Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”

Clarificação de caldo de cana-de-açúcar por processo fotocatalítico: efeito do tempo reacional e otimização da fotocatalise heterogênea

Juliana Lorenz Mandro Campiol

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em
Ciências. Área de concentração: Microbiologia Agrícola

Piracicaba
2020

Juliana Lorenz Mandro Campiol
Tecnóloga em Biocombustíveis

**Clarificação de caldo de cana-de-açúcar por processo fotocatalítico: efeito do tempo
reacional e otimização da fotocatalise heterogênea**
versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof. Dr. **CLAUDIO LIMA DE AGUIAR**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em
Ciências. Área de concentração: Microbiologia Agrícola

Piracicaba
2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA – DIBD/ESALQ/USP

Campiol, Juliana Lorenz Mandro

Clarificação de caldo de cana-de-açúcar por processo fotocatalítico:
efeito do tempo reacional e otimização da fotocatalise heterogênea /
Juliana Lorenz Mandro Campiol. - - versão revisada de acordo com a
resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2020.

91 p.

Tese (Doutorado) - - USP / Escola Superior de Agricultura "Luiz de
Queiroz".

1. Sulfito residual 2. Sacarose 3. Fotocatálise 4. Cor ICUMSA. I. Título

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, meus pais Nelson e Maria Luiza e ao meu marido Diego.

AGRADECIMENTOS

À Deus, em primeiro lugar, por me fortalecer e acalantar durante todo o caminho, mesmo nos momentos mais tortuosos.

Aos meus pais Nelson Mandro e Maria Luiza Aparecida Lorenz Mandro, por todo amor e incentivo, por todo apoio e crença em mim e em minhas decisões, por serem um espelho de boa conduta.

Ao amor da minha vida meu marido Diego Campiol, que sempre me aconselhou e me ajudou a trilhar o caminho mais justo, por sua imensa paciência, companheirismo e sabedoria ao me ajudar a contornar as horas mais difíceis.

Ao Prof. Dr. Claudio Lima de Aguiar pelas oportunidades ao longo desses anos e por me mostrar que a evolução profissional vem a partir da luta, objetividade e foco.

Aos amigos do grupo de produtos naturais, especialmente a Prof. Dra. Simone Possedente de Lira pelo apoio, ensinamentos, pela disponibilidade em usar o laboratório e equipamentos, por todos os conselhos e toda ajuda sempre que foi preciso.

Aos amigos do grupo de pesquisa Hugot Sugar Technology, especialmente a Juliana, Nathália, Gislene, Felipe, Graziela, Thaina, Bruna, Laís, Marina e Roberta, que sempre me auxiliaram quando precisei, mas acima de tudo pela amizade e pela parceria que construímos durante estes anos.

Ao Prof. Dr. Marcos Yassuo Kamogawa e ao seu doutorando Marcos Brasil pela disponibilidade em utilizar equipamentos do laboratório e pela ajuda na execução da clarificação convencional.

Aos técnicos do laboratório, Pedrinho, Sylvino, em especial a minha tia Rosemary Leonessa Silva, que sempre me ajudou, por seu companheirismo e dedicação.

À coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior (CAPES) pela concessão de bolsa de estudos durante todo o período de doutorado.

Muito obrigada!

EPÍGRAFE

“A educação tem raízes amargas, mas os seus frutos são doces”

Aristóteles

SUMÁRIO

RESUMO	9
ABSTRACT	10
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	14
LISTA DE SÍMBOLOS	15
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	17
Referências.....	18
2. REVISÃO DE BIBLIOGRAFIA.....	21
2.1. Cana-de-açúcar	21
2.2. Composição nutricional/química do caldo de cana-de-açúcar e tipos de açúcares	22
2.3. Processo produtivo e clarificação do açúcar: problemática envolvida	23
2.4. Princípios e funcionamento da tecnologia fotocatalítica.....	26
2.5. Aplicação de radiação UV, oxidantes e fotocatalise na indústria como constituinte da química verde.....	29
Referências.....	31
3. CLARIFICAÇÃO E CONTROLE MICROBIOLÓGICO EM CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR IN NATURA A PARTIR DE PRINCÍPIOS FOTOCATALÍTICOS	39
RESUMO.....	39
ABSTRACT	39
3.1. Introdução	40
3.2. Material e Métodos	41
3.2.1. Reagentes e soluções.....	41
3.2.2. Obtenção e preparo do caldo de cana-de-açúcar.....	42
3.2.3. Tratamento do caldo de cana-de-açúcar aplicando princípios de fotocatalise (heterogênea/homogênea)	42
3.2.4. Caracterização Físico-Química do caldo de cana-de-açúcar	43
3.2.4.1. Teor de sólidos solúveis (Brix).....	43
3.2.4.2. pH.....	43
3.2.4.3. Turbidez	43
3.2.4.4. Fenólicos totais	44
3.2.4.5. Flavonóides totais	44

3.2.4.6. Cor ICUMSA do caldo de cana-de-açúcar	44
3.2.4.7. Colorimetria Hunter.....	45
3.2.5. Contagem de bactérias mesófilas totais.....	45
3.2.6. Contagem de Fungos filamentosos e leveduras.....	46
3.2.7. Análise estatística	46
3.3. Resultados e discussão.....	46
3.4. Considerações Finais	60
3.5. Conclusão.....	60
Referências.....	61
4. OTIMIZAÇÃO DA CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA FRENTE AO MÉTODO DE SULFITAÇÃO	67
RESUMO.....	67
ABSTRACT	67
4.1. Introdução	68
4.2. Material e métodos.....	70
4.2.1. Reagentes e soluções	70
4.2.2. Obtenção e preparo do caldo de cana-de-açúcar	70
4.2.3. Decantação de partículas coloidais.....	71
4.2.5. Otimização da clarificação por fotocatalise heterogênea	71
4.2.6. Clarificação pelo método de sulfitação	72
4.2.7.2. Teor de sólidos solúveis (Brix)	73
4.2.7.3. pH	73
4.2.7.4. Determinação de açúcares redutores por DNS.....	73
4.2.7.5. Cor ICUMSA do caldo de cana-de-açúcar	73
4.2.8. Análise estatística	74
4.3. Resultados e discussão.....	74
4.3.1. Superfície de resposta, diagrama de Pareto e gráfico comparativo para análise Cor ICUMSA com destaque entre as combinações de pH e dosagem de TiO ₂ para o sistema praticado com UV 254 nm	74
4.3.2. Superfície de resposta, diagrama de Pareto e gráfico comparativo para análise Cor ICUMSA com destaque entre as combinações de pH e dosagem de TiO ₂ para o sistema praticado com UV 185 nm	78
4.3.3. Gráfico comparativo para análise de redução de Cor ICUMSA nos sistemas otimizados para radiação UV 185 nm e UV 254 nm.....	81

4.3.4. Comparativo entre os sistemas fotocatalíticos otimizados para UV 185 nm e 254 nm e a clarificação do caldo por sulfitação/caleagem.....	83
4.4. Considerações finais	86
4.5. Conclusão.....	86
Referências.....	87

RESUMO

Clarificação de caldo de cana-de-açúcar por processo fotocatalítico: efeito do tempo reacional e otimização da fotocatalise heterogênea

O açúcar está classificado como um dos produtos mais consumidos no mundo, utilizado como adoçante e na confecção de vários produtos. No Brasil, o açúcar representa uma das principais commodities do agronegócio, sendo o açúcar tipo branco responsável pelo maior valor agregado do produto a ser exportado. No entanto, internacionalmente, popularizaram-se os malefícios causados a saúde pela ingestão de alimentos clarificados ou conservados por sulfitação devido à presença de resíduos sulfitantes no produto final. Assim, como resultado, houve uma redução da exportação de açúcar branco brasileiro e tratando-se de um dos principais produtos da economia brasileira, cria-se a necessidade de buscar tecnologias alternativas para a clarificação do açúcar sem a geração de resíduos nocivos à saúde. Neste contexto, a fotocatalise apresenta-se como um promissor substituto do modelo de clarificação por sulfitação, pois, através da fotocatalise, é possível degradar compostos orgânicos e inorgânicos sem a geração de resíduos. Com esta dinâmica, propôs-se através do estudo a utilização do método fotocatalítico como alternativa para produção de açúcar com baixa cor ICUMSA. Para isso, foram realizados testes fotocatalíticos buscando otimizar fatores como condição do substrato, pH, catalisador e tipo de radiação (UV 185 nm e UV 254 nm). A partir das análises foi possível observar que a fotocatalise foi eficiente para reduzir a cor ICUMSA do caldo pré tratado com decantação mas, não foi eficiente para reduzir a cor do caldo *in natura* devido à alta concentração de partículas coloidais no meio. As condições de reação foram otimizadas para fotocatalise praticada com a lampada 185 nm (pH 7,5, TiO_2 de $0,8 \text{ g L}^{-1}$), onde o sistema fotocatalítico reduziu 31% da cor inicial e para a fotocatalise praticada com a lampada de 254 nm (pH 7,5, TiO_2 de $0,6 \text{ g L}^{-1}$), onde o sistema fotocatalítico reduziu 26% da cor inicial. A fotocatalise praticada com a lampada 254 nm também se mostrou eficiente para reduzir as bactérias mesófilas totais, os fungos e leveduras. Em comparação ao método de sulfitação, a redução de cor ICUMSA foi 12% superior no tratamento fotocatalítico, quando considerando a melhor condição de tratamento por fotocatalise.

Palavras-chave: Sulfito residual, Sacarose, Fotocatalise, Cor ICUMSA

ABSTRACT

Clarification of sugarcane juice by photocatalytic process: effect of reaction time and optimization of heterogeneous photocatalysis

Sugar is classified as one of the most consumed products in the world, used as a sweetener and in the manufacture of various foods. In Brazil, sugar represents one of the main agribusiness commodities, with white sugar being responsible for the higher added value of the product to be exported. However, internationally, the harm caused to health by eating clarified or preserved foods due to the presence of sulphiting residues in the final product has become popular. Thus, as a result, there was a reduction in the export of Brazilian white sugar and since it is one of the main products of the Brazilian economy, there is a need to seek alternative technologies for the clarification of sugar without the generation of residues harmful to health. In this context, photocatalysis presents itself as a promising substitute for the current sulfitation clarification model, because, through photocatalysis, it is possible to degrade organic and inorganic compounds without generating waste. With this dynamic, it was proposed through the study the use of the photocatalytic method as an alternative for the production of sugar with low color ICUMSA. For this, photocatalytic tests were carried out in order to optimize factors such as substrate condition, pH, catalyst and type of radiation (UV 185 nm and UV 254 nm). From the analyzes it was possible to observe that the photocatalysis was efficient to reduce the ICUMSA color of the broth pre-treated with decantation, but it was not efficient to reduce the color of the broth in natura due to the high concentration of colloidal particles in the medium. The reaction conditions were optimized for photocatalysis practiced with the 185 nm lamp (pH 7.5, TiO_2 of 0.8 g L^{-1}), where the photocatalytic system reduced 31% of the initial color and for the photocatalysis practiced with the 254 nm (pH 7.5, $0.6 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$), where the photocatalytic system reduced 26% of the initial color. Photocatalysis practiced with the 254 nm lamp was also shown to be effective in reducing total mesophyll bacteria, filamentous fungi and yeasts. In comparison to the sulfitation method, the ICUMSA color reduction was 12% higher in the photocatalytic treatment, when considering the best treatment condition by photocatalysis.

Keywords: Residual sulphite, Sucrose, Photocatalysis, ICUMSA color

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Oxidação enzimática da enzima polifenoloxidase (QUIMICA DE ALIMENTOS, 2020)	24
Figura 2. Formação de elétron/lacuna (SANTANA, 2018).	28
Figura 3. Representação esquemática do processo de geração de radicais hidroxila por fotocatalise heterogênea (RINCÓN, 2004).	28
Figura 4. Representação esquemática do processo reacional de tratamento de caldo de cana-de-açúcar em reator de fluxo contínuo.....	43
Figura 5. Alíquotas colhidas nos tempos 0, 30, 60, 90, 120, 180 min dos ensaios: controle, luz UV (254 nm), luz UV + TiO ₂ , luz UV (254 nm) + TiO ₂ + H ₂ O ₂ , mostram a cor do caldo durante o tempo de reação dos ensaios.	47
Figura 6. Gráficos colorimétricos de Hunter (L*, °Hue e croma) pertinentes a evolução da coloração do caldo de cana-de-açúcar do ensaio controle, ensaio com incidência de luz UV 254 nm e ensaios fotocatalíticos praticados a partir de parâmetros como incidência de luz UV 254 nm + TiO ₂ (g L ⁻¹), incidência de luz UV 254 nm + TiO ₂ (g L ⁻¹) + H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹) realizados durante 180 min.	50
Figura 7. Relação entre o tempo de 180 min com a quantificação de bactérias mesófilas totais, expressa em UFC mL do ensaio controle, do ensaio com incidência de luz UV 254 nm e dos ensaios fotocatalíticos praticados a partir de parâmetros como incidência de luz UV 254 nm + TiO ₂ (g L ⁻¹), incidência de luz UV 254 nm + TiO ₂ (g L ⁻¹) + H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹) realizados durante 180 min. Nota: Médias seguidas da mesma letra em cada tempo de coleta dentro do mesmo tratamento não diferem estatisticamente entre si (Teste de Tukey, 5%).....	54
Figura 8. Relação entre o tempo de 180 min com a quantificação de fungos filamentosos e leveduras totais, expresso em UFC mL para o ensaio controle, o ensaio com incidência de luz UV 254 nm e os ensaios fotocatalíticos praticados a partir de parâmetros como incidência de luz UV 254 nm + TiO ₂ (g L ⁻¹), incidência de luz UV 254 nm + TiO ₂ (g L ⁻¹) + H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹) realizados durante 180 min. Nota: médias seguidas da mesma letra em cada tempo de coleta dentro do mesmo tratamento não diferem estatisticamente entre si (Teste de Tukey, 5%).	57
Figura 9. Representação esquemática do processo reacional de tratamento de caldo de cana-de-açúcar caado em reator de homogeneização constante.	72
Figura 10. Superfície de resposta da interação das variáveis: pH e TiO ₂ para obtenção dos valores de cor ICUMSA do caldo de cana-de-açúcar através da otimização do processo de fotocatalise heterogênea.....	75
Figura 11. Gráfico de Pareto sobre a relação de pH e TiO ₂ para redução de cor ICUMSA a $p < 0,05$	76
Figura 12. Gráfico de efeitos principais relacionado a pH e TiO ₂ na redução de cor ICUMSA.	76
Figura 13. Redução de cor ICUMSA para o método de fotocatalise heterogênea em função da dosagem de TiO ₂ com radiação de Luz de 254 nm.	77
Figura 14. Superfície de resposta da interação das variáveis: pH e TiO ₂ para obtenção dos valores de cor ICUMSA do caldo de cana-de-açúcar através da otimização do processo de fotocatalise heterogênea.....	78
Figura 15. Gráfico de Pareto sobre a relação de pH e TiO ₂ para redução de cor ICUMSA a $p < 0,05$	79
Figura 16. Gráfico de efeitos principais relacionado a pH e TiO ₂ na redução de cor ICUMSA.	80
Figura 17. Redução de cor ICUMSA para o método de fotocatalise heterogênea em função da dosagem de TiO ₂ com incidência de Luz de 185 nm.....	81

Figura 18. Comparação entre a redução de cor ICUMSA nos sistemas otimizados e praticados por fotocatalise a partir de (UV 254 nm - 0,6 g L⁻¹ de TiO₂) e fotocatalise a partir de (UV 185 nm – 0,8 g L⁻¹ de TiO₂), durante o tempo total de 60 min.....82

Figura 19. Comparação entre as cores dos caldos: bruto, sulfitado, fotocatalisado a partir de (UV 254nm-0,6 g L⁻¹ de TiO₂) e fotocatalisado a partir de (UV 185 nm–0,8 g L⁻¹ de TiO₂).84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potencial padrão de redução (E^0) de oxidantes Fonte: (Shin et al., 2008).	27
Tabela 2. Valores da colorimetria CIElab (L, °Hue e croma) do caldo de cana-de-açúcar do ensaio controle, ensaio com incidência de luz UV 254 nm e ensaios fotocatalíticos praticados a partir de parâmetros como incidência de luz UV 254 nm + TiO_2 (g L^{-1}), incidência de luz UV 254 nm + TiO_2 (g L^{-1}) + H_2O_2 (mg L^{-1}) realizados durante 180 min.	49
Tabela 3. Comparação dos ensaios: ensaio controle, ensaio com incidência de luz UV 254 nm e ensaios fotocatalíticos praticados a partir de parâmetros como incidência de luz UV 254 nm + TiO_2 (g L^{-1}), incidência de luz UV 254 nm + TiO_2 (g L^{-1}) + H_2O_2 (mg L^{-1}) ao final dos 180 min.	51
Tabela 4. Parâmetros físico-químicos do caldo de cana-de-açúcar do ensaio controle, ensaio com incidência de luz UV 254 nm e ensaios fotocatalíticos praticados a partir de parâmetros como incidência de luz UV 254 nm + TiO_2 (g L^{-1}), incidência de luz UV 254 nm + TiO_2 (g L^{-1}) + H_2O_2 (mg L^{-1}) realizados durante 180 min.	52
Tabela 5. ANOVA a 5% dos resultados de bactérias mesófilas totais perante o tempo expresso em UFC para o ensaio controle, o ensaio com incidência de luz UV 254 nm e os ensaios fotocatalíticos praticados a partir de parâmetros como incidência de luz UV 254 nm + TiO_2 (g L^{-1}), incidência de luz UV 254 nm + TiO_2 (g L^{-1}) + H_2O_2 (mg L^{-1}).	55
Tabela 6. ANOVA a 5% dos resultados de fungos filamentosos e leveduras totais perante o tempo expresso em UFC para o ensaio controle, o ensaio com incidência de luz UV 254 nm e os ensaios fotocatalíticos praticados a partir de parâmetros como incidência de luz UV 254 nm + TiO_2 (g L^{-1}), incidência de luz UV 254 nm + TiO_2 (g L^{-1}) + H_2O_2 (mg L^{-1}).	59
Tabela 7. Delineamento fatorial em 2 variáveis em 3 níveis de planejamento.	71
Tabela 8. Comparação da concentração inicial/final de cor ICUMSA, turbidez e açúcares redutores nos métodos de clarificação por sulfitação/caleagem e fotocatalise heterogênea.	83
Tabela 9. Percentual de açúcares redutores e cor ICUMSA no final dos tratamentos otimizados para fotocatalise heterogênea e do tratamento de sulfitação/caleagem.	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Min	minuto
g L ⁻¹	gramas por litro
mg L ⁻¹	miligramas por litro
eV	elétron volt
E°	potencial padrão de redução
BV	banda de valência
BC	banda de condução
POA'S	processos oxidativos avançados
nm	nanômetros

LISTA DE SÍMBOLOS

C^*	croma
H^*	ângulo Hue
L^*	luminosidade
E°	potencial padrão de redução

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O açúcar está classificado entre um dos produtos mais consumidos no mundo, estando presente no consumo diário de países na América Latina, na América do Norte, na Oceania e na maioria dos países europeus (ABREU et al., 2001).

Economicamente, o açúcar é uma importante commodity para o Brasil, pois, no ano de 2019 com a exportação do açúcar o país arrecadou cerca de US\$ 423 milhões representando 84,5% do valor exportado pelo complexo sucroenergético (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2020).

Dentre os tipos de açúcar produzidos e exportados atualmente pelo Brasil, a maior parte é exportado na forma de açúcar bruto (tipo VHP) onde, só no mês de dezembro de 2019 a exportação do açúcar bruto foi de 1,286 milhão de toneladas, contra apenas 159,8 mil toneladas de açúcar branco refinado (UNIÃO NACIONAL DA BIOENERGIA-UDOP, 2020). O contexto reflete na perda de maior valor agregado na venda do produto uma vez que, em 2020 a saca de 50 kg do açúcar branco foi vendida a uma média de US\$ 14,3 enquanto, a de açúcar VHP foi vendida a US\$ 12,6 (CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA, 2020).

O cenário ocorre, porque no Brasil as usinas produzem o açúcar através da sulfitação e caleagem que apesar de ser uma metodologia eficiente de clarificação, gera resíduos sulfitantes no produto final devido à etapa de sulfitação, e esses estão sendo associados como potencialmente alergênicos e intensificadores de problemas respiratórios (FAVERO; RIBEIRO; AQUINO, 2011; BARBOZA, GOMES E SILVA, 2020).

O mecanismo pelo qual os sulfitos causam problemas respiratórios não é bem conhecido, mas a hipótese mais aceita na literatura é a de que o contato dos agentes sulfitantes com o pH ácido do estômago produz o dióxido de enxofre gasoso que pode ser inalado e produzir a broncoconstrição através da indução de reflexo colinérgico no contato direto com as membranas traqueobrônquicas (AUN et al., 2011). Com isso, o governo do Canadá elaborou uma cartilha que aponta o sulfito como um dos dez alergênicos prioritários (FOOD ALLERGY CANADA, 2019).

Assim, buscando a reversão deste contexto, metodologias alternativas como os processos oxidativos avançados (POA'S) estão sendo relacionadas como potenciais substituintes para degradação de compostos indesejáveis sem a geração de resíduos nocivos à saúde.

E dentre os processos oxidativos avançados (POA'S), a fotocatalise se destaca pela eficiente geração de radicais $\text{OH}^\bullet$, que são espécies altamente reativas, capazes de reagirem com compostos orgânicos e inorgânicos, causando a mineralização das moléculas em CO_2 , H_2O e sais inorgânicos (ZANGENEH et al., 2015).

