005. Conforme apresentado na Tabela 4, foram encontrados altos teores de HPAs nessas amostras, evidenciando uma transferência dos HPAs para esses resíduos, confirmando a teoria de que as etapas de clarificação e turbinagem levam a uma diminuição nos níveis de HPAs no produto final (açúcar).

Entre os resíduos do processo, o caldo filtrado e o mel retornam ao processamento para obtenção do açúcar. A torta, por sua vez, segue para os canaviais para ser utilizada como adubo. Apesar de este resíduo ter sido analisado no presente

trabalho, a recuperação foi bastante baixa (30%), portanto os níveis encontrados não foram apresentados na Tabela 4 e, tampouco, considerados na discussão. Entretanto, tendo em vista os resultados encontrados para o lodo e o caldo filtrado, é de se esperar que a torta também apresente níveis elevados de HPAs. A presença de HPAs na torta pode levar à contaminação do solo onde ela será adicionada representando assim uma fonte adicional de contaminação para as culturas que venham a ser cultivadas no local.

Originalmente, o objetivo do trabalho era estudar isoladamente o processo de produção do açúcar a partir de cana verde e a partir de cana queimada. Entretanto, devido ao fato de o processo ser contínuo e a introdução da cana na moenda ocorrer de forma misturada (cana verde e queimada), conforme a chegada dos caminhões nas usinas, não foi possível analisar o processo dessa forma. Como a quantidade de cana queimada utilizada no processamento de um determinado produto é uma variável de difícil controle, isso pode explicar os diferentes níveis de HPAs encontrados em vários trabalhos a respeito da contaminação de produtos derivados da cana-de-açúcar, como açúcares e cachaças^{2,7,30,31}.

Apesar de existirem outras possíveis fontes de contaminação além da queima da cana (como, por exemplo, a água de lavagem da cana, a água de lavagem dos gases, a solda utilizada nas moendas e as incrustações de caldo nos trocadores de calor que queimam devido às altas temperaturas), o presente estudo evidenciou que o caldo, ao passar pelas etapas de clarificação, flotação e turbinagem tem os seus níveis de HPAs reduzidos, o que demonstra a eficiência dessas etapas na redução da contaminação no produto final.

4 Conclusões

Os resultados indicam que a prática da queima dos canaviais pode levar à contaminação do caldo de cana-de-açúcar por HPAs. Entretanto, a contaminação do caldo não significa que o produto final venha a apresentar níveis semelhantes de contaminação, uma vez que as diversas etapas de limpeza a que o caldo é submetido para obtenção do produto final (açúcar) são eficazes na redução e/ou eliminação desses contaminantes.

A literatura relata que outros produtos derivados de cana-de-açúcar, como cachaça, melado, açúcar refinado, açúcar mascavo e açúcar demerara também apresentam níveis variados de

Tabela 4. Teor de HPAs nas diversas amostras coletadas nas usinas A e B.