Nesta dinâmica, propôs-se analisar a metodologia fotocatalítica como tratamento alternativo a sulfitação para obtenção de açúcar branco, avaliando a menor cor ICUMSA bem como:

- A interação entre os parâmetros como fase de reação (catalisador e/ou oxidante) e radiação UV (praticada a 254 nm) no caldo de cana-de-açúcar in natura considerando alterações na cor ICUMSA e na contagem de microrganismos.
- Os fatores que influenciam na redução da cor ICUMSA através de um delineamento fatorial 2^2 , a partir de diferentes pH's e dosagens de TiO_2 (g L^{-1}) quando a fotocatalise heterogênea é praticada com radiação UV 185 nm e UV 254 nm, bem como também, comparar o método fotocatalítico com o método de sulfitação.

Referências

- ABREU, E. S.; VIANA, I. C.; MORENO, R. B.; TORRES, E. A. F. S. Alimentação mundial - uma reflexão sobre a história. **Saúde e Sociedade**, v. 10, n. 2, p.3-14, 2001.
- AUN, M. V.; MAFRA, C.; PHILIPPI, J. C.; KALIL, J.; AGONDI, R. C.; MOTTA, A. A. Aditivos em alimentos. *Revista Associação Brasileira de Alergia Imunopatologia*, São Paulo, v. 34. n. 5, p. 117-186, 2011.
- BARBOZA, K. M.; GOMES, M. L. B.; SILLVA, R. M. Corporate Social Responsibility: A comparative case study between plants that produce sugar with and without sulfur. *Brazilian Journals of Business*, Curitiba, v. 2, n. 2, p.1622-1639, 2020.
- CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA-CEPEA. INDICADOR MENSAL DO AÇÚCAR VHP e BRANCO CEPEA/ESALQ SÃO PAULO - MERCADO EXTERNO. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/indicador/acucar-sao-paulo-mercado-externo.aspx>>. Acessado em: 30 Ago. 2020.
- FAVERO, D. M.; RIBEIRO, C. S. G.; AQUINO, A. D. Sulfitos: importância na indústria alimentícia e seus possíveis malefícios a população. *Segurança alimentar e nutricional*, Campinas, v. 18, n.1 p. 1-20, 2011.
- FOOD ALLERGY CANADA. **Allergic reactions to sulphites**. Disponível em: <<https://foodallergycanada.ca/food-allergy-basics/food-allergies-101/what-are-food-allergies/sulphites/>>. Acessado em 08 Mai. 2020

- INTERNATIONAL SUGAR ORGANIZATION - ISO. **The Sugar Market**. Disponível em: <<https://www.isosugar.org/sugarsector/sugar>>. Acessado em 18 Dez. 2019.
- MINISTERIO DA AGRICULTURA E PECUARIA. **Balança comercial do agronegócio – dezembro/2019**. Acesso em 12 de Mai. de 2020. Disponível em internet: <[somam-us-96-8-bilhoes-em-2019/copy_of_NotaaimpresaDezembro20191.pdf](#)>.
- UNIÃO NACIONAL DA BIOENERGIA-UDOP. **Açúcar/Secex: Brasil exportou em 2019 14% menos açúcar (bruto e refinado)**. Disponível em: <<https://www.udop.com.br/noticia/2020/01/06/acucar-secex-brasil-exportou-em-2019-14-menos-acucar-bruto-e-refinado.html>>. Acessado em 08 Mai. 2020.
- UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE - USDA. Foreign Agricultural Service. **Sugar: World Markets and Trade**. Washington: USDA: FAS, Disponível em: <<https://usda.library.cornell.edu/concern/publications/z029p472x?locale=en>>. Acessado em 08 Mai. 2020.
- ZANGENEH, H.; ZINATIZADEH, A. A. L.; HABIBI, M.; AKIA, M.; HASNAIN-ISA, M. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.26, p. 1–36, 2015
- ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA ALIMENTAÇÃO E AGRICULTURA - FAO. **Projeto global de importação de alimentos deve declinar em meio a abundantes suprimentos**. Disponível em: <<http://www.fao.org/news/story/en/item/1193381/icode/>>. Acessado em 08 Mai. 2020.
- PAYNE, J. H.; Operações unitárias na produção de açúcar de cana. São Paulo: Editora Nobel – STAB, 1989. 280p.

2. REVISÃO DE BIBLIOGRAFIA

2.1. Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é uma cultura de muita representatividade no país, onde segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística é a terceira maior cultura plantada no Brasil, precedida da soja e do milho (IBGE, 2019). O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento estima que, nos próximos anos, a expansão de área seja de cerca de 1,6 milhão de hectares de cana-de-açúcar (MAPA, 2018).

No terceiro levantamento, feito em dezembro, para safra 2019/2020, a Companhia Nacional de Abastecimento estimou que a cana-de-açúcar processada deverá atingir 642,7 milhões de toneladas, sendo 3,6% superior à safra de 2018/2019. A área colhida para safra 19/20 está estimada em 8,48 mil hectares, com crescimento de 1,3% em relação à safra anterior. Entre as regiões produtoras de cana do país, a região sudeste é a região de maior produção devendo atingir 412,7 milhões de toneladas de cana processada, seguida pelo centro oeste com cerca de 141,9 milhões de toneladas (CONAB, 2020).

Para a indústria, além da quantidade de área plantada e cana processada, a qualidade da matéria-prima também é um fator relevante na produção sucroalcooleira. A qualidade da cana-de-açúcar pode ser estabelecida a partir de algumas características intrínsecas da própria planta, alterada pelo manejo agrícola e industrial, os quais definem o seu potencial para produção sucroalcooleira (FERNANDES, 2011).

A maturação da cana é um indicativo da qualidade da matéria-prima, pois, uma cana madura dispõe de maiores concentrações de açúcares. No período da maturação, a sacarose é armazenada da base para o topo, portanto, no início, o terço basal do colmo mostra um teor mais elevado de açúcar do que o terço médio, e este maior do que o terço apical e à medida que a maturação progride, o teor de sacarose tende a se igualar nas diversas partes dos colmos, até que o topo e a base apresentem composição similar (GALDIANO, 2008).

O teor de fibra é outro fator que influencia a qualidade da cana, pois, de acordo com MARQUES et al. (2008) o aumento do teor de fibra diminui a eficiência de extração da sacarose. Isso ocorre, pois, o caldo extraído, em parte é reabsorvido pela fibra da cana. No entanto, no campo a fibra é importante para que a cana-de-açúcar se mantenha ereta facilitando a colheita, principalmente a mecanizada e diminuindo os impactos causados pelo tombamento. (TASSO-JUNIOR, 2007).

Desde o ano de 2002, o governo de São Paulo instituiu a Lei n. 11.241, que proíbe a queima de cana-de-açúcar no estado, sendo que a lei previa que no ano de 2016, no mínimo 80%

dos canaviais não deveriam praticar a queima e até 2021, 100% dos canaviais deverão se adequar ao corte sem queima.

Com isso, o corte mecanizado ganhou grande destaque no estado de São Paulo e a preocupação com a qualidade da matéria-prima no campo aumentou para que se tenha uma cana ereta evitando tombamentos e dificuldades na hora da colheita.

2.2. Composição nutricional/química do caldo de cana-de-açúcar e tipos de açúcares

Segundo Pereira (2017), inúmeros são os fatores que podem modificar o perfil do caldo de cana-de-açúcar, como condições do solo, adubação, clima da região, a variedade de cana cultivada, o grau de maturação e tempo entre a colheita e o processamento.

Contudo, em geral, o caldo extraído dos colmos de cana-de-açúcar caracteriza-se por ser um líquido viscoso, espumoso, com a coloração variando entre parda ao verde-escuro, que apresenta baixa acidez ($\text{pH} > 4.6$) e alta atividade de água ($A_w = 0,99$); composto de aproximadamente 80% de água e 20% de sólidos solúveis totais (STUPIELLO, 1987).

Carvalho (2007) explica que, dentre os sólidos solúveis presentes no caldo, pode-se destacar a sacarose (17%), glicose (0,4%) e frutose (0,2%), bem como substâncias nitrogenadas, como ácidos orgânicos e também minerais, tais como ferro, cálcio, potássio, sódio e magnésio. Composição nutricional que torna o caldo um excelente meio de cultura para proliferação de bactérias, fungos filamentosos e leveduras (BOMDESPACHO et al., 2018).

Além disso, destaca-se também no caldo a presença de fenólicos e flavonóides que são os responsáveis por grande parte da cor do caldo de cana-de-açúcar (PALLAVI et al., 2012).

Assim, nutricionalmente e quimicamente o caldo de cana é um líquido muito diversificado, no entanto, para a produção de açúcar o componente de interesse do caldo de cana é a sacarose, sendo os outros compostos (açúcares redutores e não açúcares) retirados ou não ao decorrer do processo produtivo do açúcar, dependendo do tipo (branco ou bruto) e especificação do açúcar.

Segundo Boscariol (2005), o Brasil produz diversos tipos de açúcares, sendo eles: açúcar cristal, classificado em tipo 1 (Especial Extra), tipo 2 (Especial), tipo 3 (Superior), tipo 4 (Standard); VHP (Very High Polarization); VVHP (Very Very High Polarization); refinado amorfo; refinado granulado e o açúcar de confeitiro.

A produção de açúcar divide-se basicamente em dois grupos sendo, um grupo dos açúcares brutos (VHP, VVHP, demerara, mascavo e orgânico), açúcares característicos por sua alta coloração, e outro grupo dos açúcares processados, composto por açúcar cristal e refinado, para

este a cor ICUMSA do produto é o fator mais relevante, mostrando a pureza e qualidade do produto final (MACHADO, 2012).

Para Oliveira; Esquiaveto; Júnior (2007), os açúcares provenientes de baixa cor ICUMSA são utilizados no mercado doméstico, indústrias farmacêutica e alimentícia, aplicado onde a ausência de cor é essencial, como bebidas claras, balas e outros confeitos. Já o açúcar VHP produzido no Brasil é, em sua grande maioria, exportado a refinarias para ser reprocessado, clarificado e refinado (MANDRO, 2016).

É crescente o montante de açúcar VHP exportado anualmente pelo Brasil devido à preocupação de países do exterior com a qualidade e segurança alimentar do açúcar branco brasileiro por conta dos resíduos sulfitantes remanescentes do processo de clarificação por sulfitação.

2.3. Processo produtivo e clarificação do açúcar: problemática envolvida

A qualidade da matéria-prima é um fator essencial no processo produtivo do açúcar para maior eficiência industrial, preservação de equipamentos e geração de produto com menor custo, uma vez que, os fatores intrínsecos (açúcares redutores, teores de sacarose, compostos fenólicos, amido, ácido aconítico, minerais e fibras) e os fatores extrínsecos (pedra, terra, restos de cultura, plantas invasoras), são os grandes responsáveis por ditar o estado de conservação dos equipamentos (desgastes ocasionados por fatores extrínsecos), a quantidade de açúcar recuperável presente no caldo e a quantidade necessária de agentes químicos utilizados para tratamento/clarificação do caldo (EMBRAPA, 2020).

Por possuir origem vegetal o caldo de cana escurece minutos após a extração devido à oxidação enzimática promovida pelas enzimas polifenoloxidase (PFO) e peroxidase (POD) em alguns componentes fenólicos, o que pode afetar negativamente o consumo do caldo (PRATI E MORETTI, 2010).

O escurecimento enzimático acontece através do mecanismo descrito na Figura 1 onde, a enzima polifenoloxidase (PFO) oxida o fenólico a quinona, que se condensa gerando um pigmento escuro nomeado de melanina (KUNITAKE et al., 2014).

Figura 1. Oxidação enzimática da enzima polifenoloxidase (QUIMICA DE ALIMENTOS, 2020)

Outra via de escurecimento que ocorre, é a de escurecimento não enzimático, onde durante o processo de produção de açúcar, há formação de caramelos provenientes de reações de degradação e condensação da glicose e frutose em altas temperaturas; melaninas provenientes de reações de açúcares-aminoácidos por vias de reações de Maillard; complexos do ferro e a sacaretina de cor intensamente negra (ARAUJO, 2007).

A fim de reverter os processos de escurecimento do caldo e a produção do açúcar com elevada coloração, as usinas promovem a clarificação do caldo buscando a produção de um açúcar mais puro e agradável sensorialmente ao consumidor.

A qualidade do açúcar está associada à eficiência do processo de clarificação do caldo. A ausência de um tratamento eficaz reflete em um açúcar de menor qualidade, com alta coloração e pontos pretos (SIMIONI et al., 2006).

Andrews; Godshall (2002) esclarecem que, a clarificação do açúcar em usinas brasileiras é uma técnica que vem sendo conservada durante séculos, onde se envolve basicamente duas etapas, a de sulfitação e a de calagem.

Na sulfitação o dióxido de enxofre reage com a água formando ácido sulfuroso, o qual em solução conterá H_2SO_3 molecular não dissolvido e íons dissolvidos de HSO_3^- como na Equação 1 (DELGADO; CÉSAR, 1990).

O contato do gás sulfuroso com o caldo reage quimicamente com as substâncias pigmentosas que seriam responsáveis pela cor do açúcar. Assim, o dióxido de enxofre (SO_2) no caldo elimina matérias coloridas (conforme propriedade comum de todos os ácidos), e reduz para compostos sem cor os sais férricos que foram formados nas moendas, tanques e encanamentos (REIN, 2007).

Além disso, devido à capacidade de sequestrar agentes oxidantes, o sulfito também pode promover parcialmente a inibição do escurecimento enzimático que acontece quando o alimento entra em contato com o oxigênio (BUSH; TAYLOR; BUSSE, 1986; FERNANDES, 2016).

Após a etapa de sulfitação, o caldo é caleado, com a adição de leite de cal em quantidades suficientes para atingir a neutralização dos ácidos orgânicos presentes, promovendo a formação de sulfito de cálcio que age adsorvendo impurezas e compostos coloridos como na Equação 2, 3, 4. O processo conta ainda com a etapa de decantação onde, ao final o lodo, material decantado, é direcionado a peneiras e o caldo clarificado segue para a etapa de concentração e cozimento (LIMA, 2012 apud TFOUNI; VITORINO; TOLEDO, 2007).

Atualmente, a técnica de clarificação por sulfitação para a usina é de fácil manipulação e totalmente desmistificada. No entanto, alguns problemas estão relacionados ao processo como há dificuldades na operacionalidade devido ao baixo valor de pH trabalhados (3,8 a 4,3) que causa perdas de sacarose por inversão (ARAUJO, 2007).

Além de que, o processo tende a deixar resíduos de sulfito no açúcar produzido e a ingestão de alimentos com resíduo sulfitante tem sido associada a reações adversas em algumas pessoas, tais como broncoespasmos em indivíduos asmáticos sensíveis, sensações de desconforto na garganta, congestionamento no peito, tosse, hipotensão e dermatite de contato (POPOLIM, 2009; FAVERO et al., 2011).

Sendo o sulfito um aditivo alimentar é difícil quantificar com precisão a quantidade de resíduos sulfitantes ingeridos diariamente pelo consumidor o que aumenta a probabilidade de riscos à saúde (MACHADO et al., 2006; SARTORI et al., 2015b).

Neste contexto, a ANVISA, desde 2013, determina que o valor máximo residual de sulfito permitido não deve ultrapassar 100 mg kg⁻¹ do açúcar a ser comercializado (ANVISA, 2013). Já o Codex Alimentarius órgão de amplitude internacional, estabelece um limite de 15 mg kg⁻¹ de resíduo sulfitante em açúcar branco, havendo atuais movimentos para redução deste valor para 10 mg kg⁻¹ (CODEX ALIMENTARIUS, 2020).

Contudo, Mathur e Jain (2016) ao analisarem alimentos com resíduo sulfitante constataram que grande parte dos alimentos excedem o limite residual internacional estabelecido pelo Codex Alimentarius, estando presente nesta lista o açúcar branco com 28,1 mg kg⁻¹, gomas de

mascar 15,9 mg kg⁻¹, cereais matinais 16,7 mg kg⁻¹, algodão-doce 19,6 mg kg⁻¹, gelatina 93,2 mg kg⁻¹ entre outros, assim, os autores explicam que a ingestão diária aceitável (ADI) 0-0,7 mg kg⁻¹ por peso corporal/dia, estabelecida pelo comitê conjunto de especialistas em aditivos alimentares (JECFA) pode ser facilmente ultrapassada principalmente considerando a dieta de crianças.

Por outro lado, a técnica alternativa utilizada por refinarias internacionais de açúcar tende a ser mais complexa e onerosa, pois, para Marquez (2007) o refino “clarificação” do açúcar é realizado através de resinas de troca-iônica e/ou carvão ativado, que são produtos com maior valor agregado e maior necessidade de manutenção.

Com isso, os processos oxidativos avançados (POA'S) químicos (peróxido de hidrogênio, ozônio) e fotoquímicos (fotocatálise heterogênea e homogênea) vem sendo cada vez mais estudados na busca da segurança e economia do processo (ARAUJO et al., 2016).

2.4. Princípios e funcionamento da tecnologia fotocatalítica

Os Processos oxidativos avançados são um grupo de tratamentos químicos que vem crescendo nas indústrias devido a sua eficiência na degradação de compostos orgânicos e inorgânicos baseados na geração de radicais livres, que podem ser gerados a partir de oxidantes como peróxido de hidrogênio (H₂O₂), ozônio (O₃); oxidantes sobre irradiação de luz eletromagnética (Fotocatálise homogênea) e irradiação eletromagnética com uso de catalisadores (fotocatálise heterogênea) (BUSTO, 2013).

Alguns estudos como o de Krishnan e colaboradores (2017), Gnanaprakasam; Sivakumar; Thirumarimurugan, (2015) e Gimeno (2016) mostram que os oxidantes e catalisadores associados a radiação UV tem apresentado uma eficiente geração de radicais hidroxila (OH•). O radical hidroxila (OH•), é um radical livre, altamente reativo, que reagem com moléculas inorgânicas e orgânicas, e tem como principal foco a mineralização destes compostos em CO₂, H₂O e sais inorgânicos (ANDREOZZI et al., 1999).

O mecanismo de transformação do material orgânico em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, acontece de forma objetiva quando acionado por espécies transitórias com alto potencial padrão de redução (E°) como o radical hidroxila, onde quanto maior é potencial padrão de redução (E°), maior é a reatividade da molécula (Tabela 1) (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Tabela 1. Potencial padrão de redução (E°) de oxidantes Fonte: (Shin et al., 2008).

Espécie	Potencial padrão de redução (E°)
Radical Hidroxila ($\bullet\text{OH}$)	2,80
Oxigênio Singlete ($\text{O}\bullet$)	2,42
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	1,77
Radical Hidroperóxido (HO_2^-)	1,70
Íon permanganato (MnO_4^-)	1,67
Dióxido de Cloro (ClO_2)	1,50
Cloro (Cl)	1,36
Oxigênio Molecular (O_2)	1,23

Além do alto potencial padrão de redução (E°) o radical hidroxila ($\text{OH}\bullet$) tem ainda a vantagem de não ser seletivo, podendo degradar uma variedade grande de compostos, independente do estado físico (PERA-TITUS et al., 2004).

Na foto-oxidação os radicais hidroxila podem ser formados por duas rotas, classificadas como fotocatalise homogêneas ou fotocatalise heterogêneas (TEIXEIRA; JARDIM, 2004):

Na fotocatalise homogênea (Equação 5) a geração dos radicais hidroxila é representada pela interação entre H_2O_2 e a incidência de luz na região do ultravioleta (OPPELT, 1998).

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é muito utilizado em sistemas fotocatalíticos, uma vez que, o H_2O_2 é uma substância com grande reatividade, que atua como precursor dos radicais hidroxila. É seguro e fácil de manusear se usado em baixas concentrações. Além disso, ele se dissocia facilmente em oxigênio e água e não forma resíduos, levando a baixos riscos ambientais (VALIM et al., 2017);

Na fotocatalise heterogênea, os radicais são gerados quando um fotocatalisador (semicondutor) é irradiado com energia igual ou superior ao seu “*band-gap*” provocando a transferência de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando um par elétron/lacuna em sua superfície (Figura 2 e 3). Esta lacuna pode oxidar a água absorvida na superfície do catalisador formando radical hidroxila, enquanto o elétron na BC reage com o O_2 formando espécies reativas de oxigênio (RINCÓN, 2004).

Figura 2. Formação de elétron/lacuna (SANTANA, 2018).

Figura 3. Representação esquemática do processo de geração de radicais hidroxila por fotocatalise heterogênea (RINCÓN, 2004).

A eficiência da fotocatalise heterogênea depende da competição entre o processo em que o par de elétrons é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par de elétrons/lacuna o qual resulta na liberação de calor (KABRA; CHAUDHARY; SAWHNEY, 2004).

Os processos de fotocatalise heterogênea utilizam óxidos de metais de transição como dióxidos de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO), óxido de ferro (Fe_2O_3) e sulfeto de zinco (ZnS) para catalisar a reação.

O TiO_2 é o semicondutor mais utilizado nos estudos fotocatalíticos, devido as suas características atrativas como alto rendimento, rentabilidade e alta fotossensibilidade. Seu poder de oxidação, estabilidade química, natureza atóxica e dispensa de reagentes coadjuvantes também contribuem para sua ampla aceitação (BUTH, 2009).

Para Oppelt (1998) o mecanismo de ação do dióxido de titânio (TiO_2) como semicondutor fotocatalítico ocorre seguindo a Equação 6:

A superfície do dióxido de titânio (TiO_2) reage com a H_2O ou OH^- para a dissociação da água formando o $\text{OH}^\bullet$ como podemos observar nas Equações 7 e 8:

Uma reação adicional pode ocorrer se o elétron da banda de condução reagir com o oxigênio molecular para formação de íons superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (Equação 9). Estas espécies radiculares derivadas de oxigênio ($\text{O}_2^{\bullet-}$, $\text{HO}_2^\bullet$, etc.), formadas pela captura de elétrons foto-gerados assim como os radicais hidroxila também tem demonstrado alto poder de oxidação (Lu et al., 1995).

O $\text{O}_2^{\bullet-}$ pode reagir então com a H_2O e formar radicais $\text{OH}^\bullet$, OH^- e O_2 como é possível observar nas Equações 10 e 11:

A técnica de degradação fotocatalítica é uma importante ferramenta no tratamento de compostos indesejados, engajada como uma possível solução “verde” (SPASIANO et al., 2016).

2.5. Aplicação de radiação UV, oxidantes e fotocatalise na indústria como constituinte da química verde

A luz UV vem sendo utilizada ao longo dos anos como um processo físico de desinfecção, amplamente conhecida pela eliminação de microorganismos contaminantes de grande variedade de materiais, como na desinfecção de ambientes, redução da carga microbiana de alimentos e água (ROCHA et al., 2011).

Na indústria de alimentos, empresas que trabalham com produtos minimamente processados utilizam a técnica na busca da inibição do crescimento microbiano e das reações

bioquímicas que acontecem nos tecidos cortados, desta forma aumentando a vida útil do produto (Li; Yu; Xu, 2017).

A tecnologia tem baixo custo se comparada à radiação gama, alta pressão ou atmosferas modificadas, destaca-se também por não produzir compostos orgânicos clorados ou tóxicos, resultantes da utilização de sanitizante a base de cloro comumente utilizado na indústria alimentícia e é ambientalmente segura (ZHAN et al., 2012; Souza, 2014).

Outra vertente da técnica encontra-se na utilização da luz UV conjunta com oxidantes ou catalisadores na busca da destruição de moléculas poluentes presentes em diversas classes de substratos como águas residuais (GOUVÊA et al., 2014).

O tratamento de águas residuais destaca-se como uma das formas mais estudadas na aplicação da metodologia de fotocatalise, uma vez que é crescente a preocupação com recuperação e potabilidade da água utilizada industrialmente (CARDOSO, 2016).

Outras aplicações da técnica são o tratamento de efluente de laticínios (MACULAN et al., 2016), a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro (TERAN, 2014) e a remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estação de tratamento de águas naturais e tratadas (LIMA, 2017).

David; Arivazhagana; Ibrahim, (2015) esclarecem que com o método fotocatalítico é possível minimizar o problema das destilarias que produzem grande quantidade de vinhaça, pois, a partir de estudos verificaram a eficiência do processo na degradação/separação do material orgânico escuro, findando em um produto com água clarificada de baixa demanda química de Oxigênio (D.Q.O.)

Estudos recentes vem sendo feitos, para clarificação de açúcar com peróxidos de hidrogênio (utilizado fora de sistemas de oxidação fotocatalíticos), tanto no caldo em substituição a sulfitação, quanto na calda de açúcar VHP em substituição a resinas de adsorção e carvão ativado. Para Sartori e colaboradores (2015a; 2015b), é possível diminuir a cor e a turbidez do caldo de cana-de-açúcar a partir da peroxidação. Mandro e colaboradores (2017), em estudos também observaram resultados satisfatórios de diminuição da cor da calda de açúcar VHP a partir da peroxidação.

Frente a este cenário, a migração dos processos oxidativos avançados para a área de alimentos é eminente, na busca da clarificação de produtos sobre um processo mais eficiente e que se integre a Química Verde.

O conceito de Química Verde pode ser associado ao desenvolvimento e implementação de produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar o uso, ou geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente (VIEIRA, 2016).

Também chamada de tecnologia mais limpa, já é relativamente comum em aplicações industriais, especialmente em países com indústrias químicas desenvolvidas, que apresentam rigoroso controle na emissão de poluentes. O ambiente acadêmico e de pesquisas também vêm gradativamente incorporando este conceito em seu dia-a-dia (CANN et al., 2000).

Referências

- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA - **Resolução da diretoria colegiada – rdc nº 8**, de 06 de março de 2013. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/1cac3e004edacb17a9e8ab8a610f4177/RDC+N+08++2013+Aditivos+frutas+e+vegetais.pdf?MOD=AJPERES>> Acesso em: 09 nov. 2017.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**. v. 53, p. 51-59. 1999.
- ANDREWS, L. S.; GODSHALL, M. A. Comparing the Effects Of Sulphur Dioxide On Model Sucrose And Cane Juice Systems. **Journal American Society of Sugarcane Technologists**, New Orleans, LA, v. 22, p. 90-101, 2002.
- ARAÚJO, F. A. D. Processo de clarificação do caldo de cana pelo método da bicarbonatação. **Revista Ciências & Tecnologia**, n. 1, p. 1-6, 2007.
- ARAUJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G, R P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente e Água**, v. 11 n. 2, p. 387-401, 2016.
- ASSEMBLEIA LEGISLATIVA DO ESTADO DE SÃO PAULO - **LEI N. 11.241, DE 19 DE SETEMBRO DE 2002**. Disponível em: <<http://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/lei/2002/lei-11241-19.09.2002.html>> Acesso em: 20 set. 2016.
- BIRMPA, A.; VANTARAKIS, A.; PAPARRODOPOULOS, S.; WHYTE, P.; LYNG, J. Efficacy of Three Light Technologies for Reducing Microbial Populations in Liquid Suspensions. **Biomed Research International**, 9 p., 2014.
- BOSCARIOL, F. C. **DRD - Dedini Refinado Direto**. Revista Opiniões. v. 6, n. 16, 2005. Disponível em: <<http://www.revistaopinioes.com.br/aa/materia.php?id=298>>. Acesso em: 09 nov. 2017.

- BOMDESPACHO, L. Q.; SILVA, B. T. R.; GUIMARÃES, J. L.; DITCHFIELD, C.; PETRUS, R. R. Cultivar affects the color change kinetics of sugarcane juice. Food Science and Technology, Campinas, n. 38, p.96-102, 2018.
- BUSH, R. K.; TAYLOR, S. L.; BUSSE, W. A critical evaluation of clinical trials in reactions to sulfites. The Journal of Allergy and Clinical Immunology, Saint Louis, v. 78, n. 1, p. 191-202, July 1986.
- BUTH, D.F. Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquecida empregando TiO_2 suportado. 2009. 95f. Dissertação de (Mestre em engenharia cinética-área de concentração: cinética, reatores e catálise) – Universidade federal do Rio Grande do Sul- Escola de engenharia, Porto alegre, 2009.
- BUSTO, R.V. **Oxidação e Foto-oxidação de Cicloexanol Utilizando o Sistema $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ácido 2-pirazínico}$** . 2014, 97f. Trabalho de (conclusão de curso de Bacharelado em Química) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de caldas- Minas Gerais, 2014.
- CANN, M. C.; CONNELLY, M. E. Real World Cases in Green Chemistry. **American Chemical Society: Washington, DC**, 2000; parte deste livro esta disponível em: <<http://chemistry.org/portal/Chemistry?PID=acsdisplay.html&DOC=education%5Cgreenchem%5Ccases.html>>. Acessado em: 29 Fev. 2016.
- CARDOSO, J. C.; BESSEGATO, G. G.; Z. M. V Boldrin. Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization. **Water research**, v. 98, p. 39-46, 2016.
- CARVALHO, L. R.; J. T MAGALHÃES. Evaluation of microbiological quality of cane stocks traded in the center of Itabuna-BA and production practices and hygiene of their handlers. **Revista Baiana de Saúde Pública**, n. 31, p. 238-245, 2007.
- CODEX ALIMENTARIUS INTERNATIONAL FOOD STANDARDS. **General standard for food additives**. Disponível em: < http://www.fao.org/gsfaonline/docs/CXS_192e.pdf> Acesso em: 09 Mar. 2020.
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **ACOMPANHAMENTO DA SAFRA BRASILEIRA de cana-de-açúcar V.5 - SAFRA 2018/19 - N.4 - Quarto levantamento | ABRIL 2019**. Disponível em: < <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana>>. Acesso em: 17 jun. 2019a.

- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **ACOMPANHAMENTO DA SAFRA BRASILEIRA de cana-de-açúcar, V.6 - SAFRA 2019/20 - N.3 - terceiro levantamento | DEZEMBRO 2019.** Disponível em: < <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana>>. Acesso em: 17 jun. 2020.
- DAVID, C.; ARIVAZHAGANA, M.; IBRAHIMB, M. Spent wash decolourization using nano-Al₂O₃/kaolin photocatalyst: Taguchi and ANN approach. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 19, n. 5, p. 537-548, 2015.
- DELGADO, A. A.; M CESAR. **Elementos de tecnologia e engenharia do açúcar de cana.** Piracicaba: ESALQ, 1061 p., 1990.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Qualidade da matéria-prima.** Disponível em: < https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_138_22122006154842.html>. Acesso em: 07 abril 2020.
- FERNANDES, A. C. **Cálculos na agroindústria da cana-de-açúcar.** Piracicaba: STAB – Sociedade dos Técnicos Açucareiros e Alcooleiros do Brasil, 3 ed., 416 p., 2011.
- FERNANDES, G. J. C. **Desenvolvimento De Etiqueta Inteligente Com Indicador Colorimétrico Para Identificação De So₂ Em Crustáceos.** 2016. 110f. Dissertação (Mestre em Engenharia de biomateriais, Área de concentração: Produtos e Nanoprodutos Alimentícios) – UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS, Lavras, 2016.
- GALDIANO, L. C. **Qualidade da cana-de-açúcar (saccharum spp) submetida à aplicação de maturadores químicos em final de safra.** 2008. 44f. Dissertação (Mestre em Agronomia - Área de concentração: Produção Vegetal) - Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2008.
- GIMENO, O.; GARCÍA-ARAYA, J. F.; BELTRÁN, F. J.; RIVAS, F. J.; ESPEJO, A. Removal of emerging contaminants from a primary effluent of municipal wastewater by means of sequential biological degradation-solarphotocatalytic oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, p.12–20, 2016.
- GNANAPRAKASAM, A.; SIVAKUMAR, V. M.; THIRUMARIMURUGAN, M. Influencing Parameters in the Photocatalytic Degradation of Organic Effluent via Nanometal Oxide Catalyst: A Review. **Indian Journal of Materials Science**, V. 15, 16p., 2015.
- GOUVÊA, M. M.; LIMA, G. S.; SILVA NETO, A. A.; PEREIRA NETTO, A. D.; MARQUES, F. F. C. Aplicação da radiação ultravioleta como forma de contribuição para a química verde e construção de um reator fotoquímico alternativo e de baixo custo, para prétratamento de amostras. *Química Nova*, V. 37, N. 2, p. 337-343, 2014.

- INSTITUTO BRASILEIRO DE ECONOMIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola Tabela 1618 - Área plantada, área colhida e produção, por ano da safra e produto das lavouras**. Disponível em: < <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1618>>. Acesso em: 17 jun. 2019.
- KRISHNAN, S.; RAWINDRAN, H.; SINNATHAMBI, M. C.; LIM, J. W. Comparison of various advanced oxidation processes used in remediation of industrial wastewater laden with recalcitrant pollutants. **Materials Science and Engineering**, n.206, p.1-11, 2016.
- LI, P.; YU, X.; XU, B. Effects of uv-c light exposure and refrigeration on phenolic and antioxidant profiles of subtropical fruits (litchi, longan, and rambutan) in different fruit forms. **Journal of Food Quality**, 12 p., 2017.
- LIMA, R. B. **Processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar aplicando elétrons acelerados**. 2012. 61f. Dissertação (Mestre em ciências - Área de concentração: Tecnologia nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.
- LIMA, D. R. S.; TONUCCI, M. C.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S. F. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v.22, n.6, p.1043-1054, 2017.
- LU, G.; LINSNBIGLER, A.; YATES, J. T. J. R. Photooxidation of CH₃CL on TiO₂ (110) - A mechanism not involving H₂O. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 99 p. 7626-7631, 1995.
- MACHADO, S. S. **Tecnologia da fabricação do açúcar**. Inhumas - GO: IFG; Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 56 p, 2012,
- MACHADO, R. M. D.; TOLEDO, M. C. F.; VICENTE, E. Sulfitos em alimentos. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas V.9, n. 4, p.265-275, 2006.
- MACULAN, J. L.; LUZZA, M.; POKRYWIECKI, J. C.; DUSMANN, E.; TONIAL, I. B.; POKRYWIECKI, T. S. Aplicação de fotoirradiação solar para tratamento de efluentes de laticínios. **Revista Tecnologia e Ambiente**, Criciúma, v. 22, 2016.
- MANDRO, J. L. **Processo de peroxidação de açúcar tipo vhp na produção de açúcar refinado: implicações químicas, tecnológicas e microbiológicas**. 2016. 96f. Dissertação (Mestre em ciências – Área de concentração: Microbiologia agrícola), Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2016.
- MANDRO, J. L.; MAGRI, N. T. C.; SARTORI, J. A. S.; AGUIAR, C. L. Redução de cor ICUMSA em soluções concentradas de açúcar bruto por processo oxidativo com peróxido de hidrogênio. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 20, 8 p., 2017.

- MANTELATTO, P. E. **Estudo do processo de cristalização de soluções impuras de sacarose de cana-de-açúcar por resfriamento**. 2005. 235f. Dissertação (Mestre em engenharia química – Área de concentração pesquisa e desenvolvimento de processos químicos) centro de ciências exata e tecnologia - Universidade federal de São Carlos, São Carlos, 2005.
- MATHUR, P.; JAIN, A. Estimation of Sulphite Levels in Food Products Available in Delhi, India. **Journal of Nutrition & Food Sciences**, v. 6, Issue 2, p.1-12, 2016.
- MARQUES, M.O.; MACIEL, B.F.; FIGUEIREDO, I.C.; MARQUES, T.A. Considerações sobre a qualidade da matéria-prima. In: MARQUES M.O., MUTTON, M.A., NOGUEIRA, T.A.R., TASSO JÚNIOR, L.C., NOGUEIRA, G.A., BERNARDI, J.H. *Tecnologias Na Agroindústria Canavieira*. Jaboticabal: FCAV, 2008. p.9-16.
- MENEZES, J. A. S. **Aspectos físicos e químicos do caldo de cana de açúcar que afetam a capacidade fermentativa das células de levedura**. 2012. 55 f. Dissertação (Mestre em ciências Biológicas) Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2012.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Projeções do agronegócio brasil 2017/18 a 2027/28 projeções de longo prazo**. file:///C:/Users/Juliana/Downloads/PROJE%C3%87%C3%95ES%20DO%20AGRONEG%C3%93CIO%202018%20(2).pdf>. Acesso em: 17 jun. 2019.
- OLIVEIRAI, D. T.; ESQUIAVETO, M. M. M.; JÚNIOR, J. F. S. Impacto dos itens da especificação do açúcar na indústria alimentícia. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, p. 99-102, 2007.
- OPPELT, E.T. **Handbook on advanced photochemical oxidation processes**. United states environmental protection agency, Washington, 97 p, 1998.
- PALLAVI, R.; ELAKKIYA, S.; TENNETY, S. S. R.; DEVI, P. S. Anthocyanin analysis and its Anticancer Property from Sugarcane (*Saccharum Officinarum* L) Peel. **International Journal of Research In Pharmacy And Chemistry**, p. 338-345, 2012.
- PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M.A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review. **Applied Catalysis B: Environmenta**, v. 47, p. 219–256, 2004.
- PEREIRA, L. F. M.; FERREIRA, V. M.; OLIVEIRA, N. G.; SARMENTO, P. L.V.S.; ENDRES, L.; TEODORO, I. Sugars levels of four sugarcane genotypes in different stem portions during the maturation phase. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, n. 89, p. 1231-1242, 2017.
- PRATI, P; MORETTI, R H. Study of clarification process of sugar cane juice for consumption. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 3, n. 30, p. 776-783, 2010.

- RINCÓN, A.G.; PULGARIM, C. Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO_2 photo-assisted treatment of mixed *E. coli* and *Bacillus* sp. and bacterial community present in wastewater, **Catalysis Today**, v. 101, n. 3-4, p.331–344, 2005.
- KABRA, K.; CHAUDHARY, R.; SAWHNEY, R. L. Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, n.43, v. 24, p. 7683-7696, 2004.
- KUNITAKE, M.; DITCHFIELD, C.; SILVA, C.; PETRUS, R. Effect of pasteurization temperature on stability of an acidified sugarcane juice beverage. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.38, n.6, p.554-561, 2014.
- QUÍMICA ALIMENTAR. Escurecimento enzimático e não enzimático. Disponível em <<https://www.quimicalimentar.com.br/escurecimento-enzimatico-e-nao-enzimatico/>> Acessado em: 10 nov. 2020.
- ROCHA, B. C. C. de M.; REIS, R. P. A.; de ARAÚJO, J. V. G. Avaliação de sistema de tratamento de tratamento de água de chuva coletadas em telhado de cimento amianto, utilizando filtração e desinfecção por UV e cloro. *Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, v. 1, n. 3, p. 12-18, 2011.
- SANTANA, A. C. Semicondutores. Disponível em <<http://professor.ufop.br/sites/default/files/adrielle/files/semicondutores.pdf>> Acessado em: 19 dez. 2018.
- SARTORI, J.A.S. **Cinética química do decaimento de cor ICUMSA de caldo de cana-de-açúcar por reação de oxidação com peróxido de hidrogênio em reatores de fase homogênea**. 2014. 116f. Dissertação (Mestrado em ciências-área de concentração: ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2014,
- SARTORI, J. A. S.; CORREA, N. T. C.; AGUIAR, C. L. Clarificação de caldo de cana-de-açúcar por peróxido de hidrogênio: efeito da presença de dextrana. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 18, n. 8, p. 299-306, 2015b.
- SARTORI, J. A. S.; GALAVERNA, R.; EBERLIN, M. N.; CORREA, N. T.; MANDRO, J. L.; AGUIAR, C. L. Elucidation of color reduction involving precipitation of non-sugars in sugarcane (*Saccharum* sp.) juice by fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Journal of Food Processing and Preservation**, Malden, v. 39, n. 6, p.1826-1831, 2015a.

- SIMIONI, K. R.; SILVA, L. F.; BARBOZA, V.; BERNARDINO, C. D.; LOPES, M.L.; AMORIM, H. V. Efeito de variedades e época de colheita no teor de fenóis totais em cana-de-açúcar. **Sociedade dos técnicos açucareiros e alcooleiros de brasil**, v. 24, n. 3, p. 36-39, 2006.
- SOUZA, J. F. **Utilização de luz ultravioleta contínua (uv-c) e Luz pulsada para conservação de mangas cv. Tommy atkins minimamente processadas**. 2012. 116f. Tese (doutor em agronomia) Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias Campus de Jaboticabal- Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho, Jaboticabal, 2012.
- SPASIANOA, D.; RUSSO, D.; VACCARO, M.; SICILIANO, A.; MAROTTA, R.; GUIDA, M.; REIS, N. M.; LI PUMA, G.; ANDREOZZI, R. Removal of benzoylecgonine from water matrices through UV254/H₂O₂ process: Reaction kinetic modeling, ecotoxicity and genotoxicity assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 318, p. 515-525, 2016.
- STUPIELLO, J. P. Cana-de-açúcar: cultivo e utilização. Campinas: **Fundação Cargil**, 1987. p. 761-804, 1987.
- TASSO JÚNIOR, L. C; MARQUES, M. O; FRANCO, A; NOGUEIRA, G. A; DE NOBILE, F. O; CAMILOTTI, F; SILVA, A. R. Produtividade e qualidade de cana-de-açúcar cultivada em solo Tratado com lodo de esgoto, vinhaça e adubos minerais. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 27, n.1, p.276-283, 2007.
- TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos**. Caderno Temático v.3, Campinas, 2004.
- TFOUNI, S.A.V.; VITORINO, S. H. P.; TOLEDO, M. C. F. Estudo do efeito do processamento na contaminação de cana-de-açúcar e derivados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 27, n.1, p.76-82, 2007.
- TERAN, F. Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro. **Revista Monografias Ambientais**, Santa Maria, v. 14, n. 3, p. 3316-3325, 2014.
- UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA DE AÇÚCAR. **safra-de-cana-de-acucar-comeca-mais-alcooleira-no-centro-sul-por-cento**. Disponível em: <
<https://www.unica.com.br/noticia/139172920316210194/safra-de-cana-de-acucar-comeca-mais-alcooleira-no-centro-sul-por-cento0D-por-cento0A/>>. Acesso em: 17 jun. 2019.
- VALIM, I. C.; FIDALGO, J. L. G.; REGO, A. S. C.; VILANI, C.; MARTINS A. R. F. A.; SANTOS B. F. Neural network modeling to support an experimental study of the delignification process of sugarcane bagasse after alkaline hydrogen peroxide pre-treatment. **Bioresource Technology**, v. 243, p.760–770, 2017.

- VIEIRA, A.T.; TERRONES, M.G.H.; EPOGLOU, A.; BATISTA, A.C.F. **Princípios Da Química Verde E Suas Aplicações Na Produção De Biodiesel**. Disponível em <http://oleo.ufla.br/anais_04/artigos/pdfs/a4191.pdf> Acessado em: 29 fev. 2016.
- ZHAN, L.; LI, Y.; HU, J.; PANG, L.; FAN, H. Browning inhibition and quality preservation of fresh-cut romaine lettuce exposed to high intensity light. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 14, p. 70-76, 2012.