	n	Concentração média de HPAs ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) ^a (faixa)					Σ HPAs
		B(a)A	B(b)F	B(k)F	B(a)P	D(ah)A	
Caldo misto A	3	0,26 (0,07 – 0,51)	0,18 (0,05 – 0,39)	0,09 (0,05 – 0,15)	0,26 (0,09 – 0,51)	0,06 (0,04 – 0,09)	0,86 (0,30 – 1,65)
Caldo misto B	3	0,83 (0,67 – 1,07)	0,68 (0,54 – 0,82)	0,37 (0,34 – 0,42)	0,94 (0,78 – 1,05)	0,43 (0,30 – 0,59)	3,25 (2,65 – 3,63)
Caldo decantado A	3	0,12 (0,06 – 0,16)	0,04 (nd – 0,07)	0,02 (nd – 0,05)	0,08 (nd – 0,14)	0,01 (nd – 0,03)	0,26 (0,16 – 0,36)
Caldo decantado B	3	0,39 (0,11 – 0,83)	0,34 (0,11 – 0,69)	0,19 (0,08 – 0,35)	0,48 (0,15 – 0,96)	0,18 (0,06 – 0,38)	1,53 (0,45 – 3,21)
Lodo A	1	6,39	6,42	3,27	7,91	4,11	28,10
Lodo B	1	7,76	12,97	4,03	8,51	2,24	35,51
Caldo filtrado A	1	29,31	31,59	15,70	37,78	20,32	134,70
Caldo filtrado B	1	1,47	2,55	0,98	2,27	1,00	8,27
Xarope A	3	0,03 (nd – 0,03)	0,05 (0,03 – 0,06)	0,02 (nd – 0,05)	0,11 (0,09 – 0,12)	0,03 (0,01 – 0,05)	0,23 (0,17 – 0,32)
Xarope B	3	0,21 (0,11 – 0,37)	0,31 (0,14 – 0,51)	0,18 (0,10 – 0,27)	0,43 (0,20 – 0,71)	0,23 (0,09 – 0,42)	1,36 (0,63 – 2,28)
Massa de primeira A	3	0,02 (nd – 0,04)	0,01 (nd – 0,02)	0,01 (nd – 0,03)	0,03 (0,01 – 0,06)	nd	0,07 (0,01 – 0,16)
Massa de primeira B	3	0,12 (0,04 – 0,25)	0,19 (0,06 – 0,41)	0,12 (0,06 – 0,23)	0,25 (0,11 – 0,48)	0,15 (0,04 – 0,33)	0,83 (0,31 – 1,70)
Mel A	1	0,56	1,00	0,53	1,39	0,80	4,28
Mel B	1	3,14	5,27	2,68	6,54	4,22	21,85
Açúcar cristal A	6	nd	nd	nd	nd	nd	-
Açúcar VHP B	6	0,05 (0,02 – 0,07)	0,08 (0,07 – 0,10)	0,05 (0,01 – 0,07)	0,13 (0,11 – 0,17)	0,05 (0,04 – 0,08)	0,36 (0,27 – 0,48)

^aMédia de n amostras coletadas em diferentes épocas do ano (analisadas em duplicata); nd – abaixo dos limites de detecção da Tabela 1.

HPAs, e que os cortadores de cana estão altamente expostos aos HPAs no período de safra, devido à queima dos canaviais^{2,4,7,30,31}, identificando assim a necessidade de que seja conduzida uma avaliação integrada do risco à saúde humana por exposição aos HPAs originados na queima dos canaviais.

Para tanto, recomenda-se que os níveis de HPAs nos produtos derivados da cana, assim como no solo utilizado para o cultivo e no sangue e/ou urina dos trabalhadores rurais, sejam monitorados de modo a possibilitar ações que venham a reduzir a exposição humana a compostos com potencial carcinogênico.

Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de doutorado e taxa de bancada (processo 141400/2002-1) e à FINEP/RECOPE.