3. CLARIFICAÇÃO E CONTROLE MICROBIOLÓGICO EM CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR IN NATURA A PARTIR DE PRINCÍPIOS FOTOCATALÍTICOS

RESUMO

Nos últimos anos, a fotocatalise heterogênea e homogênea vem ganhando cada vez mais espaço dentre as tecnologias alternativas engajadas no conceito de química verde. Desde sua descoberta a tecnologia tem sido motivo de muitos estudos e aplicações. Neste cenário, os conceitos de fotocatalise heterogênea e homogênea estão cada vez mais explicativos e eficazes, e sua aplicação esta cada vez mais abrangente na busca de substituir metodologias que atualmente são obsoletas. Nacionalmente, a produção de açúcar branco vem sofrendo barreiras para sua ampla aceitação internacional, devido ao método de clarificação empregado que tende a deixar resíduos sulfitantes no produto final. Assim, se tratando de um importante produto para a economia brasileira objetivou-se através deste estudo avaliar o uso da tecnologia fotocatalítica com alternativa a sulfitação para produzir açúcar com baixa coloração e excelentes atributos sensoriais. Para este propósito, em um reator de fluxo contínuo foram realizados ensaios no caldo de cana-de-açúcar *in natura*, baseado nos princípios fotocatalíticos, a partir das variáveis: incidência de luz UV 254 nm, catalisador de dióxido de titânio e peróxido de hidrogênio durante um tempo reacional de 180 minutos. As reações foram monitoradas por análises de turbidez, fenólicos, flavonóides, cor (ICUMSA e Hunter) e contagem de bactérias, fungos filamentosos e leveduras. A partir das análises foi possível observar que a redução de cor ICUMSA não ocorreu em nenhum dos 4 ensaios testados. A diminuição dos índices iniciais de fenólicos e flavonóides também não foi observada durante os 180 min de reação para nenhum dos 4 ensaios. A população de bactérias presentes no caldo de cana-de-açúcar foi reduzida em 79% em um dos casos estudados. Em relação aos fungos filamentosos e leveduras, uma redução de 48% das UFC foi alcançada no tratamento fotocatalítico.

Palavras-chave: Oxidante, Catalisador sólido, Ondas eletromagnéticas, Foton, Método alternativo.

ABSTRACT

In recent years, heterogeneous and homogeneous photocatalysis has been gaining more and more space among the alternative technologies engaged in the concept of green chemistry. Since its discovery, technology has been the subject of many studies and applications. In this scenario, the concepts of heterogeneous and homogeneous photocatalysis are increasingly explanatory and effective, and their application is increasingly comprehensive in the search to replace methodologies that are currently obsolete. Nationally, white sugar production has been suffering from barriers to its wide international acceptance, due to the clarification method used that tends to leave sulphurizing residues in the final product. Thus, being an important product for the Brazilian economy, the objective of this study was to evaluate the use of photocatalytic technology as an alternative to sulfitation to produce sugar with low color and excellent sensory attributes. For this purpose, in a continuous flow reactor,

tests were carried out on sugarcane juice in natura, based on photocatalytic principles, based on the variables: incidence of UV light 254 nm, titanium dioxide catalyst and hydrogen peroxide for a reaction time of 180 minutes. The reactions were monitored by analysis of turbidity, phenolics, flavonoids, Color (ICUMSA and Hunter) and count of bacteria, filamentous fungi and yeasts. The analysis it was possible to observe that the ICUMSA color reduction did not occur in any of the 4 tests tested. The decrease in the initial phenolic and flavonoid indices was also not observed during the 180 min reaction for any of the 4 tests. The population of bacteria present in the sugarcane juice was reduced by 79% in one of the cases studied. Regarding filamentous fungi and yeasts, a 48% reduction in CFU was achieved in the photocatalytic treatment.

Keywords: Oxidant, Solid catalyst, Electromagnetic waves, Foton, Alternative method.

3.1. Introdução

As últimas décadas vêm sendo marcadas por uma elevação da consciência global sobre os impactos causados ao meio ambiente e a saúde, pela geração de resíduos durante o processamento industrial, sendo assim, o mercado consumidor tem se tornado cada vez mais exigente no consumo de produtos fabricados através de processos com baixa geração de resíduos (SALA et al., 2017).

No Brasil, um dos gargalos de produção industrial é a produção de açúcar branco, devido à geração de resíduo sulfitaste no produto final, pela metodologia de clarificação utilizada (MORILLA; ALVES; AGUIAR, 2015). Assim, é crescente o empenho do setor sucroenergético em estudos para implementar metodologias alternativas que possibilitem a fabricação do açúcar com baixa coloração e isento de resíduos.

Nesta dinâmica, os processos oxidativos avançados (POA'S) se apresentam como uma potencial alternativa para a degradação de moléculas indesejadas na substituição de metodologias obsoletas (ZANTA; MARTÍNEZ-HUTTLE, 2009). Esses processos buscam a produção de radicais hidroxila ($\text{OH}^\bullet$) no meio, os quais são espécies altamente reativas, de pequena seletividade, que degradam a maior parte das moléculas orgânicas e inorgânicas sem a geração de compostos nocivos à saúde e ao meio ambiente (TERAM 2014).

Atualmente, um dos mecanismos mais eficientes para geração dos radicais hidroxila ($\text{OH}^\bullet$) são os sistemas fotocatalíticos que podem ser divididos em duas categorias:

- a) Fotocatálise em fase homogênea, caracterizada pela adição de oxidantes inorgânicos como, por exemplo, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3), persulfato e reagentes fenton, que ao serem inseridos no processo se caracterizam pela homogeneização com o substrato (Sharma et al., 2015; Umar et al., 2015; Funai et al., 2017);

- b) Fotocatálise em fase heterogênea, caracterizada pela adição de catalisadores como o TiO_2 , ZnO e Fe_2O_3 que não se misturam ao substrato e são amplamente utilizados na aceleração da taxa de remoção de poluentes (ZHANG et al., 2015; KIM et al., 2016).

Há muitos estudos na literatura, relacionados a fotocatálise heterogênea e homogênea no tratamento de alguns substratos como fármacos em esgoto sanitário (LOPES, 2014; TEIXEIRA et al., 2015; MESTRE; CARVALHO, 2019); corantes sintéticos (SANTANA; CAMARGO; MACHADO, 2002; CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009; ANWER et al., 2019) e pesticidas em efluentes industriais (HERRMANN; GUILLARD, 2000; ABDENNOURI et al., 2016; PETSAS; VAGI, 2017), o que trouxe uma maior versatilidade e aplicabilidade para técnicas fotocatalíticas.

A metodologia também tem se mostrado muito, promissora na descontaminação de microrganismos presentes na água e em efluentes urbanos (REDDY, 2017). Isso porque, a fotocatálise quando praticada com radiação 254 nm tem efeito germicida no material, pois, a radiação é pode promover danos no DNA levando à morte celular, através da formação fotoprodutos como o dímero de pirimidina que se forma entre moléculas de pirimidina adjacentes na mesma cadeia de DNA e pode interromper a transcrição e tradução de DNA (BIRMPA et al., 2014).

Neste sentido, objetivou-se a migração da tecnologia para a área de alimentos a partir do desenvolvimento de um sistema de fluxo contínuo seguindo os princípios fotocatalíticos para avaliar a interação da fase da reação (heterogênea ou heterogênea/homogênea) e da radiação UV 254 nm com o caldo de cana-de-açúcar *in natura*, considerando alterações na cor ICUMSA e na contagem de microrganismos.

3.2. Material e Métodos

3.2.1. Reagentes e soluções

Os seguintes reagentes foram usados: peróxido de hidrogênio a 35% (v/v); catalase (lyophilized power, 2000 – 5000 units/mg protein – Sigma-Aldrich; hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl) ambos 0,1 mol L⁻¹; etanol 70% (v/v) (Exodo Científica); cloreto de alumínio a 2% (m/v) (nuclear); acetato de sódio 1 mol L⁻¹ (etec); reagente Folin-Ciocalteu (1:10 v/v) (Dinâmica, Brasil) e carbonato de sódio 20% (m/v) (Grupo Química, Brasil); ácido tartárico

(Labsynth, Brasil). Os meios de cultura usados foram: Batata Dextrose Ágar (BDA) e Plate Cout Ágar (PCA) (DIFCO Laboratories, USA).

3.2.2. Obtenção e preparo do caldo de cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar utilizada foi RB867515 cultivada na cidade de Piracicaba/SP com 16,0 °Brix e pH 5,65. A obtenção do caldo da cana-de-açúcar foi realizada no laboratório com o auxílio de uma moenda Modelo Mause (Piracicaba/SP), sendo em seguida, peneirado (peneira com malha de 0,394 de diâmetro de poro) e acondicionado ao freezer a -18 ± 2 °C, sobre frascos de polipropileno, subdivididos a 2,5 L para cada ensaio experimental.

3.2.3. Tratamento do caldo de cana-de-açúcar aplicando princípios de fotocatalise (heterogênea/homogênea)

O caldo de cana-de-açúcar *in natura* foi submetido a ensaios sobre as variáveis 1: controle (caldo de cana-de-açúcar) 2: incidência de luz UV (caldo de cana-de-açúcar sobre incidência de luz UV 254 nm), 3: incidência de luz UV 254 nm + TiO_2 ($0,2 \text{ g L}^{-1}$), 4: incidência de luz UV 254 nm + TiO_2 ($0,1 \text{ g L}^{-1}$) + H_2O_2 (1000 mg L^{-1}), todos os ensaios foram realizados no reator de fluxo contínuo a temperatura ambiente de 26 °C. As concentrações de TiO_2 e H_2O_2 foram utilizadas com base nos artigos de Aguas (2017) e Dias e colaboradores (2018).

O reator foi construído com uma coluna (PVC), com duas saídas laterais, uma superior S_1 outra inferior S_2 , para possibilitar o fluxo contínuo do substrato. A lâmpada UV de 254 nm (baixa pressão, com potência de 14 W, da marca UV-BRAVO) foi fixada no centro da coluna (Figura 4) possibilitando uma maior superfície de contato com o substrato (Figura 4). O fluxo ($0,0767 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) foi determinado através de uma bomba peristáltica submersa em um recipiente contendo o substrato. Foram retiradas alíquotas nos tempos de 0, 30, 60, 90, 120 e 180 min, para realização de análises de turbidez, fenólicos, flavonóides, cor (ICUMSA e HUNTER), contagem de bolores e leveduras e bactérias mesófilas totais.

Figura 4. Representação esquemática do processo reacional de tratamento de caldo de cana-de-açúcar em reator de fluxo contínuo.

3.2.4. Caracterização Físico-Química do caldo de cana-de-açúcar

3.2.4.1. Teor de sólidos solúveis (Brix)

O Brix das amostras, foi analisado em um refratômetro de bancada (Bellingham + Stanley) a partir de leitura direta no equipamento.

3.2.4.2. pH

Para determinar o pH do caldo, foi utilizado um pHmetro de bancada Tecnal (pH meter Tec 2), previamente calibrado com padrões.

3.2.4.3. Turbidez

Para determinar a turbidez, foi utilizado um turbidímetro de bancada Tecnopon TB 1000 (Piracicaba, Brasil), previamente calibrado com padrões de 0,1, 0,8, 8,0, 80 e 1000 NTU, fornecidos pela mesma empresa de acordo com Norma Brasileira técnicas 9757 (ABNT, 1987).

3.2.4.4. Fenólicos totais

Os teores totais de fenólicos foram determinados utilizando uma alíquota de 1 mL de caldo de cana-de-açúcar misturado com 0,5 mL de reagente Folin-Ciocalteu (1:10) e após 30 min de reação em repouso foi adicionado 2,5 mL de carbonato de sódio 20%. As soluções foram homogeneizadas e lidas a 725 nm em espectrofotômetro (UV-mini 1240, Shimadzu) com cubeta de quartzo de 1 cm. A curva de calibração foi elaborada com solução de ácido tânico em concentrações de 0,004 a 0,024 mg L⁻¹ (JULKUNEN-TIITTO, 1985).

3.2.4.5. Flavonóides totais

Para a determinação de flavonóides foram misturados 0,5 mL de amostra, 4,3 mL de etanol 70%, 0,1 mL de cloreto de alumínio a 2%, 0,1 mL de acetato de sódio 1 mol L⁻¹. As soluções foram agitadas e permaneceram em repouso à temperatura ambiente (26 ± 1 °C) por 40 minutos. Após o tempo de reação foram aferidas as absorbâncias a 415 nm com o espectrofotômetro UV Mini-1240 (UV-mini 1240, Shimadzu, Kyoto, Japão). A curva padrão foi realizada com solução padrão de rutina em concentrações de 0,005 a 0,05 mg L⁻¹ (MABRY; MARKHAM; THOMAS, 1970).

3.2.4.6. Cor ICUMSA do caldo de cana-de-açúcar

Para a análise do índice de cor ICUMSA (Método GS2/3-9) (ICUMSA, 2011) as amostras foram medidas quanto ao °Brix, em refratômetro de bancada (Bellingham + Stanley, United Kingdom) e diluídas em triplicata a 1,25 °Brix. As amostras então foram filtradas à vácuo com membranas de filtro de nitrato de celulose (tamanho de poro de 0,45 µm) (Sartoti Stedim Biotech, Alemanha). Posteriormente, foi feita a correção do pH para 7,0 ± 0,05, utilizando hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCL). As amostras com pH ajustado foram lidas para °Brix e analisadas em espectrofotômetro a 420 nm com cubeta de quartzo de 1 cm.

As amostras foram analisadas em triplicata, o índice de cor ICUMSA foi expresso utilizando a Equação 12:

$$Cor\ ICUMSA\ (420\ nm) = \left[\frac{ABS \times 1000}{(densidade \times (\frac{Brix}{100}))} \right] \quad (12)$$

Onde:

ABS = absorvância da amostra lida a 420 nm;

Brix = sólidos solúveis totais da amostra diluída;

Densidade é calculada através da Equação 13:

$$Densidade = 1 + \left(\left(Brix_0 \times \frac{200 + Brix_C}{5400} \right) \times \left(\frac{Brix_C}{Brix_0} \right) \right) \quad (13)$$

Onde:

Brix₀ = leitura de sólidos solúveis na amostra original;

Brix_C = leitura de sólidos solúveis na amostra diluída e pH ajustado.

3.2.4.7. Colorimetria Hunter

A cor foi avaliada pela reflectância no espaço de cor CIELab, usando colorímetro Konica Minolta (CR-400, New Jersey-USA), com iluminante padrão C, a partir do método tristimulus conforme a metodologia descrita pelo fabricante. Os valores de cor foram definidos pelos parâmetros L*, °Hue e Croma.

A luminosidade (L*) com valor máximo de 100, apresenta uma perfeita reflexão difusa, enquanto o valor mínimo é zero e constitui o preto. O croma (C*) expressa a saturação ou intensidade da cor, enquanto o ângulo de matiz (h°) indica a cor observável e é definido como iniciando no eixo +a*, em graus, em que 0° é +a* (vermelho), 90° é +b* (amarelo), 180° é -a* (verde), e 270° é -b* (azul) (HUNTERLAB, 1996; GAYA; FERRAZ, 2006).

3.2.5. Contagem de bactérias mesófilas totais

As bactérias mesófilas totais foram analisadas segundo a Técnica de Plaqueamento em Superfície (“spread plate”).

Inicialmente foram feitos testes de diluição em concentrações de 10⁻¹, 10⁻², 10⁻³ e 10⁻⁴, com o intuito de obter a melhor diluição para se trabalhar.

Para o processo de plaqueamento foi vertido 15 mL de meio Plate Cout Agar (PCA) difuso, resfriado e esterilizado. A inoculação foi feita utilizando 100 μ L da amostra diluída a 10^{-4} , em cada placa. As placas foram inoculadas e incubadas em estufa a 35 ± 2 °C por 48 ± 3 h⁻¹.

Todo o material, bem como a sala de preparo foram previamente esterilizados com álcool 70% e luz UV 254 nm.

3.2.6. Contagem de Fungos filamentosos e leveduras

Para contagem de Fungos filamentosos e leveduras também foram feitos testes de diluição em concentrações de 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} e 10^{-4} .

A contagem de fungos filamentosos e leveduras também foi realizada segundo a Técnica de Plaqueamento em Superfície (“spread plate”). O meio utilizado foi o Batata Dextrose Ágar (BDA). O meio foi acidificado com ácido tartárico 10%, com o objetivo de inibir o crescimento bacteriano.

Todo material a ser utilizado e a sala de preparo foram esterilizados como descrito no Item 3.2.5.

3.2.7. Análise estatística

O experimento foi avaliado dividido em 4 ensaios sendo cada um dos 4 fracionados nos tempos 0, 30, 60, 90, 120, 180 min. O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado. As análises foram feitas com 3 repetições, e a diferença entre os tempos dentro de uma mesma amostra foi determinada pelo teste de Tukey com 5% de probabilidade.

3.3. Resultados e discussão

Com o intuito de avaliar se houve redução da cor ICUMSA inicial do caldo de cana-de-açúcar foram realizados 4 ensaios com base nos princípios fotocatalíticos, analisados durante os tempos de 0, 30, 60, 90, 120, 180 min.

Nas alíquotas retiradas durante os 180 min de reação como mostra a Figura 5, foi possível visualizar que houve mudança na tonalidade do caldo de cana-de-açúcar ao longo do tempo reacional.

Figura 5. Aliquotas colhidas nos tempos 0, 30, 60, 90, 120, 180 min dos ensaios: controle, luz UV (254 nm), luz UV + TiO₂, luz UV (254 nm) + TiO₂ + H₂O₂, mostram a cor do caldo durante o tempo de reação dos ensaios.

Para os tratamentos, controle e luz UV + TiO₂ + H₂O₂, após 30 min de reação, foi possível observar um escurecimento gradual do caldo, com modificações em sua cor original para tons esverdeados como mostra a Figura 5. Já nos tratamentos luz UV, e luz UV + TiO₂ após 60 ou 120 min de reação houve mudança na coloração do caldo (Figura 5).

A literatura sugere que a coloração do caldo de cana-de-açúcar geralmente está relacionada com o conteúdo de fenólicos e flavonóides (NGUYEN; ZHANG; DOHERTY, 2011). Isso porque, os compostos fenólicos e flavonóides mais comuns encontrados na cana-de-açúcar são os ácidos fenólicos como os ácidos hidroxicinâmicos e os flavonóides pertencem à classe da flavona, tais como derivados de naringenina, apigenina, tricina e luteolina, que são compostos coloridos, e representam uma grande parcela da cor do caldo de cana-de-açúcar (ALVEZ, et al., 2016).

Além disso, para DUARTE-ALMEIDA et al., (2006), 1 L de caldo de cana-de-açúcar contém cerca de 160 mg de fenólicos totais, um alto percentual quando comparado a outras bebidas de origem vegetal, como, bebidas à base de soja, que apresentam valor médio de 32 mg L⁻¹ de isoflavonas.

Contudo, a intensificação na cor do caldo de cana-de-açúcar pode estar ligada ao escurecimento enzimático do caldo que ocorre pela oxidação dos compostos fenólicos (DAVIS, 2001).

Younis, Hasaneen e Abdel-Aziz (2010), também destacam que a radiação de Luz UV pode influenciar na mudança de coloração, pois, ela pode causar a modificação e intensificação dos compostos fenólicos e flavonóides, uma vez que, os flavonóides têm a função de fazer a fotoproteção contra a radiação UV em plantas.

Assim, é possível sugerir que a mudança visual da tonalidade do caldo possa estar relacionada a fatores intrínsecos da planta como fenólicos, flavonóides e clorofilas, sendo possível sugerir também que a radiação UV e os processos enzimáticos tenham influenciado no escurecimento do caldo.

Neste sentido, foi realizado uma análise colorimétrica como é possível visualizar na Tabela 2, para verificar analiticamente a influência dos parâmetros de cada ensaio na mudança da tonalidade e no escurecimento do caldo, durante o tempo de reação.

Tabela 2. Valores da colorimetria CIELab (L, °Hue e croma) do caldo de cana-de-açúcar do ensaio controle, ensaio com incidência de luz UV 254 nm e ensaios fotocatalíticos praticados a partir de parâmetros como incidência de luz UV 254 nm + TiO₂ (g L⁻¹), incidência de luz UV 254 nm + TiO₂ (g L⁻¹) + H₂O₂ (mg L⁻¹) realizados durante 180 min.

	Controle			LUZ UV 254 nm			LUZ UV 254 nm + TiO ₂ (g L ⁻¹)			LUZ UV 254 nm + TiO ₂ (g L ⁻¹) + H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)		
	L	Croma	°Hue	L	Croma	°Hue	L	Croma	°Hue	L	Croma	°Hue
0	27,77 ^a	5,42 ^a	90,95 ^f	27,67 ^a	4,99 ^a	88,65 ^e	44,23 ^d	12,61 ^a	88,13 ^f	39,71 ^a	12,61 ^a	88,13 ^f
30	27,53 ^b	4,74 ^c	93,84 ^d	27,09 ^b	4,81 ^b	88,58 ^f	44,87 ^a	12,3 ^b	90,25 ^e	37,06 ^f	12,3 ^b	90,25 ^e
60	26,22 ^e	4,21 ^d	91,07 ^e	26,57 ^d	4,61 ^c	89,91 ^d	44,36 ^b	12,03 ^c	91,22 ^d	38,15 ^c	12,03 ^c	91,22 ^d
90	25,95 ^f	4,76 ^b	96,59 ^c	26,63 ^c	4,16 ^d	91,28 ^c	44,35 ^c	11,75 ^d	92,14 ^c	38,32 ^b	11,75 ^d	92,14 ^c
120	26,43 ^d	3,96 ^e	96,69 ^b	26,05 ^f	4,05 ^e	95,42 ^b	42,84 ^f	11,14 ^e	92,99 ^b	37,61 ^e	11,14 ^e	92,99 ^b
180	26,54 ^c	3,82 ^f	102,07 ^a	26,27 ^e	3,8 ^f	96,95 ^a	43,12 ^e	10,99 ^f	95,25 ^a	37,86 ^d	10,99 ^f	95,25 ^a

Nota: Médias seguidas da mesma letra em L*, Croma ou °Hue durante o tempo de coleta dentro do mesmo tratamento não diferem estatisticamente entre si (Teste de Tukey, 5%).

Com a análise colorimétrica (Tabela 2) foi possível observar que todos os ensaios apresentaram diferenças estatísticas nos parâmetros L*, Croma e °Hue durante o tempo reacional de 180 min. Isso indica que, nos 4 ensaios testados houve a mudança de coloração da amostra durante o tempo de reação, porém, esta mudança ocorreu em intensidades diferentes em cada um dos ensaios.

Os gráficos colorimétricos da Figura 6 foram elaborados para melhor visualizar a mudança nos parâmetros L*, Croma e °Hue que ocorreu em cada um dos 4 ensaios.

Nota: o círculo e seta amarela representam o tempo 0 min e o círculo e a seta verde representam o tempo 180 min.

Figura 6. Gráficos colorimétricos de Hunter (L^* , $^\circ$ Hue e croma) pertinentes a evolução da coloração do caldo de cana-de-açúcar do ensaio controle, ensaio com incidência de luz UV 254 nm e ensaios fotocatalíticos praticados a partir de parâmetros como incidência de luz UV 254 nm + TiO_2 (g L^{-1}), incidência de luz UV 254 nm + TiO_2 (g L^{-1}) + H_2O_2 (mg L^{-1}) realizados durante 180 min.

Na amostra controle a 180 min é possível observar que o ângulo $^\circ$ Hue ultrapassa o 100° de tonalidade e a cromaticidade está mais próximo a zero, empregando a amostra uma tonalidade mais próxima ao verde e uma cor menos viva quando relacionada ao ponto 0 min (Figura 6).

Para os ensaios praticados sobre radiação UV: (luz UV 254 nm, luz UV 254 nm + TiO_2 (g L^{-1}) e luz UV 254 nm + TiO_2 (g L^{-1}) + H_2O_2 (mg L^{-1})) a mudança de tonalidade ocorreu de maneira mais sutil quando comparada ao ensaio controle, com destaque para maior cromaticidade (pureza da cor) nos ensaios com luz UV 254 nm + TiO_2 (g L^{-1}) e luz UV 254 nm + TiO_2 (g L^{-1}) + H_2O_2 (mg L^{-1}) desde o início da reação, como é possível observar na Figura 6.

Com base na literatura a coloração verde do caldo pode estar ligada a quantidade de clorofila presente no meio.

Segundo Rein (2007) a coloração do caldo de cana-de-açúcar varia conforme a maturação e variedade da cana, isso significa que dependendo da variedade e idade da cana pode-se encontrar maiores percentuais de clorofila e menor índice de acidez, implicando em um caldo com tonalidade mais verde.

A coloração amarelada do caldo de cana está ligada à degradação da clorofila, onde, o meio ácido faz com que a tonalidade verde se torne amarela, pois, a interação da clorofila com ácido resulta na perda do magnésio das clorofilas, sendo substituído por um próton fornecido pelos ácidos (IADEROZA E DRAETTA, 1991).

Assim, é possível apontar com base na literatura e nos dados colorimétricos, que os ensaios com radiação UV, TiO_2 e H_2O_2 tiveram maior controle sobre a mudança na tonalidade de amarelo para verde, durante o tempo reacional de 180 min. Sugere-se também que a mudança visual do caldo está relacionada aos fatores intrínsecos da própria planta como o alto índice de clorofila, conteúdo de fenólicos e flavonóides e as reações enzimáticas que acontecem no caldo.

Para complementar a interpretação dos resultados análises de fenólicos, flavonóides, turbidez e cor ICUMSA foram realizadas para verificar a mudança da coloração seguindo os parâmetros utilizados por usinas de açúcar.

A partir da diferença de concentração final/inicial foi elaborado a Tabela 3 para comparar a diferença estatística a 5 % de probabilidade sobre o teste de Tukey, ao final do tempo reacional dos quatro ensaios relacionados.

Tabela 3. Comparação dos ensaios: ensaio controle, ensaio com incidência de luz UV 254 nm e ensaios fotocatalíticos praticados a partir de parâmetros como incidência de luz UV 254 nm + TiO_2 (g L^{-1}), incidência de luz UV 254 nm + TiO_2 (g L^{-1}) + H_2O_2 (mg L^{-1}) ao final dos 180 min.

	Tempo	Turbidez/ Turbidez ₀	Cor/Cor ₀ ICUMSA	Flavonóides C/C ₀	Fenólicos C/C ₀
Controle	180	0.84 ^{ab}	1.22 ^a	0.77 ^b	0.82 ^b
Luz UV (254 nm)	180	0.84 ^a	1.12 ^a	0.94 ^{ab}	0.83 ^{ab}
Luz UV (254 nm) + TiO_2 (0,2 g L⁻¹)	180	0.85 ^a	1.07 ^a	1.07 ^a	0.89 ^a
Luz UV (254 nm) + TiO_2 (0,1 g L⁻¹) + H_2O_2 (1000 mg L⁻¹)	180	0.8 ^b	2.08 ^a	1.04 ^{ab}	0.81 ^{ab}

Como é possível visualizar na Tabela 3 os parâmetros, turbidez flavonóide e fenólicos apresentaram diferença estatística ao nível de 5% quando comparado os quatro ensaios. Já o

parâmetro, cor ICUMSA não apresentou diferença ao nível de 5% de probabilidade sobre o teste de Tukey.

Desse modo, é possível apontar com a Tabela 3 que os ensaios influenciaram de forma distinta na mudança do conteúdo de fenólicos e flavonóides, no entanto, apesar da mudança no conteúdo de fenólicos e flavonóides, não houve diferença significativa na cor dos quatro ensaios quando relacionados.

A Tabela 4 foi gerada com o intuito de verificar possíveis mudanças durante o tempo reacional dentro de cada ensaios. Para isso, os parâmetros fenólicos, flavonóides, turbidez e cor ICUMSA foram analisados do tempo 0 a 180 min sobre o teste de tukey a 5% de probabilidade.

Tabela 4. Parâmetros físico-químicos do caldo de cana-de-açúcar do ensaio controle, ensaio com incidência de luz UV 254 nm e ensaios fotocatalíticos praticados a partir de parâmetros como incidência de luz UV 254 nm + TiO₂ (g L⁻¹), incidência de luz UV 254 nm + TiO₂ (g L⁻¹) + H₂O₂ (mg L⁻¹) realizados durante 180 min.

	Tempo	Turbidez (NTU)	Cor ICUMSA (UI)	Flavonóides (mg L ⁻¹)	Fenólicos (mg L ⁻¹)
Controle	0	1000 ^a ± 6,0	5476 ^a ± 240	1,1 ^a ± 0,0	8,7 ^a ± 0,2
	30	1146 ^a ± 1,7	8599 ^a ± 768	1,0 ^a ± 0,0	8,0 ^a ± 0,0
	60	1114 ^a ± 9,0	8214 ^a ± 480	0,8 ^a ± 0,0	7,8 ^a ± 0,2
	90	1089 ^a ± 1,5	6404 ^a ± 569	0,9 ^a ± 0,0	10,0 ^a ± 0,1
	120	1062 ^a ± 6,0	6472 ^a ± 157	1,0 ^a ± 0,0	10,0 ^a ± 0,1
	180	1000 ^a ± 0,0	6675 ^a ± 240	0,8 ^a ± 0,0	7,1 ^a ± 0,1
Luz UV (254 nm)	0	1201 ^a ± 1,7	5983 ^a ± 239	0,8 ^a ± 0,0	10,6 ^a ± 0,0
	30	1181 ^a ± 3,4	5594 ^a ± 141	0,8 ^a ± 0,0	9,9 ^a ± 0,0
	60	1141 ^a ± 2,0	4547 ^a ± 580	0,8 ^a ± 0,0	10,5 ^a ± 0,1
	90	1104 ^a ± 6,7	6460 ^a ± 338	0,8 ^a ± 0,0	9,9 ^a ± 0,0
	120	1076 ^a ± 7,6	6683 ^a ± 515	0,8 ^a ± 0,0	10,0 ^a ± 0,0
	180	1014 ^a ± 11,8	6703 ^a ± 346	0,7 ^a ± 0,0	8,8 ^a ± 0,1
Luz UV (254 nm) +TiO₂ (0,2 g L⁻¹)	0	645 ^a ± 12,5	6084 ^a ± 136	1,4 ^a ± 0,0	9,4 ^a ± 0,0
	30	600 ^a ± 5,8	7965 ^a ± 432	1,4 ^a ± 0,0	10,7 ^a ± 0,0
	60	591 ^a ± 3,4	7060 ^a ± 288	1,4 ^a ± 0,0	9,5 ^a ± 0,0
	90	576 ^a ± 6,5	8327 ^a ± 144	1,4 ^a ± 0,0	9,5 ^a ± 0,0
	120	565 ^a ± 17,3	8486 ^a ± 768	1,4 ^a ± 0,0	9,5 ^a ± 0,0
	180	545 ^a ± 23,2	6517 ^a ± 647	1,5 ^a ± 0,0	8,4 ^a ± 0,0
Luz UV (254 nm) + TiO₂ (0,1 g L⁻¹) + H₂O₂ (1000 mg L⁻¹)	0	760 ^a ± 13,4	5951 ^a ± 192	1,1 ^a ± 0,0	8,2 ^a ± 0,0
	30	616 ^b ± 10,7	7981 ^a ± 432	1,2 ^a ± 0,0	8,0 ^a ± 0,0
	60	577 ^c ± 4,0	11246 ^a ± 624	1,2 ^a ± 0,0	6,6 ^a ± 0,0
	90	581 ^{bc} ± 5,3	11948 ^a ± 672	1,2 ^a ± 0,0	8,3 ^a ± 0,0
	120	597 ^{bc} ± 12,7	12332 ^a ± 656	1,1 ^a ± 0,0	6,9 ^a ± 0,0
	180	609 ^{bc} ± 25,1	12355 ^a ± 384	1,1 ^a ± 0,0	6,6 ^a ± 0,0

Nota: Os valores foram expressos com a média ± desvio padrão de triplicatas. Letras iguais na mesma coluna para cada ensaio representa não haver diferença significativa $p > 0,05$.

Ao analisar os parâmetros físico-químicos (Tabela 4) observa-se que os valores de fenólicos e flavonóides totais, sobre o teste de Tukey a 5% não apresentaram variação estatística ao longo de 180 min de reação para nenhum dos quatro ensaios testados.

Entretanto, ao analisar a literatura foi possível observar resultados distintos, como de Yáñez e colaboradores (2015) que ao estudarem a foto-oxidação de ácidos fenólicos, observaram a degradação de 90% do ácido cafeico, dentro de 15 minutos de reação no sistema praticado com luz solar e TiO_2 .

Ahamd e colaboradores (2020), ao analisarem a degradação fotocatalítica do composto 2-clorofenol, também encontraram o percentual de 92% de degradação do composto quando utilizaram o sistema Luz UV, TiO_2 e H_2O_2 .

Para os resultados de cor ICUMSA também não foi possível observar alteração significativa a 5% de probabilidade sobre o teste de Tukey durante os 180 min de reação em cada ensaio.

No entanto, de forma distinta aos resultados obtidos, Dias e colaboradores (2018), em estudos sobre a degradação de moléculas corantes afirmam que o corante remazol preto B na concentração de 25 ppm em água foi 90% degradado com a utilização de 100 mg L^{-1} de TiO_2 e 2% de H_2O_2 sob ativação de luz.

A turbidez com exceção do ensaio Luz UV + TiO_2 + H_2O_2 , também não apresentou diferença significativa durante o período reacional e manteve-se com alto índice de NTU do começo ao fim da reação.

Assim, ao comparar os resultados de redução de cor, fenólicos e flavonóides do caldo com a degradação de corantes e fenólicos encontrada na literatura, é possível indicar que, por se tratar de uma matriz complexa que apresenta altos índices de turbidez, diferente da degradação dos fenólicos e corantes que aconteceram em substratos translúcidos, a foto-oxidação do caldo de cana-de-açúcar *in natura* não foi efetiva, devido ao efeito Tyndall que ocorreu, pela alta turbidez do meio.

O efeito Tyndall é o efeito da dispersão de luz por partículas coloidais que estão presentes em uma solução (CHEMISTRY LIBRETEXTS, 2020).

Por isso, por ser uma metodologia que utiliza incidência de luz, para que a fotocatalise aconteça é necessário realizar a diminuição da turbidez inicial do caldo a ser tratado.

No presente estudo foi utilizado uma lâmpada UV de 254 nm, conhecendo o potencial da lâmpada na diminuição de microrganismos foi realizado o plaqueamento dos quatro ensaios para verificar a presença e/ou ausência de bactérias no caldo de cana-de-açúcar ao longo da reação (Figura 7).

Figura 7. Relação entre o tempo de 180 min com a quantificação de bactérias mesófilas totais, expressa em UFC mL do ensaio controle, do ensaio com incidência de luz UV 254 nm e dos ensaios fotocatalíticos praticados a partir de parâmetros como incidência de luz UV 254 nm + TiO₂ (g L⁻¹), incidência de luz UV 254 nm + TiO₂ (g L⁻¹) + H₂O₂ (mg L⁻¹) realizados durante 180 min. Nota: Médias seguidas da mesma letra em cada tempo de coleta dentro do mesmo tratamento não diferem estatisticamente entre si (Teste de Tukey, 5%).

Para bactérias mesófilas totais os ensaios praticados com incidência de luz UV 254 nm, incidência de luz UV 254 nm + TiO₂ (g L⁻¹) e incidência de luz UV 254 nm + TiO₂ (g L⁻¹) + H₂O₂ (mg L⁻¹) diferiram estatisticamente a 5% de probabilidade para teste de Tukey e reduziram as bactérias ao longo do período reacional de 180 min como é possível ver na Figura 7.

Em estudos Acevedo, Sgroppo e Dellacassa (2018), observaram a diminuição de microrganismos mesófilos com incidência de luz UV, no estudo os autores ressaltam que a distância da lâmpada e a turbidez do meio está relacionada ao percentual de redução de microrganismos no suco, devido à facilidade de penetração da luz UV.

Com isso, é possível afirmar que no presente estudo o ensaio praticado com radiação UV 254 nm + TiO₂ (34% de redução) apresentou menor redução de bactérias do que o ensaio praticado

apenas com radiação UV 254 nm (79% de redução), devido ao aumento da turbidez, causado pela adição de TiO_2 .

O segundo melhor percentual de redução 68% ocorreu no ensaio praticado com UV 254 nm + TiO_2 + H_2O_2 , podendo estar relacionado a adição do oxidante peróxido de hidrogênio desde o começo do tratamento.

Lepaus e colaboradores (2020), observaram que morangos, pepinos e folhas de rúculas quando higienizados com peróxido de hidrogênio a 3% tiveram redução significativa na contagem de microrganismos aeróbios mesófilos.

Ao final do tempo reacional de 180 min o ensaio controle não apresentou queda do índice inicial de bactérias, uma vez que, se tratava do ensaio denominado como controle realizado sem nenhum tipo de tratamento.

Nenhum dos quatro ensaios estudados agiu como bactericida, em sua grande maioria, os tratamentos obtiveram comportamento bacteriostático.

Segundo Sacramento (2012), para se caracterizar como bactericida deve-se ter a morte direta de 99% das colônias presentes no meio, já o mecanismo de funcionamento dos bacteriostáticos não provocam a morte direta das bactérias, mas interferem de maneira negativa no metabolismo bacteriano, interrompendo ou até mesmo inibindo o seu crescimento e multiplicação.

A tabela ANOVA foi gerada com o intuito de relatar a significância na redução de bactérias em cada um dos quatro ensaios realizados (Tabela 5).

Tabela 5. ANOVA a 5% dos resultados de bactérias mesófilas totais perante o tempo expresso em UFC para o ensaio controle, o ensaio com incidência de luz UV 254 nm e os ensaios fotocatalíticos praticados a partir de parâmetros como incidência de luz UV 254 nm + TiO_2 (g L^{-1}), incidência de luz UV 254 nm + TiO_2 (g L^{-1}) + H_2O_2 (mg L^{-1}).

Controle

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F tabelado
Entre grupos	62.44444	5	12.48889	0.253439	0.929975	3.105875
Dentro dos grupos	591.3333	12	49.27778			
Total	653.7778	17				

*5% não foi significativo

Luz UV (254 nm)

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F tabelado
Entre grupos	7260.278	5	1452.056	58.08222	5.43E-08	3.105875
Dentro dos grupos	300	12	25			
Total	7560.278	17				

*5% foi significativo

Luz UV (254 nm) + TiO_2 (g L^{-1})

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F tabelado
Entre grupos	72.22444	5	14.44489	9.028056	0.000934	3.105875
Dentro dos grupos	19.2	12	1.6			
Total	91.42444	17				

*5% foi significativo

Luz UV (254 nm) + TiO_2 (g L^{-1}) + H_2O_2 (mg L^{-1})

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F tabelado
Entre grupos	8.825	5	1.765	22.0625	1.15E-05	3.105875
Dentro dos grupos	0.96	12	0.08			
Total	9.785	17				

*5% foi significativo

Estatisticamente, a alteração dos índices de bactérias mesófilas totais dentro do tempo reacional (Tabela 5) dos ensaios praticados com incidência de luz, incidência de luz UV + TiO_2 e incidência de luz UV + TiO_2 + H_2O_2 , foram significativas a 5% de probabilidade, pois, o F calculado ao nível de 5% de probabilidade foi maior que o F tabelado nos três ensaios.

O ensaio controle não apresentou mudança significativa a 5% de probabilidade, pois, o F calculado não foi maior que o F tabelado como é possível observar na Tabela 5.

A contagem de fungos filamentosos e leveduras foi realizada para verificar a presença e/ou ausência dos microrganismos no caldo de cana-de-açúcar ao longo do tempo reacional.

Foram gerados 4 gráficos para acompanhar o resultado de cada ensaio como é possível observar na Figura 8.

Figura 8. Relação entre o tempo de 180 min com a quantificação de fungos filamentosos e leveduras totais, expresso em UFC mL para o ensaio controle, o ensaio com incidência de luz UV 254 nm e os ensaios fotocatalíticos praticados a partir de parâmetros como incidência de luz UV 254 nm + TiO₂ (g L⁻¹), incidência de luz UV 254 nm + TiO₂ (g L⁻¹) + H₂O₂ (mg L⁻¹) realizados durante 180 min. Nota: médias seguidas da mesma letra em cada tempo de coleta dentro do mesmo tratamento não diferem estatisticamente entre si (Teste de Tukey, 5%).

A redução de fungos filamentosos e leveduras ao longo de 180 min de reação aconteceu de maneira mais eficiente nos ensaios fotocatalíticos praticados com incidência de luz UV 254 nm + TiO₂ (g L⁻¹) e com incidência de luz UV 254 nm + TiO₂ (g L⁻¹) + H₂O₂ (mg L⁻¹), ocorrendo queda de 42% e 48% da contagem inicial dos microrganismos, respectivamente (Figura 8).

Aguas (2017), ao estudar a desinfecção fotocatalítica solar de fungos patogênicos agrícolas presentes em efluentes urbanos, encontrou resultado significativo na desinfecção quando praticou o tratamento com 100 mg L⁻¹ de TiO₂ e 50 mg L⁻¹ de H₂O₂. Segundo o autor, dosagens inferiores

não foram significativas, e a diminuição dos fungos patogênicos está diretamente relacionada a adição de H_2O_2 , pois, no estudo ele verificou que a radiação solar com TiO_2 não foi tão significativa para redução dos microrganismos.

Com isso, é possível indicar que a redução dos fungos filamentosos e leveduras do presente estudo foi eficiente devido à dosagem de TiO_2 de 100 mg L^{-1} e H_2O_2 de 1000 mg L^{-1} utilizada, assim como, também é possível apontar que a adição de H_2O_2 fez diferença na redução de fungos filamentosos e leveduras.

O ensaio com incidência de luz UV 254 nm apresentou queda de 22% nos valores iniciais da contagem de fungos filamentosos e leveduras. Assim, é possível apontar que a menor redução dos microrganismos no ensaio pode estar relacionada a falta de um catalisador e a dispersão de luz devido à turbidez do caldo.

O ensaio controle apresentou elevado ganho na contagem de bolores e leveduras principalmente após 90 min de reação (Figura 8). O fato já era esperado uma vez que, não foi realizado nem um tipo de tratamento no ensaio controle.

Para Naves e colaboradores (2010), o caldo de cana é um excelente meio de cultura para proliferação de microrganismos.

A presença massiva de microrganismos tem origem no campo, estes adentram nos colmos através dos danos provocados pelas operações de corte/carregamento/transporte. Esta microbiota incorpora-se nos colmos e é extraída com o caldo bruto no momento da moagem (MUTTON, 2003).

Martins (2009) explica que quando exposto a longos períodos em temperatura ambiente o caldo começa a ser fermentado devido à proliferação de leveduras selvagens.

No teste de Tukey a 5% de probabilidade (Figura 8) o ensaio com incidência de luz UV 254 nm não apresentou diferença estatística.

Os ensaios, controle, incidência de luz UV 254 nm + TiO_2 (g L^{-1}) e incidência de luz UV 254 nm + TiO_2 (g L^{-1}) + H_2O_2 (mg L^{-1}) no teste de Tukey, diferiram estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade durante o período reacional de 180 min.