Referências bibliográficas

- AZEVEDO, D. A.; SANTOS, C. T. M.; NETO, F. R. A. Identification and seasonal variation of atmospheric organic pollutants in Campos dos Goytacazes, Brazil. **Atmospheric Environment**, Amsterdam, v. 36, n. 14, p. 2383-2395, mai. 2002.
- BETTIN, S. M.; FRANCO, D. W. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em aguardentes. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 2, p. 234-238, abr/jun. 2005.
- BIRKHOFF, D. A.; COUTTS, R. T.; HRUDEY, S. E. Determination of polycyclic aromatic compounds in fish tissue. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 449, p. 251-260, 1988.
- BOSSO, R. M. V. **Investigação de biomarcadores de suscetibilidade e de exposição ambiental em indivíduos ocupacionalmente expostos à queima de canaviais**. 106p. Tese (Doutor em Ciência Biológicas) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista (UNESP), São José do Rio Preto, 2004.
- CAMARGO, M. C. R. **Avaliação da ingestão de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos através da dieta**. 267 p. Tese (Doutor em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- CAMARGO, M. S. F. O.; TOLEDO, M. C. F. Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em margarina, creme vegetal e maionese. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 20, n. 1, p. 51-55, abr. 2000.
- CAMARGO, M. C. R.; TOLEDO, M. C. F. Avaliação da contaminação de diferentes grupos de alimentos por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 5, p. 19-26, 2002.
- CAMARGO, M. C. R.; TOLEDO, M. C. F. Chá-mate e café como fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) na dieta da população de Campinas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 22, n. 1, p. 49-53, jan/abr. 2002.
- CAMARGO, M. C. R.; TOLEDO, M. C. F. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Brazilian vegetables and fruits. **Food Control**, Amsterdam, v. 14, n. 1, p. 49-53, jan. 2003.
- CHEN, B. H.; WANG, C. Y.; CHIU, C. P. Evaluation of analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in meat products by liquid chromatography. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Columbus, v. 44, n. 8, p. 2244-2251, ago. 1996.
- DE VOS, R. H.; VAN DOKKUM, W.; SCHOUTEN, A.; DE JONG-BERKHOUT, P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Dutch