A tabela ANOVA foi gerada com o intuito de relatar a significância na redução de fungos filamentosos e leveduras em cada um dos quatro ensaios realizados (Tabela 6).

Tabela 6. ANOVA a 5% dos resultados de fungos filamentosos e leveduras totais perante o tempo expresso em UFC para o ensaio controle, o ensaio com incidência de luz UV 254 nm e os ensaios fotocatalíticos praticados a partir de parâmetros como incidência de luz UV 254 nm + TiO₂ (g L⁻¹), incidência de luz UV 254 nm + TiO₂ (g L⁻¹) + H₂O₂ (mg L⁻¹).

Controle						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F tabelado
Entre grupos	3219.111	5	643.8222	11.64704	0.000288	3.105875
Dentro dos grupos	663.3333	12	55.27778			
Total	3882.444	17				
*5% foi significativo						
Luz UV (254 nm)						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F tabelado
Entre grupos	20.94444	5	4.188889	0.685455	0.643541	3.105875
Dentro dos grupos	73.33333	12	6.111111			
Total	94.27778	17				
*5% Não foi significativo						
Luz UV (254 nm) + TiO₂ (g L⁻¹)						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	30.2916666	5	6.05833333	7.104234528	0.00263846	3.10587523
Dentro dos grupos	10.2333333	12	0.85277777			
Total	40.525	17				
*5% foi significativo						
Luz UV (254 nm) + TiO₂ (g L⁻¹) + H₂O₂ (mg L⁻¹)						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F tabelado
Entre grupos	1.882778	5	0.376556	10.42769	0.000484	3.105875
Dentro dos grupos	0.433333	12	0.036111			
Total	2.316111	17				
*5% foi significativo						

Os ensaios, controle, incidência de luz UV + TiO₂ e incidência de luz UV + TiO₂ + H₂O₂ apresentaram mudança significativa durante o tempo de reação para fungos filamentosos e leveduras totais (Tabela 6), pois, o F calculado ao nível de 5% de probabilidade foi maior que o F tabelado.

O ensaio realizado apenas com incidência de luz UV 254 nm não foi significativo a 5% de probabilidade, pois, o F calculado não foi maior que o F tabelado como é possível observar na Tabela 6.

3.4. Considerações Finais

Os tratamentos foram realizados baseado nos princípios fotocatalíticos sendo em alguns casos, utilizado o conceito total de fotocatalise, radiação + catalisador (sólido e/ou líquido) e em outro caso apenas radiação.

Em um dos casos estudado, a partir de indicativos da literatura, foi utilizado catalisador na forma sólida e líquida em conjunto, na busca de aumentar o potencial de degradação do mecanismo.

O caldo de cana-de-açúcar foi utilizado *in natura* para verificar o comportamento do sistema fotocatalítico em meios com alta turbidez uma vez que, na literatura a maioria dos trabalhos são realizados em substratos translúcidos.

A eficiência do sistema foi avaliada com foco na produção de açúcar, mas devido ao seu potencial redutor de microrganismos a metodologia poderia ser utilizada como um pré tratamento do caldo antes da fermentação alcoólica.

O sistema fotocatalítico é de fácil manipulação e uma vez instalado pode funcionar durante alguns ciclos de produção de açúcar e álcool conforme a vida útil da lâmpada que é cerca de 8.000 hr.

3.5. Conclusão

Através das análises, foi possível concluir que a redução de cor ICUMSA não ocorreu em nenhum dos ensaios, pois, não houve boa interação entre os parâmetros (luz UV, TiO_2 e H_2O_2) e o caldo de cana-de-açúcar *in natura* devido à alta turbidez do caldo.

A fotocatalise praticada a partir de parâmetros como luz UV 254 nm, oxidante H_2O_2 e o catalisador TiO_2 foi eficiente para reduzir os índices iniciais de microrganismos presentes.

Assim, conclui-se que a fotocatalise contribui para diminuição dos microrganismos presentes no caldo de cana-de-açúcar, possibilitando a produção de um alimento com menor percentual de microrganismos.

Referências

- ABDENNOURI, B.; BAÂLALA, M.; GALADI, A.; MAKHFOUK, M. E.; BENSITEL, M.; NOHAIR, K.; SADIQ, M.; BOUSSAOU, A.; BARKA, N. Photocatalytic degradation of pesticides by titanium dioxide and titanium pillared purified clays. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, n. 1, p. 313-318, 2016.
- AGUAS, Y.; HINCAPIEB, M.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; POLO-LÓPEZ, M. I. Solar photocatalytic disinfection of agricultural pathogenic fungi (*Curvularia* sp.) in real urban wastewater. *Science of the Total Environment*, p. 1213–1224, 2017.
- AHAMD, M. Z.; EHTISHAM-UL-HAQUE, S.; NISAR, N.; QURESHI, K.; GHAFAR, A.; ABBAS, M.; NISAR, J.; IQBAL, M. Detoxification of photo-catalytically treated 2-chlorophenol: optimization through response surface methodology. *Water Science & Technology*, n. 76, v. 2, p. 323-336, 2017.
- ALVES, V. G.; SOUZA, A. G.; CHIAVELLI, L. U. R.; RUIZ, A. L. T. G.; CARVALHO, J. E.; POMINI, A. M.; SILVA, C. C. Phenolic compounds and anticancer activity of commercial sugarcane cultivated in Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, p. 1-8, 2016.
- ANWER, H.; MAHMOOD, A.; LEE, J.; KIM, K.; PARK, J.; YIP, A. C. K. Photocatalysts for degradation of dyes in industrial effluents: Opportunities and challenges. **Nano Research**, v. 12, p. 955–972, 2019.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **ABNT**. **NBR 9757: açúcar: determinação de turbidez**. Rio de Janeiro, 5 p., 1987.
- BARROS N. B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos-pesquisas e desenvolvimento na ciência e na indústria, Campinas: **Editora da UNICAMP**, 401p., 2001.
- BIRMPA, A.; VANTARAKIS, A.; PAPARODOPOULOS, S.; WHYTE, P.; LYN, J. Efficacy of Three Light Technologies for Reducing Microbial Populations in Liquid Suspensions. **Biomed Research International**, 9 p., 2014.
- CENTRO DE TECNOLOGIA CANAVIEIRA, Determinação de cinzas em açúcar. **CTC-LA-MT1-006 V.06**, Piracicaba, v. 1, p. 2/13, 2011.
- CERVANTES, T. M. N.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos, **Química Nova**, v.32 n.9, 2009.
- CHEMISTRY LIBRETEXTS. Tyndall Effect. Acesso em 19 de nov. de 2020. Disponível em <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Physical_Properties_of_Matter/Solutions_and_Mixtures/Colloid/Tyndall_Effect](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Physical_Properties_of_Matter/Solutions_and_Mixtures/Colloid/Tyndall_Effect)>.

- DAVID, C.; ARIVAZHAGANA, M.; IBRAHIMB, M. Spent wash decolourization using nano- Al_2O_3 /kaolin photocatalyst: Taguchi and ANN approach. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 19, n. 5, p. 537-548, 2015.
- DIAS, F. F.; SILVA, P. B. V.; SANTOS¹, A. F. M. S.; ANDRADE, J. G. P.; ALBUQUERQUE, I. L. T. Tratamento de efluente têxtil através de processo oxidativo avançado ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$). *Revista GEAMA*, v. 4, n. 3 p. 4-9, 2018.
- DIXIT, A.; MUNGRAY, A. K.; CHAKRABORTY, M. Photochemical oxidation of phenol and chlorophenol by $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ process: a kinetic study. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 1, N. 3, p. 247–250, 2010.
- DUARTE-ALMEIDA, J. M.; NOVOA, A. V.; LINARES, A. F.; LAJOLO, F. M.; GENOVES, M. I. Antioxidant Activity of Phenolics Compounds from Sugar Cane (*Saccharum officinarum*L.) Juice. **Plant Foods for Human Nutrition**, n.61, v.4, p. 187-192, 2006.
- FREIRE, R.S; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T; DURÁN, N.; Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, 504p., 2000.
- FUNAI, D. H.; DIDIER, F.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S.; MARCO, P.; MACHULEK JUNIOR, A. Photo-fenton treatment of valproate under uvc, uva and simulated solar radiation. **Journal of Hazardous Materials**, v.5, n.323, p.537-549, 2017.
- HASSAN, M.; ZHAO, Y.; XIE, B. Employing TiO_2 photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development, **Chemical Engineering Journal**, n. 285, p.264-275, 2016.
- HERRMANN, J.; GUILLARD, C. Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used waters. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC – Chemistry*. v. 3, Issue 6, p.417-422, 2000.
- HUNTERLAB. **CIE $L^*a^*b^*$ color scale: applications note**, v.8, n.7, 1996. Acesso em 5 de jun. de 2019. Disponível em internet: <http://www.hunterlab.com/color_theory.php>.
- IADEROZA, M.; DRAETTA, I.S. **Enzimas e Pigmentos– influências e alterações durante o processamento**. In: SOLER, M. P. Industrialização de frutas. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, (Manual Técnico, 8), 2ed., cap 2, p.17-31, 1991.
- ICUMSA METHODS BOOK. Method G.S. 2/3-9. **The determination of sugar solution colour at 7.0**. In: International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis, 2011.
- JAIN, A.; MATHUR, P. Estimation of Sulphite Levels in Food Products Available in Delhi, India. **Journal of Nutrition & Food Sciences**, v.6, n.2, p.1-12, 2016.

- JIANG, B.; XIN, S.; HE, H.; LIU, X.; GAO, L.; TANG, Y.; BI, X. Evaluation of the photooxidation efficiency of As(III) applying the UVC/oxalate technique. **Chemosphere** n. 182, p.356-363, 2017.
- JULKUNEN-TIITTO, R. Phenolic Constituents in the Leaves of Northern Willows: Methods for the Analysis of Certain Phenolics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 33, n. 2, p. 213–217, 1985.
- KOWALSKI, W. UV **Surface Disinfection**. In: Ultraviolet Germicidal Irradiation Handbook. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 233-254, 2009.
- KUMAR, A., PANDEY, G. A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials. **Material Science & Engineering International Journal**, v 1 Issue 3, p.106-114, 2017.
- KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; DURÁN, S. G. MORAES N. NOVAS TENDÊNCIAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p.78-82, 2002.
- LEPAUS, L. M., ROCHA, J. S., BRILHANTE, J. F. **Journal of Food Science and Technology**, Campinas, v. 40 (Suppl. 1), p. 242-249, 2020.
- LOPES, B. C. **Efeitos da fotólise e fotocatalise heterogênea sobre a dinâmica de fármacos presentes em esgoto sanitário tratado biologicamente**. 2014. 94f. Dissertação (Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2014.
- MABRY, T. J.; MARKHAM, K. R.; THOMAS, M. B. Reagents and Procedures for the Ultraviolet Spectral Analysis of Flavonoids. In: The Systematic Identification of Flavonoids. Berlin, **Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg**, p.35–40, 1970.
- MARTINS, M. S. **Leveduras de cerveja e cana-de açúcar (saccharomyces cerevisiae), autolisada e íntegra, na dieta de cães**. 2009. 93f. Dissertação (Mestre em zootecnia) - Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Jaboticabal, 2009.
- MESTRE, A. S.; CARVALHO, A. P. Photocatalytic Degradation of Pharmaceuticals Carbamazepine, Diclofenac, and Sulfamethoxazole by Semiconductor and Carbon Materials: A Review. **Molecules**, v. 24, n. 20, p. 2-40, 2019.
- MINISTERIO DA AGRICULTURA E PECUARIA. **Balança comercial do agronegócio – dezembro/2019**. Acesso em 12 de Mai. de 2020. Disponível em internet: <somam-us-96-8-bilhoes-em-2019/copy_of_NotaaimpresaDezembro20191.pdf>.
- MORILLA, C. H. G.; ALVES, L. R. A.; AGUIAR, C. L. Processo de clarificação de caldo de cana-de-açúcar por sulfitação. *A Economia em Revista*, v. 24, n. 1, p. 1–10, 2015.

- MUTTON, M. J. R. **Reflexos da qualidade da matéria-prima sobre a fermentação etanólica. Workshop sobre: “Produção de etanol: qualidade de matéria-prima”**. Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, SP, Brasil, 2003.
- NAVES, R. F.; FERNANDES, F. S.; PINTO, O. G.; NAVES, P. L. F. **Contaminação microbiana nas etapas de processamento e sua influência no rendimento fermentativo em usina alcooleira**. Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer, Goiânia, v. 6, n. 11, p. 1-16, 2010.
- NGUYEN, D. M. T.; ZHANG, Z.; DOHERTY, W. O. S. Degradation of hydroxycinnamic acid mixtures in aqueous sucrose solutions by the fenton process. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, n. 5, p. 1582–1592, 2015.
- PETSAS, A. S.; VAGI, M. C. Photocatalytic Degradation of Selected Organophosphorus Pesticides Using Titanium Dioxide and UV Light. **Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment**, cap. 13, 21p. 2017.
- REDDY, P. V. L.; KAVITHA, B.; POLICE, A. K. R.; KIM, K. TiO₂-based photocatalytic disinfection of microbes in aqueous media: A review. **Environmental Research**, v.154, p. 296-303, 2017.
- REIN, P. W. cane sugar engineering. Berlin: **Baartens**, 768 p., 2007.
- SACRAMENTO, A. A. **Atividade bactericida e bacteriostática de schinus terebinthifolius contra burkholderia cenocepacia** - Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, UEZO, Rio de Janeiro, 43 p., 2012.
- SALA, S.; ANTON, A.; MCLAREN, S. J.; NOTARNICOLA, B.; SAOUTER, E.; SONESSON, U. In quest of reducing the environmental impacts of food production and consumption. **Journal of Cleaner Production** v. 140, p. 387-398, 2017.
- SANTANA, V. S.; CAMARGO, N. R.; MACHADO, C. F. Degradação fotocatalítica de efluentes de indústria têxtil empregando TiO₂ e Nb₂O₅, sob irradiação visível. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 24, n. 6, p. 1681-1686, 2002.
- SHARMA, J., MISHRA, I.M., DIONYSIOU, D.D., KUMAR, V. Oxidative removal of Bisphenol A by UV-C/peroxymonosulfate (PMS): kinetics, influence of coexisting chemicals and degradation pathway. **Chemical Engineering Journal**, v. 276, p.193-204, 2015.
- SILVA, A. F. S.; CRUZ, S. H. Brazilian Sugar in Domestic Retail: The Quality of Sugar Consumed in the State of Sao Paulo. **Natural Science**, v. 8, p. 160-169, 2016.
- SOUZA, C. A.; LIRA-JUNIOR, M. A.; R. L. C. Ferreira. Avaliação de testes estatísticos de comparações múltiplas de médias. **Revista Ceres, Viçosa**, v. 59, n. 3, p. 350-354, 2012.

- TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. **Caderno Temático 3**, Campinas, São Paulo, 2004.
- TEIXEIRA, S.; GURKE, R.; ECKERT, H.; KUHN, K.; FAULER, J.; CUNIBERTI, C. Photocatalytic degradation of pharmaceuticals present in conventional treated wastewater by nanoparticle suspensions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.4, p. 287–292, 2016.
- TERAM, F. Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro. **Revista Monografias Ambientais - REMOA** v.14, n.3, p.3316-3325, 2014.
- TFOUNI, S. A. V.; VITORINO, S. H. P.; TOLEDO, M. C. F. Estudo do efeito do processamento na contaminação de cana-de-açúcar e derivados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 27, n.1, p.76-82, 2007.
- UMAR, M.; RODDICK, F.; FAN, L.; AUTIN, O.; JEFFERSON, B. Treatment of municipal wastewater reverse osmosis concentrate using uvc-led/H₂O₂ with and without coagulation pre-treatment. **Chemical Engineering Journal**, n. 260, p.649-656, 2015.
- WELLE. Emissão estimulada – o segredo do raio laser. Disponível em <<https://wellelaser.com/emissao-estimulada-o-segredo-do-raio-laser/>> Acessado em: 19 dez. 2018.
- YÁÑEZ, E.; SANTANDER, P.; CONTRERAS, D.; YÁÑEZ, J.; CORNEJO, L.; MANSILLA, H. D. Homogeneous and heterogeneous degradation of caffeic acid using photocatalysis driven by UVA and solar light, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, p. 78-85, 2016.
- YOUNIS, M. E.; HASANEEN, M. N. A.; ABDEL-AZIZ, H. M. M. An enhancing effect of visible light and UV radiation on phenolic compounds and various antioxidants in broad bean seedlings. **Plant Signaling & Behavior**, v. 5, n. 10, p.197-203, 2010.
- ZANTA, C. L. P. S.; MARTÍNEZ-HUTTE, C. A. Degradation of 2-Hydroxybenzoic Acid by Advanced Oxidation Processes. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 03, p.503 - 513, 2009.
- ZHANG, G.; HE, X.; NADAGOUDA, M. N.; O'SHEA, K. E.; DIONYSIOU, D. D. The effect of Basic pH and carbonate ion on the mechanism of photocatalytic destruction of Cylindrospermopsin. **Water Research**, n. 73, p.353-361, 2015.
- ZHANG, S.; LI, J.; ZENG, M.; Zhao, G.; Xu, J.; Hu, W.; Wang, X. In situ synthesis of water-soluble magnetic graphitic carbon nitride photocatalyst and its synergistic catalytic performance. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v.5, p.1235–1243, 2013.

4. OTIMIZAÇÃO DA CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA FRENTE AO MÉTODO DE SULFITAÇÃO

RESUMO

O açúcar branco está presente em grande parte dos alimentos que são consumidos pela população mundial como massas, doces e refrigerantes. Além disso, o açúcar ainda pode ser encontrado em produtos farmacêuticos ou em produtos gerados por processos químicos que utilizam sacarose. No entanto, ao se analisar a cadeia produtiva do açúcar branco brasileiro, pode-se encontrar problemas na operacionalidade do método, devido à degradação de sacarose no processo e a geração de resíduos de produção como o resíduo sulfitante, que está sendo associada a potenciais problemas de saúde pública. Esse conjunto de fatores tem, desmotivado a produção e exportação do açúcar branco nacional. Neste cenário, o estudo de métodos alternativos vem ganhando cada vez mais espaço no setor e a fotocatálise heterogênea apresenta-se como uma opção em potencial para a clarificação do caldo de cana-de-açúcar, devido à geração no meio reacional, dos radicais hidroxila ($\text{OH}^\bullet$), que são moléculas altamente reativas, capazes de oxidar moléculas orgânica e inorgânicas. Contudo, para que a migração de tecnologia ocorra, as limitações e peculiaridades da técnica devem ser estudadas, pois, fatores como a condição do substrato, dosagem de catalisador e pH do meio podem influenciar na geração do radical hidroxila. Seguindo esta lógica, o objetivo deste estudo foi avaliar a influência dos parâmetros pH e TiO_2 na redução de cor ICUMSA pelo método de fotocatálise heterogênea, e assim, comparar o método fotocatalítico com o método de sulfitação. Para isso, o caldo de cana-de-açúcar foi inicialmente decantado com leite de cal para viabilizar o sistema fotocatalítico devido à alta concentração de partículas coloidais no caldo bruto e foram testadas neste caldo doses distintas de TiO_2 e diferentes pH's através de um delineamento fatorial de 2^2 praticado para dois comprimentos de onda UV 185 nm e 254 nm. Foi também realizado uma clarificação do caldo de cana-de-açúcar pelo método de sulfitação. A partir das análises, foi possível observar que a fotocatálise foi eficiente no decréscimo percentual de cor ICUMSA, reduzindo 31% da cor inicial no conjunto reacional otimizado com UV 185 nm (pH 7,5, TiO_2 de $0,8 \text{ g L}^{-1}$) e 26% no conjunto otimizado com radiação UV 254 nm (pH 7,5, TiO_2 de $0,6 \text{ g L}^{-1}$). A redução de cor ICUMSA foi maior, foi maior nos tratamentos otimizados para fotocatálise heterogênea, do que no tratamento com sulfitação.

Palavras-chave: Eficiência fotocatalítica, catalisador, Açúcares redutores, Sulfitação, Sítios ativos.

ABSTRACT

White sugar is present in most of the foods that are consumed by the world population as pasta, sweets and soft drinks. In addition, sugar can still be found in pharmaceutical products or in products generated by chemical processes that use sucrose. However, when analyzing the Brazilian white sugar production chain,

problems can be found in the operability of the method, due to the degradation of sucrose in the process and the generation of production residues such as sulphite residue, which is being associated with potential problems public health. This set of factors has demotivated the production and export of national white sugar. In this scenario, the study of alternative methods is gaining more and more space in the sector and heterogeneous photocatalysis presents itself as a potential option for the clarification of sugarcane juice, due to the generation in the reaction medium, of hydroxyl radicals ($\text{OH}^\bullet$), which are highly reactive molecules, capable of oxidizing organic and inorganic molecules. However, for technology migration to occur, the limitations and peculiarities of the technique must be studied, as factors such as the condition of the substrate, catalyst dosage and pH of the medium can influence the generation of the hydroxyl radical. Following this logic, the objective of this study was to evaluate the influence of pH and TiO_2 parameters on the reduction of ICUMSA color by the heterogeneous photocatalysis method, and thus, to compare the photocatalytic method with the sulfitation method. For this, the sugarcane juice was initially limited to facilitate the photocatalytic system due to the high concentration of colloidal particles in the raw juice and were tested in this juice distinct doses of TiO_2 and different pH's using a factorial design 2^2 practiced to two UV wavelengths 185 nm and 254 nm. The sugarcane juice was also clarified using the sulfitation method. From the analysis, it was possible to observe that the photocatalysis was efficient in decreasing the percentage of color ICUMSA, reducing 31% of the initial color in the reaction set optimized with UV 185 nm (pH 7.5, TiO_2 of 0.8 g L^{-1}) and 26% in the set optimized with radiation UV 254 nm (pH 7.5, $0.6 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$). The ICUMSA color reduction was greater, it was greater in the treatments optimized for heterogeneous photocatalysis, than in the treatment with sulfitation.

Keywords: Photocatalytic efficiency, Catalyst, Reducing sugars, Sulfitation, Active sites.

4.1. Introdução

O açúcar é um produto versátil que está presente na vida diária do consumidor mundial, sendo empregado ao mercado doméstico, indústrias alimentares, como em sorvetes, massas, refrigerantes, sucos, indústrias farmacêuticas ou em processos químicos onde se utiliza sacarose (detergentes, tintas, plásticos, colas, etc.) (ADITIVOS E INGREDIENTE, 2020).

A baixa coloração do açúcar contribui para o aumento da aplicabilidade do produto, uma vez que o açúcar clarificado não emprega cor e nem outros atributos sensoriais além do dulçor e textura (CLEMENS et al., 2016).

A produção de açúcar branco no Brasil consiste na adição de dióxido de enxofre (SO_2) em contra-corrente com o caldo de cana-de-açúcar misto, reduzindo o pH para 3,8 e 4,2 (de 150 a 300g de enxofre por tonelada de cana), sendo este caldo pré-aquecido a 65°C (HONIG, 1953; HAMERSKI, 2009).

Após a sulfitação é necessário neutralizar os ácidos orgânicos presentes no caldo com a adição de hidróxido de cálcio que promoverá a formação de sulfito de cálcio que age adsorvendo impurezas e compostos coloridos, nesta etapa de caleagem é necessário que se faça o aquecimento do caldo a 98 °C para facilitar a precipitação dos compostos (LIMA, 2012 apud TFOUNI; VITORINO; TOLEDO, 2007).

O açúcar gerado pelo processo de clarificação por sulfitação tende a apresentar resíduos sulfitantes que atualmente estão sendo associados a reações adversas causadas no organismo de pessoas sensíveis ao sulfito (FAVERO et al., 2011). Além disso, a clarificação por sulfitação tende a causar perdas de sacarose por inversão devido à temperatura e pH aplicados durante o processo (CHOU et al., 2006).

Assim a migração para técnicas alternativas que utilizam oxidantes avançados vem ganhando cada vez mais espaço, visando a atualização de tratamentos químicos convencionais que utilizam compostos geradores de produtos nocivos à saúde durante o processo produtivo (SILVA; JARDIM, 2006; SARTORI et al., 2015; BARTOLOMEU, 2018; CAMPIOL et al., 2019).

Nesse contexto, a tecnologia fotocatalítica tem se mostrado eficiente em diversas áreas devido à degradação de compostos orgânicos e inorgânicos sem a formação de resíduos tóxicos ao final do tratamento (AGGARWAL, 2017).

Diferente dos processos que utilizam reagentes químicos, para que a fotocatalise aconteça, deve-se fazer a preparação de substratos com alta turbidez para facilitar a passagem de Luz UV, uma vez que substratos mais límpidos corroboram para uma maior taxa de degradação das moléculas orgânicas (AHMED et al., 2011).

O pH é outro fator que provoca mudança na taxa de reação devido a protonação ou desprotonação do dióxido de titânio comandando assim o percentual de adsorção da molécula orgânica, uma vez que, a variação do pH da solução altera a carga superficial de partículas de TiO_2 e desloca os potenciais de reações catalíticas (REZA; KURNY; GULSHAN, 2017).

A influência da dosagem do catalisador é calculada conforme aumentam os sítios ativos no fotocatalisador, causando um aumento no número de radicais $\text{OH}^\bullet$ que podem agir na oxidação das moléculas orgânicas (GALLO et al., 2012). Há um certo limite para a quantidade de catalisador empregado na solução, para que a mesma não torne turva bloqueando a passagem da radiação UV e impedindo que a reação prossiga (COLEMAN et al., 2007).

Cada parâmetro deve estar alinhado buscando a máxima eficiência na geração de radicais hidroxila ($\text{OH}^\bullet$) que são moléculas que contêm elétrons não emparelhados, o que as tornam muito reativas levando-as à doação ou aceitação de elétrons das moléculas circundantes para alcançar um estado mais estável (BETTERIDGE, 2000).

Cada classe de composto orgânico reage de maneira distinta na presença de $\text{OH}^\bullet$, como nos mecanismos de reação por abstração do hidrogênio e adição. Na abstração o $\text{OH}^\bullet$ extrai H e forma a água, deixando um elétron não emparelhado no átomo de carbono, como nos álcoois. A adição ocorre quando o $\text{OH}^\bullet$ é adicionado a ligações duplas para formar um derivado hidroxilado como nos anéis aromáticos (SMEJKAL, 2016).

No caldo de cana-de-açúcar as principais moléculas que afetam a coloração são as clorofilas, caroteno, xantofilas, fenólicos e flavonóides que em sua grande maioria são cadeias compostas por anéis aromáticos (REIN, 2007).

Assim, com o tratamento fotocatalítico do caldo de cana-de-açúcar, seria possível a quebra da dupla ligação dos anéis aromáticos dos compostos coloridos presentes no caldo, desestabilizando a molécula, consequentemente diminuindo a cor ICUMSA do caldo de cana-de-açúcar.

Isso porque, a reação tem como consequência a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando assim início a uma série de reações de degradação, que podem resultar em espécies inócuas, como CO_2 e H_2O (SAFARZADEH-AMIRI et al., 1997).

Desta maneira, objetivou-se com o estudo avaliar a influência dos parâmetros pH e dosagem de TiO_2 na redução de cor ICUMSA através de um delineamento fatorial de 2^2 praticados a partir de dois comprimentos de radiação UV 185 nm e 254 nm, bem como, comparar o método fotocatalítico ao método de sulfitação.

4.2. Material e métodos

4.2.1. Reagentes e soluções

Os seguintes reagentes foram utilizados: hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl) ambos $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; ácido 3,5 dinitrosalicílico (DNS); ácido fosfórico (H_3PO_4) (Merck, Brasil); ácido sulfuroso (H_2SO_3) (Dinâmica, Brasil); hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (Dinâmica, Brasil), polímero floculante (Flonex-910 SH Poliacrilamida aniônica) (SNF do Brasil), sugarpol (Onibras).

4.2.2. Obtenção e preparo do caldo de cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar utilizada foi RB867515 cultivada na cidade de Piracicaba/SP com 20,7 °Brix, pol 18,79 e pureza 90,7%. A obtenção do caldo da cana-de-açúcar foi realizada no laboratório com o auxílio de uma moenda modelo Mause (Piracicaba/SP). Em seguida, o caldo foi peneirado

(peneira com malha de 0,394 de diâmetro de poro), diluído sobre água destilada para 15 °Brix e acondicionado ao freezer a -18 ± 2 °C, em frações homogêneas sobre frascos de polipropileno, subdivididas a 1,5 L para cada ensaio experimental.

4.2.3. Decantação de partículas coloidais

O caldo foi caído com leite de cal a pH 7,5 e permaneceu em repouso por aproximadamente 1 hora, sem nenhum tipo de aquecimento. Após este tempo, o caldo foi transferido para um filtro a vácuo com papel filtrante (GR 1 150mm), para separação da parte líquida do precipitado.

4.2.4. Delineamento fatorial 2^2 com 3 níveis de planejamento

Após a caagem, foi utilizado o delineamento fatorial de 2^2 com 3 níveis de planejamento para os comprimentos de onda de 185 nm (baixa pressão, com potência de 22 W, da marca UV-BRAVO) e 254 nm (baixa pressão, com potência de 14 W, da marca UV-BRAVO), visando a obtenção de melhores condições para redução de cor ICUMSA (Tabela 7). Os fatores estudados foram pH e dosagem de TiO_2 , por 60 minutos.

Tabela 7. Delineamento fatorial em 2 variáveis em 3 níveis de planejamento.

Parâmetros	-1	0	+ 1
pH	5,5	6,0	7,5
TiO_2 (g L ⁻¹)	0	0,2	0,4

4.2.5. Otimização da clarificação por fotocatalise heterogênea

Após indicativo do delineamento fatorial foram realizados para cada um dos comprimentos de onda de 185 nm (baixa pressão, com potência de 22 W, da marca UV-BRAVO) e 254 nm (baixa pressão, com potência de 14 W, da marca UV-BRAVO) ensaios com dosagem de TiO_2 de 0,4, 0,6 e 0,8 g/L no caldo de cana-de-açúcar caído e com pH 7,5.

Para realização da fotocatalise heterogênea foi utilizado um reator de vidro encamisado para controle da temperatura, caso necessário, pois, os ensaios foram realizados em temperatura ambiente (26 °C) (Figura 20). A tampa do reator era composta de 4 saídas, sendo que a maior saída;

S1 (homogeneizador) encontrava-se centralizada na tampa e as demais S2 (mangueira para coleta de amostra), S3 (termômetro digital) e S4 (lâmpada de luz UV acoplada a tubo cilíndrico de quartzo) ao redor da saída S1. A homogeneização do substrato era constante e ocorria sobre uma rotação de 100 rpm. O acompanhamento da temperatura era realizado periodicamente para manter os ensaios sobre as mesmas condições de temperatura do começo ao fim do período reacional. Ao redor do reator foi utilizado uma caixa isoladora de radiação UV para certificar a segurança do processo como é possível visualizar na Figura 20.

Figura 9. Representação esquemática do processo reacional de tratamento de caldo de cana-de-açúcar aqueado em reator de homogeneização constante.

4.2.6. Clarificação pelo método de sulfitação

O caldo de cana-de-açúcar (400 mL) foi adicionado a um bécher e aquecido em banho-maria a 65 °C, posteriormente foi ajustada a concentração de ácido fosfórico do caldo para 50 mg L⁻¹. Ácido sulfuroso foi adicionado ao caldo 30 min após a correção de ácido fosfórico, até que o caldo atingisse pH 3,8. O Hidróxido de cálcio foi adicionado 15 min depois em quantidade suficiente para que o caldo chegasse a pH 7,0. A temperatura foi elevada a 98 °C e 4 mg L⁻¹ de polímero floculante foi adicionado ao caldo que permaneceu nesta condição por 2 horas.

4.2.7. Caracterização Físico-Química do caldo de cana-de-açúcar

4.2.7.1. Porcentagem em massa de sacarose aparente (Pol)

A Pol das amostras, foi analisada em polarímetro de bancada seguindo o método descrito pelo Consecana (2013).

4.2.7.2. Teor de sólidos solúveis (Brix)

O Brix das amostras, foi analisado em um refratômetro de bancada (Bellingham + Stanley) a partir de leitura direta no equipamento.

4.2.7.3. pH

Para determinar o pH do caldo, foi utilizado um pHmetro de bancada Tecnal (pH meter Tec 2), previamente calibrado com padrões.

4.2.7.4. Determinação de açúcares redutores por DNS

A determinação do teor de glicose e frutose, das amostras de caldo de cana foi realizada pelo método espectrofotométrico de ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) (MILLER, 1959) onde, em um tubo ensaio de 5 mL foi adicionado 0,75 mL de amostra e 0,5 mL de DNS. O tubo foi colocado em um banho com água fervente durante 5 minutos para ocorrer a reação, posteriormente foi completado o tubo 10 mL com água destilada e lido em espectrofotômetro a uma absorbância de 540 nm com cubeta de quartzo de 1 cm. Uma curva padrão com solução de glicose foi realizada para estimar a concentração de glicose por amostra analisada.

4.2.7.5. Cor ICUMSA do caldo de cana-de-açúcar

Para a análise do índice de cor ICUMSA (Método GS2/3-9) (ICUMSA, 2011) as amostras foram medidas quanto ao °Brix, em refratômetro de bancada (Bellingham + Stanley, United Kingdom) e diluídas em triplicata a 1,25 °Brix. As amostras então foram filtradas à vácuo com membranas de filtro de nitrato de celulose (tamanho de poro de 0,45 µm) (Sartoti Stedim Biotech, Alemanha). Posteriormente, foi feita a correção do pH para $7,0 \pm 0,05$, utilizando hidróxido de

sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCL). As amostras com pH ajustado foram lidas para °Brix e analisadas em espectrofotômetro a 420 nm com cubeta de quartzo de 1 cm. As amostras foram analisadas em triplicata, o índice de cor ICUMSA foi expresso utilizando a Equações 14:

$$Cor\ ICUMSA\ (420\ nm) = \left[\frac{ABS \times 1000}{\left(densidade \times \left(\frac{Brix}{100} \right) \right)} \right]$$

Onde:

ABS = absorbância da amostra lida a 420 nm;

Brix = sólidos solúveis totais da amostra diluída;

Densidade é calculada através da Equação 15:

$$Densidade = 1 + \left(\left(Brix0 \times \frac{200+BrixC}{5400} \right) \times \left(\frac{BrixC}{Brix0} \right) \right) \quad (15)$$

Onde:

Brix0 = leitura de sólidos solúveis na amostra original;

BrixC = leitura de sólidos solúveis na amostra diluída com pH já ajustado.

4.2.8. Análise estatística

O programa Statistica versão 13.5 (Statsoft, 2019) foi utilizado para as análises estatísticas e geração das superfícies de resposta.

4.3. Resultados e discussão

4.3.1. Superfície de resposta, diagrama de Pareto e gráfico comparativo para análise Cor ICUMSA com destaque entre as combinações de pH e dosagem de TiO₂ para o sistema praticado com UV 254 nm

Foi elaborada uma superfície de resposta (Figura 10) para analisar a redução de cor ICUMSA do caldo de cana-de-açúcar a partir da influência dos fatores pH e TiO₂ na fotocatalise heterogênea praticada com radiação UV 254 nm.

Figura 10. Superfície de resposta da interação das variáveis: pH e TiO_2 para obtenção dos valores de cor ICUMSA do caldo de cana-de-açúcar através da otimização do processo de fotocatalise heterogênea.

Através da superfície de resposta foi possível observar que a maior redução de cor ICUMSA foi alcançado nas extremidades com valores de pH 7,0-7,5 e dosagem de TiO_2 0,4 g L^{-1} (Figura 10).

De maneira semelhante Samsudin e colaboradores (2015) ao observar a degradação do corante Azul Reativo 4, observaram a degradação de mais de 90 % do corante em pH 7,0. No estudo, os autores ainda afirmam que a melhor dosagem de TiO_2 encontrada foi de 1,0 g L^{-1} .

Alalm e colaboradores (2016) ao estudar a degradação de fármacos com fotocatalise heterogênea, também observaram os melhores resultados de degradação em pH's de neutro a básicos (pH 7,5-10) e para os autores a melhor dosagem de TiO_2 para degradação dos fármacos foi de 0,6 g L^{-1} .

Assim, com base nos indicativos da literatura e no gráfico de superfície de resposta (Figura 10), é possível apontar que há uma tendência para melhores resultados na redução de cor em valores de TiO_2 superiores a 0,4 g L^{-1} , pois, a melhor redução de cor aconteceu no ponto máximo do grafico (0,4 g L^{-1}) e alguns artigos apontam resultados significativos de redução de compostos indesejados em dosagens superiores a 0,4 g L^{-1} de TiO_2 . Também é possível apontar com base na superfície de resposta, que para a redução de cor ICUMSA do caldo de cana-de-açúcar, o pH neutro com tendência ao básico, foi favorável para o bom funcionamento de sistema fotocatalítico.

Contudo, apesar dos indicativos da literatura e do gráfico de superfície de resposta, não é possível afirmar que uma maior redução de cor ICUMSA acontecesse em dosagens diferentes de

TiO₂ ou pH, pois, antes é necessário entender a interação e o grau de significância dos fatores pH e TiO₂ na fotocatalise do caldo, além disso, não foi encontrado na literatura, estudos comparativos da redução de cor ICUMSA do caldo de cana-de-açúcar por fotocatalise heterogênea.

Para melhor compreender os resultados apresentados no gráfico de superfície de resposta, foram elaborados os gráficos de Pareto e efeitos principais (Figura 11 e Figura 12) para analisar o grau de significância dos fatores pH, TiO₂ e a interação entre os dois.

Figura 11. Gráfico de Pareto sobre a relação de pH e TiO₂ para redução de cor ICUMSA a $p < 0,05$.

O gráfico de Pareto (Figura 11) mostra que para cor ICUMSA a $p < 0,05$, o pH bem como a interação pH/TiO₂ não foram significativos, no entanto, o fator TiO₂ quando analisado de forma isolada apresentou significância.

Figura 12. Gráfico de efeitos principais relacionado a pH e TiO₂ na redução de cor ICUMSA.

O gráfico de efeitos principais (Figura 12) complementa a explicação demonstrando que com $0,4 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 ocorreu uma acentuada inclinação para menores valores de cor ICUMSA. No caso do pH, a reta entre os pontos, não apresentou tal inclinação.

Desse modo, com os indicativos dos gráficos 10, 11 e 12, foram elaborados dois novos ensaios com dosagens de TiO_2 superiores a $0,4 \text{ g L}^{-1}$, com o intuito de revelar a possível melhora na redução de cor ICUMSA do caldo caleado a partir das novas dosagens de TiO_2 . Os dois novos ensaios foram comparados a dosagem de $0,4 \text{ g L}^{-1}$ como é possível verificar no gráfico da Figura 13. O pH dos três ensaios, foi fixado em 7,5.

Figura 13. Redução de cor ICUMSA para o método de fotocatalise heterogênea em função da dosagem de TiO_2 com radiação de Luz de 254 nm.

As três dosagens de TiO_2 testadas apresentaram redução de cor ICUMSA, ocorrendo o melhor índice de redução na concentração de $0,6 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 , seguido por $0,4 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 e o menor ocorreu em $0,8 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 como é possível avaliar na Figura 13.

De forma semelhante Soares e colaboradores (2007), ao estudarem a degradação de rodamina B, estabeleceram o pH 8, a concentração do catalisador $0,65 \text{ g L}^{-1}$ e a radiação UV 254 nm como parâmetros ótimos para degradação.

Yongme, Maoferi, Siyue (2018), ao estudarem a degradação de verde de malaquita na água sobre irradiação de luz UV de 254 nm, os autores observaram a melhor constante de degradação em valor de TiO_2 de $0,6 \text{ g L}^{-1}$.

Deste modo, é possível avaliar que para o caldo caleado, o sistema fotocatalítico praticado com radiação UV 254 nm e pH 7,5 foi eficiente para redução de cor ICUMSA quando executado

com dosagens de catalisador TiO_2 de até $0,6 \text{ g L}^{-1}$ durante 60 min de reação, onde foi encontrado o melhor resultado de redução de cor.

4.3.2. Superfície de resposta, diagrama de Pareto e gráfico comparativo para análise Cor ICUMSA com destaque entre as combinações de pH e dosagem de TiO_2 para o sistema praticado com UV 185 nm

No estudo, foi avaliada através de uma superfície de resposta a interação dos parâmetros pH e TiO_2 na redução de cor ICUMSA como é possível verificar na Figura 14.

Figura 14. Superfície de resposta da interação das variáveis: pH e TiO_2 para obtenção dos valores de cor ICUMSA do caldo de cana-de-açúcar através da otimização do processo de fotocatalise heterogênea.

A fotocatalise heterogênea praticada com a lâmpada com comprimento de 185 nm apresentou maior redução de cor ICUMSA nas extremidades com pH 7,5 e dosagem de TiO_2 $0,4 \text{ g L}^{-1}$ (Figura 14).

De maneira distinta, em estudos sobre a remoção da cor do azo corante direct red 23 na concentração de $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a partir de fotocatalise heterogênea Clausen e Takashima (2007), conseguiram a maior remoção de cor na concentração de $1,25 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 , sob radiação artificial e pH 6,9 a $30,0^\circ\text{C}$.

Mortazavian, Saber e James (2019), ao analisarem a degradação dos corantes ácido azul 113 e ácido vermelho 88 observaram a degradação de 90% do valor inicial quando utilizaram $2,0 \text{ g L}^{-1}$ e $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de catalizador TiO_2 , respectivamente.

Isso acontece porque, a taxa de degradação de moléculas corante aumenta com o aumento da concentração do catalisador TiO_2 (SAQUIB et al., 2008 apud REZA; KURNY; GULSHAN, 2017).

Assim, a partir do resultado encontrado no gráfico da Figura 14 junto aos dados da literatura, é possível apontar que valores superiores a $0,4 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 e pH's mais básicos praticados sobre o sistema fotocatalítico da lâmpada de 185 nm serão positivos para aumentar a taxa de redução de cor ICUMSA do caldo de cana-de-açúcar. No entanto, a análise da interação e significância dos fatores pH e TiO_2 , é necessária para viabilizar a suposição.

Para verificar o grau de significância e a interação entre os fatores pH e TiO_2 os gráficos de Pareto e efeitos principais (Figura 15 e Figura 16) foram elaborados.

Figura 15. Gráfico de Pareto sobre a relação de pH e TiO_2 para redução de cor ICUMSA a $p < 0,05$.

O gráfico de Pareto (Figura 15) mostra que para a redução de cor ICUMSA, o TiO_2 e pH bem como a interação pH/ TiO_2 foram significativos a $p < 0,05$, o que representa uma boa interação entre fatores na fotocatalise heterogênea praticada com radiação UV 185 nm.

Para Kumar e Pandey (2017) a velocidade e a eficiência do sistema fotocatalítico são altamente dependentes do alinhamento entre os dois parâmetros básicos, catalisador e pH.

Figura 16. Gráfico de efeitos principais relacionado a pH e TiO₂ na redução de cor ICUMSA.