- total diet samples (1984-1986). **Food and Chemical Toxicology**, Amsterdam, v. 28, n. 4, p. 263-268, 1990.
12. FURTADO, F. Mecanização da colheita da cana traz benefício ambiental. *Ciência Hoje on-line*. Disponível em <<http://cienciahoje.uol.com.br/controlPanel/materia/view/1382>>. Acesso em: 05 abril 2005.
 13. GARCIA-FALCÓN, M. S.; GONZÁLEZ-AMIGO, S.; LAGE-YUSTY, M. A.; SIMAL-LOZANO, J. Determination of benzo(a)pyrene in some Spanish commercial smoked products by HPLC-FL. **Food Additives and Contaminants**, London, v. 16, n. 1, p. 9-14, 1999.
 14. GODOI, A. F. L.; RAVINDRA, K.; GODOI, R. H. M.; ANDRARDE, S. J.; SANTIAGO-SILVA, M.; VAECK, L. C.; GRIEKEN, R. V. Fast chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1027, n. 1/2, p. 49-53, fev. 2004.
 15. GRIMMER, G.; BOHNKE, H. Polycyclic aromatic hydrocarbons profile of high protein foods, oil and fats by gas chromatography. **Journal of Association of Official Analytical Chemists**, Gaithersburg, v. 58, n. 4, p. 724-733, 1975.
 16. HORWITZ, W.; KAMPS, L. R.; BOYER, K.W. Quality Assurance in the analyses of foods for trace constituents. **Journal of Association of Official Analytical Chemists**, Gaithersburg, v. 63, n. 6, p. 1344-1354, 1980.
 17. JENKE, D. Chromatographic method validation: A review of current practices and procedures. II. Guidelines for primary validation parameters. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, London, v. 19, n. 5, p. 737-757, 1996.
 18. KAYALI-SAYADI, M. N.; RUBIO-BARROSO, S.; BECEIRO-ROLDAN, C.; POLO-DIEZ, L. M. Rapid determination of PAHs in drinking water samples using solid-phase extraction and HPLC with programmed fluorescence detection. **Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies**, London, v. 19, n. 19, p. 3135-3146, 1996.
 19. KISHIKAWA, N.; WADA, M.; KURODA, N.; AKIYAMA, S.; NAKASHIMA, K. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in milk samples by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. **Journal of Chromatography B**, Amsterdam, v. 789, n. 2, p. 257-264, jun. 2003.
 20. LAWRENCE, J. F. WEBER, D. F. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in Canadian samples of processed vegetables and dairy products by liquid chromatography with fluorescence detection. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v. 32, n. 4, p. 794-797, jul. 1984.
 21. MARAFANTE, L. J. **Tecnologia da fabricação do álcool e do açúcar**. 1.ed. São Paulo: Ícone Editora Ltda., 1993. 148p.
 22. MARTUCCI, E. T. **Tecnologia do açúcar de cana**. 1.ed. Campinas: Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia, 1983.
 23. MASSON, N. P. M. **Caracterização das fontes poluidoras na fase industrial de uma usina de açúcar e álcool e proposição de melhorias**. 52p. Monografia (Especialização em Gestão Ambiental) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
 24. PROCANA – Ligado no dia a dia do setor. Disponível em: <<http://www.procana.com.br/Conteudo/Conheca%20o%20Setor.asp>>. Acesso em: abril 2005.
 25. SANTOS, C. Y. M.; AZEVEDO, D. A.; AQUINO NETO, F. R. A. Selected organic compounds from biomass burning found in the atmospheric particulate matter over sugarcane plantation areas. **Atmospheric Environment**, Amsterdam, v. 36, n. 18, p. 3009-3019, jun. 2002.
 - [26] SERRA, G. E.; PUPIN, A. M.; TOLEDO, M. C. F. Ensaio preliminares sobre a contaminação da cana-de-açúcar e derivados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, n. 2, p. 134-137, 1995.
 27. SIMKO, P. Review - Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and smoke flavouring food additives. **Journal of Chromatography B**, Amsterdam, v. 770, n. 1/2, p. 3-18, abr. 2002.
 28. SPEER, K.; STEEG, E.; HORTSMANN, P.; KUHN, T.; MONTAG, A. Determination and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in native vegetable oils, smoked fish products, mussels and oysters, and bream from the river Elbe. **Journal of High Resolution Chromatography**, Weinheim, v. 13, n. 2, p. 104-111, fev. 1990.
 29. TAYLOR, J. K. **Quality assurance of chemical measurements**. 1. ed. Chelsea: Lewis Publishers Inc., 1987. 352p.
 30. TFOUNI, S. A. V.; TOLEDO, M. C. F. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in cane sugar. **Food Control**, Amsterdam, v. 18, n. 8, p. 948-952, ago. 2007.
 31. TFOUNI, S. A. V.; MACHADO, R. M. D.; CAMARGO, M. C. R.; VITORINO, S. H. P.; VICENTE, E.; TOLEDO, M. C. F. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in cachaça by HPLC with fluorescence detection. **Food Chemistry**, Amsterdam, v. 101, n. 1, p. 334-338, 2007.
 32. TOLEDO, M. C. F.; CAMARGO, M. S. F. O. Benzo(a)pireno em óleos de milho produzidos e comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 18, n. 1, p. 73-76, jan/abr. 1998.
 33. UNICA – União da Agroindústria Canavieira de São Paulo. Disponível em: <http://www.unica.com.br/pages/unica_perfil1.asp>. Acesso em: abril 2005.
 34. WHO – World Health Organization. Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants (37th report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). **Technical Report Series**, Geneva, n. 28, 1991.
 35. WHO – World Health Organization. Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. **Environmental Health Criteria**, Geneva, n. 202, 1998.
 36. WHO – World Health Organization. Rome. **Summary and conclusions of the sixty-fourth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives**. 2005. 47p.
 37. YABIKU, H. Y.; MARTINS, M.; TAKAHASHI, M. Y. Levels of benzo(a)pyrene and others of polycyclic aromatic hydrocarbons in liquid smoke flavour and some smoked foods. **Food Additives and Contaminants**, London, v. 10, n. 4, p. 339-405, 1993.
 38. ZAMPERLINI, G. C. M.; SANTIAGO-SILVA, M.; VILEGAS, W. Solid-phase extraction of sugar cane soot extract for analysis by gas chromatography with flame ionisation and mass spectrometric detection. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 889, n. 1/2, p. 281-286, ago. 2000.