O gráfico de efeitos principais (Figura 16) complementa a explicação demonstrando que com 0,4 g L⁻¹ de TiO₂ ocorreu uma acentuada inclinação para menores valores de cor ICUMSA. Assim como o pH que também demonstrou inclinação (porém, menos acentuada que o TiO₂) para menores valores de cor ICUMSA em pH 7,5.

Neste cenário, com o intuito de elevar a redução de cor ICUMSA no caldo caleado a partir dos indicativos dos gráficos apresentados nas Figuras 14, 15 e 16, dois novos ensaios com dosagens de TiO₂ superiores a 0,4 g L⁻¹ foram realizados para a fotocatalise heterogênea praticada com a lâmpada UV 185 nm. Às duas novas dosagens foram comparadas com a dosagem anteriormente estudada de 0,4 g L⁻¹ como é possível avaliar no gráfico da Figura 17.

No presente estudo de fotocatalise heterogênea praticada a partir da radiação UV 185 nm, o pH a pesar de ter sido significativo e ter mostrado tendência para melhores resultados em valores mais básicos (indicativos Figuras 14, 15 e 16), não foi alterado e os três ensaios foram realizados a pH 7,5 para não incentivar a degradação de sacarose.

Figura 17. Redução de cor ICUMSA para o método de fotocatalise heterogênea em função da dosagem de TiO₂ com incidência de Luz de 185 nm.

Ao analisar a Figura 17 é possível afirmar que o tempo reacional de 60 min foi benéfico para a redução de cor ICUMSA nas três concentrações de TiO₂. A maior redução de cor ocorreu na concentração de 0,8 g L⁻¹ de TiO₂, seguido por 0,6 g L⁻¹ de TiO₂ e o menor ocorreu em 0,4 g L⁻¹ de TiO₂.

De modo semelhante, Aggarwal e colaboradores, (2017) ao analisar a degradação do composto 2-cloro-4-nitrofenol, os autores estabeleceram a concentração ótima para taxa de degradação fotocatalítica em 0,75 g L⁻¹ de TiO₂.

Assim, com base nos dados da literatura e na Figura 17 é possível pontuar que em grande parte dos casos a redução e/ou degradação da molécula indesejada está diretamente ligada a quantidade de catalisador presente no meio.

Neste cenário, o presente estudo indica que o sistema fotocatalítico praticado com radiação UV 185 nm, foi favorecido quando efetuado com 0,8 g L⁻¹ de TiO₂, apresentando maior redução de cor ICUMSA que nos outros dois casos.

4.3.3. Gráfico comparativo para análise de redução de Cor ICUMSA nos sistemas otimizados para radiação UV 185 nm e UV 254 nm

A melhor condições de trabalho do sistema reacional praticado com a radiação UV de 185 nm foi comparada a melhor condição de trabalho do sistema praticado com a radiação UV 254 a fim de verificar qual o melhor sistema para redução de cor ICUMSA (Figura 18).

Figura 18. Comparação entre a redução de cor ICUMSA nos sistemas otimizados e praticados por fotocatalise a partir de (UV 254 nm - 0,6 g L⁻¹ de TiO₂) e fotocatalise a partir de (UV 185 nm - 0,8 g L⁻¹ de TiO₂), durante o tempo total de 60 min.

Ao analisar a redução de cor ICUMSA dos dois conjuntos fotocatalíticos praticados com UV 185 nm e UV 254 nm, é possível afirmar que a fotocatalise heterogênea efetuada com a lâmpada de UV 185 nm foi mais eficiente para redução de cor que a fotocatalise heterogênea realizada com a lâmpada de 254 nm, o que é possível visualizar na Figura 18.

No sistema praticado com a lâmpada UV de 185 nm a redução de cor ICUMSA começou com 20 min de reação. Já no sistema praticado com radiação UV 254 nm a redução de cor ICUMSA começou a 40 min de reação.

Para Ibrahim (2018), as lâmpadas UV são muito utilizadas em sistemas fotocatalíticos por possuírem fótons com energia superior a 3,2 eV que é a energia de ativação do catalisador TiO₂.

Contudo, Jensen, Mckeever, Wintle (2003), explicam que, dentro da radiação UV encontram-se diferentes tipos de lâmpadas, que emitem diferentes comprimentos de onda e fótons com diferentes potenciais de energia, como no caso da lâmpada de 185 nm que apesar de possuir menor comprimento de onda, possui maior potencial de energia (6.7 eV) do que a lâmpada de 254 nm (4.9 eV).

Assim, é possível pontuar que o melhor desempenho da fotocatalise heterogênea encontrada no conjunto reacional UV 185 nm, pH 7,5 e TiO₂ 0,8 g L⁻¹ se deve ao modo de execução do sistema fotocatalítico uma vez que, a lâmpada encontrava-se imersa no centro do reator e o catalisador, que estava em fase heterogênea no caldo era rotacionado em volta da lâmpada. Desta forma, devido ao modelo de reator construído a fotocatalise praticada com a lâmpada de comprimento 185 nm (menor comprimento de onda, maior potencial energético) foi favorecida por conta da proximidade das partículas de TiO₂ com a lâmpada.

Isso porque, segundo Gnanaprakasam, Sivakumar, Thirumarimurugan (2015), a excitação do catalisador pode ser aumentada com maior potencial de energia, pois, no sistema fotocatalítico há uma luta entre a separação dos pares de elétron-lacuna com a recombinação, o que reduz a formação de radicais livres e causa redução na degradação das moléculas orgânicas.

4.3.4. Comparativo entre os sistemas fotocatalíticos otimizados para UV 185 nm e 254 nm e a clarificação do caldo por sulfitação/caleagem

De modo a avaliar a clarificação do caldo de cana-de-açúcar por fotocatalise heterogênea frente ao método atual de clarificação, foi realizado a clarificação do caldo por sulfitação/caleagem. A Figura 19 e as Tabelas 8 e 9 foram geradas para analisar e comparar a redução de cor ICUMSA, a turbidez e a concentração de açúcares redutores nos ensaios otimizados para fotocatalise heterogênea e no ensaio realizado por sulfitação/caleagem.

Tabela 8. Comparação da concentração inicial/final de cor ICUMSA, turbidez e açúcares redutores nos métodos de clarificação por sulfitação/caleagem e fotocatalise heterogênea.

Tratamento	Cor/Cor ₀	Turbidez/ Turbidez ₀	Açúcares redutores C/C ₀
Sulfitação/caleagem	0.78 ^a	0,10 ^c	1.24 ^a
Fotocatalise heterogênea (UV 254 nm - TiO ₂ 0,6 g L ⁻¹)	0.74 ^{ab}	0,32 ^b	1.17 ^a
Fotocatalise heterogênea (UV 185 nm - TiO ₂ 0,8 g L ⁻¹)	0.69 ^b	0,14 ^a	1.19 ^a

Nota: Médias seguidas da mesma letra nos parâmetros: turbidez, cor ICUMSA e açúcares redutores dos três ensaios não diferem estatisticamente entre si (Teste de Tukey, 5%).

Como é possível observar na Tabela 8, os três tratamentos diferem estatisticamente ao nível de 5% de significância, sobre teste de Tukey para os parâmetros, cor ICUMSA e turbidez, sendo que o tratamento fotocatalítico praticado com o sistema UV 185 nm - TiO₂ 0,8 g L⁻¹ foi o que apresentou menor cor ICUMSA dentre os três tratamentos e o tratamento de sulfitação/caleagem foi o que apresentou menor turbidez ao final da reação.

A mudança na concentração de açúcares redutores não foi significativa ao nível de 5% de probabilidade quando comparado os três tratamentos (Tabela 8). Isso indica, que o aumento da concentração de açúcares redutores aconteceu de forma semelhante entre os três tratamentos.

Através da Figura 19 é possível visualizar como cada um dos tratamentos ficaram em relação ao caldo bruto.

Figura 19. Comparação entre as cores dos caldos: bruto, sulfitado, fotocatalisado a partir de (UV 254nm-0,6 g L⁻¹ de TiO₂) e fotocatalisado a partir de (UV 185 nm-0,8 g L⁻¹ de TiO₂).

Assim, a figura facilita a visualização dos dados apresentados na Tabela 8, mostrando que o caldo tratado com o sistema de radiação UV 185 nm-TiO₂ 0,8 g L⁻¹ está mais claro que o caldo bruto, que o caldo sulfitado e que o caldo tratado com o sistema UV 254 nm-TiO₂ 0,6 g L⁻¹.

Com a tabela 9 é possível visualizar o percentual de redução de cor ICUMSA no final da reação de cada um dos tratamentos. O aumento do percentual de açúcares redutores no caldo, mesmo não tendo sido significativo estatisticamente ao nível de 5%, quando comparado os tratamentos, também foi relatado na Tabela 9, para observar a degradação de sacarose ao final de cada tratamento.

Tabela 9. Percentual de açúcares redutores e cor ICUMSA no final dos tratamentos otimizados para fotocatalise heterogênea e do tratamento de sulfitação/caleagem.

Tratamento	Redução de cor ao final da reação (%)	Aumento do AR ao final da reação (%)
Sulfitação/caleagem	22%	24%
Fotocatálise heterogênea (UV 254 nm-TiO ₂ 0,6 g L ⁻¹)	26%	17%
Fotocatálise heterogênea (UV 185 nm-TiO ₂ 0,8 g L ⁻¹)	31%	19%

Descrito na Tabela 9, na melhor condição de trabalho (pH 7,5, radiação UV 185 nm e 0,8 g L⁻¹ de TiO₂) a clarificação por fotocatalise heterogênea proporcionou uma redução de cor ICUMSA 12% superior que o método de sulfitação/caleagem, que reduziu um percentual de 22% da cor inicial.

Andrews e Godshall (2002), ao estudarem a clarificação do caldo de cana-de-açúcar por sulfitação/caleagem, também observaram o melhor resultado de redução de cor ICUMSA em torno de 20%.

Já na fotocatalise, na opinião de Cambrussi e colaboradores (2019), é possível reduzir ou degradar totalmente as moléculas corantes presentes no substrato, chegando ao percentual de 100% de degradação, entretanto, o percentual de redução vai depender da condição do substrato, da quantidade de moléculas corantes e dos parâmetros utilizados na foto-oxidação.

Desse modo, é possível apontar com o estudo que para o caldo de cana-de-açúcar que é um substrato com alto percentual de moléculas corantes, o método fotocatalítico em sua melhor condição de trabalho foi capaz de reduzir cerca de 30% das moléculas corantes presentes no caldo, não chegando à degradação total das moléculas corantes.

Contudo, com os dados da Tabela 9 é possível afirmar que o método fotocatalítico nas duas condições de trabalho otimizadas, foi mais eficiente na redução percentual da cor ICUMSA do caldo, do que a sulfitação/caleagem assim, o método fotocatalítico foi eficiente na proposta de reduzir a cor do caldo de cana-de-açúcar.

Quanto aos açúcares redutores, como é possível visualizar na Tabela 9, em todos os casos estudados houve aumento no percentual presente inicialmente no caldo, sendo possível estimar que em todos os casos houve degradação da sacarose.

Isso porque, a sacarose é uma molécula constituída pela ligação glicosídica da glicose e frutose, por isso quando degradada a sacarose dá lugar a moléculas de glicose e frutose, que são açúcares redutores (ASADI, 2005).

Os ensaios de fotocatalise que proporcionaram a maior redução de cor ICUMSA: UV 185 nm, pH 7,5 e TiO₂ de 0,8 g L⁻¹ e UV 254 nm, pH 7,5 e TiO₂ de 0,6 g L⁻¹ apresentaram concentrações de açúcares redutores de 19% e 17% respectivamente. Já para a clarificação por sulfitação/caleagem o aumento percentual de açúcares redutores foi de 24%.

A clarificação por sulfitação/caleagem emprega mudanças de pH na etapa de sulfitação (pH 3,8) e temperatura na etapa de caleagem (98 °C) (HAMERSKI, 2009). Segundo Sharma; Kumar (2015), a sacarose é passível de degradação em condições de altas temperaturas e pH extremamente ácidos ou alcalinos.

No caso da fotocatalise heterogênea não foi empregada a mudança de temperatura durante o tempo reacional e o pH se manteve em 7,5 durante todo o período de reação. O pré-tratamento do caldo com decantação de partículas coloidais também não utilizou a elevação de temperatura, acontecendo em temperatura ambiente de 26 °C.

Assim, é possível afirmar que por partir de parâmetros mais sutis de reação os ensaios de fotocatalise heterogênea proporcionaram uma menor degradação de sacarose do que a clarificação por sulfitação/caleagem.

4.4. Considerações finais

As radiações UV 254 nm e 185 nm foram utilizadas devido ao potencial energético das lâmpadas, que são superiores à energia de ativação do catalisador TiO_2 .

O catalisador dióxido de titânio (TiO_2) foi utilizado por ser um aditivo alimentar considerado pela ANVISA e os órgãos reguladores de diversos países. Além disso, o TiO_2 tem como vantagem ser um aditivo de baixo custo, fácil manipulação e não ser miscível em água podendo ser decantado ao final da reação.

O caldo de cana-de-açúcar foi caleado para evitar a dispersão de luz durante a execução da fotocatalise heterogênea.

A fotocatalise heterogênea pode substituir a metodologia de sulfitação sem causar prejuízos ou perdas no rendimento industrial uma vez que, a sacarose que é o objeto principal do estudo foi menos degradada na metodologia fotocatalítica.

A radiação UV 254 nm e 185 nm utilizada pode ser intercalada conforme o preço da lâmpada no mercado uma vez que a fotocatalise praticada a partir das duas radiações foram mais eficientes do que o método atualmente utilizado pelas usinas brasileiras.

4.5. Conclusão

Os fatores pH e dosagem de TiO_2 influenciaram diretamente na diminuição da cor ICUMSA, tanto no sistema praticado com radiação UV 185 nm, quanto no sistema praticado com radiação UV 254 nm. Assim, foi possível através do estudo otimizar as melhores condições de tratamento para reduzir a cor ICUMSA do caldo de cana-de-açúcar a partir do método de fotocatalise heterogênea.

Quando comparada ao método de sulfitação, a fotocatalise heterogênea foi superior na redução de cor ICUMSA e apresentou menor percentual de açúcares redutores ao final da reação.

Referências

- ADITIVOS E INGREDIENTES. As múltiplas aplicações do açúcar. Acesso em 12 de maio de 2020. Disponível em internet: <https://aditivosingredientes.com.br/upload_arquivos/201603/2016030052660001459189957.pdf>.
- AGGARWAL, K.; VERMA, A.; BANSAL, P SINGH, A. Heterogeneous photo-fenton and photocatalytic degradation studies of 2-chloro-4- nitrophenol (2cl4np) using foundry sand and tio2 coated cement/clay beads. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 34, N. 3, p. 747 – 758, 2017.
- ASADI, M. **Beet-Sugar Handbook**. Wiley Online Library, 866 p., 2005.
- AHMED, W., JACKSON, M. J. Surgical Tools and Medical Devices. **Technology & Engineering**, 2 Ed., 691 p., 2016.
- AHMED, M S.; RASUL, M. G.; WMARTENS, W. N.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: **A Review. Water, Air, & Soil Pollution**, v. 215, Issue 1-4, p. 3-29, 2011.
- ALALM. G. M., TAWFIK. A., OOKAWARA. S. Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ by immobilization on activated carbon for degradation of pharmaceuticals. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, issue 2, p.1929–1937, 2016.
- ALBUQUERQUE, F. M. **Processo de fabricação do açúcar**. Recife: Editora Universitária UFPE, 3 ed., 449 p., 2011.
- ANDREWS, L. S.; GODSHALL, M. A. Comparing the Effects of Sulphur Dioxide On Model Sucrose And Cane Juice Systems. **Journal American Society of Sugarcane Technologists**, New Orleans, LA, v. 22, p. 90-101, 2002.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **ABNT**. **NBR 9757: açúcar: determinação de turbidez**. Rio de Janeiro, 5 p., 1987.
- BARTOLOMEU, M.; NEVES, M. G. P. M. S.; FAUSTINO, M. A. F.; ALMEIDA, A. Wastewater chemical contaminants: remediation by advanced oxidation processes. **Photochemical & Photobiological Sciences**, issue 11, 2018.
- BETTERIDGE, D. J. What is oxidative stress? **Metabolism** v. 49, p. 3-8. 2000.
- CAMBRUSSI, A. N. C. O.; MORAIS, A. I. S.; NERIS, A. M.; OSAJIMA, J. A.; SILVA-FILHO, E. C.; RIBEIRO, A. B. Photodegradation study of TiO₂ and ZnO in suspension using miniaturized tests. **Revista Matéria**, v. 24, n.4, 2019.

- CAMPIOL, J. L. M.; MAGRI, N. T. C.; SARTORI, J. A. S.; OGANDO, F. I. B.; AGUIAR, C. L. Color reduction of raw sugar syrup using hydrogen peroxide. *Brazilian Journal of Food and Technology*, v. 22, p. 1-12, 2019.
- CENTRO DE TECNOLOGIA CANAVIEIRA, Determinação de cinzas em açúcar. **CTC-LA-MT1-006 V.06**, Piracicaba, v. 1, p. 2/13, 2011.
- CLARO, L. M. T. **Potencial de aplicação do processo fotocatalítico na água do rio Piracicaba**. 2013. 148f. Dissertação (Mestre em Tecnologia-área de concentração Tecnologia e Inovação) – - Limeira: Universidade Estadual de Campinas, Faculdade De Tecnologia, 2013.
- CLAUSEN, D. N.; TAKASHIMA, K. Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do azo corante direct red 23 na interface dióxido de titânio/água. **Química Nova**, v.30 n.8 São Paulo, 2007.
- CLEMENS, R. A.; JONES, J. M.; KERN, M.; LEE, S.; MAYHEW, M. J.; SLAVIN, J. L.; ZIVANOVIC, S. Functionality of Sugars in Foods and Health. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15 p. 433-470, 2016.
- COLEMAN H. M, VIMONSES V., LESLIE G., AMAL, R. Degradation of 1,4-dioxane in water using TiO₂ based photocatalytic and H₂O₂/ UV processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, Issue 3, p.496–501, 2007.
- CHOU, C. C. et al. SAT process as a replacement for sulfitation in mill white sugar production. **International Sugar Journal**, v. 108, p. 247+, 2006.
- CONSECANA - Conselho dos Produtores de Cana de Açúcar, Açúcar e Etanol do Estado de São Paulo. Procedimentos e normas para o acompanhamento de análises da qualidade da cana-de-açúcar - Determinação da pol do caldo. Manual do CONSECANA, 2013.
- DAL-BEM, A. J.; KOIKE, G. H. A.; PASSARINI, L.C. Modelagem e simulação para o processo industrial de fabricação de açúcar e álcool. *Minerva: Pesquisa e Tecnologia*, São Carlos, v. 3, n. 1, p. 33-46, 2006.
- DELGADO, A. A.; CESAR, M. A. **Elementos de tecnologia e engenharia do açúcar de cana**. Piracicaba: ESALQ, 1001p., 1990.
- FAVERO, D. M., RIBEIRO, C. DA S. G., & AQUINO, A. D. Sulfitos: importância na indústria alimentícia e seus possíveis malefícios à população. **Segurança Alimentar E Nutricional**, v.18, n.1, p.11-20, 2011.
- GALLO, J.; BORJA, J.; GALLARDO, S.; SALIM, C.; NGAOTRAKANWTWAT, P.; HINODE, H. Optimization for photocatalytic color removal of turquoise blue dye c.i. 199 in immobilized ac/TiO₂ and uv - system using response surface methodology. **ASEAN Engineering Journal**, Part B, v. 1, n. 1 2012.

- GNANAPRAKASAM, A.; SIVAKUMAR, V. M.; THIRUMARIMURUGAN, M. Influencing Parameters in the Photocatalytic Degradation of Organic Effluent via Nanometal Oxide Catalyst: A Review. **Indian Journal of Materials Science**, v. 15, 16p., 2015.
- HAMERSKI, F. **Estudo de variáveis no processo de carbonatação do Caldo de cana-de-açúcar**. 2009. 149f. Dissertação (mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade federal do paran, Curitiba, 2009.
- HAN, W.; ZHU, W.; ZHANG, P.; ZHANG, Y.; LI, L. Photocatalytic degradation of phenols in aqueous solution under irradiation of 254 and 185 nm UV light. **Catalysis. Today**, v.90, p. 319-324, 2004.
- IBRAHIM D. Comprehensive Energy Systems. Elsevier, 5540 p., 2018.
- ICUMSA METHODS BOOK. Method G.S. 2/3-9. **The determination of sugar solution colour at 7.0**. In: International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis, 2011.
- JENSEN, L.; MCKEEVER, S. W. S.; WINTLE, A. G. **Optically stimulated luminescence dosimetry**. Elsevier science B. V., 374 p., 2003.
- KUMAR, A., PANDEY, G. A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials. **Material Science & Engineering International Journal**, v.1, Issue 3, p.106-114, 2017.
- LIMA, R.B. **Processo de Clarificao de caldo-de-cana aplicando eltrons acelerados**. 2012. 61f. Dissertao de (Mestrado na rea de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energtica e Nuclear, Universidade de So Paulo, So Paulo, 2012.
- MACHADO, R. M. D.; TOLEDO, M. C. F.; VICENTE, E. Sulfitos em alimentos. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas v.9, n. 4, p.265-275, 2006
- MACHADO, S. S. **Tecnologia da fabricao do car**. Inhumas: Instituto Federal de Educao, Cincia e Tecnologia, 2012. Rede E-tec Brasil.
- MACULAN, J. L.; LUZZA, M.; POKRYWIECKI, J. C.; DUSMANN, E.; TONIAL, I. B.; POKRYWIECKI, T. S. Application of solar photoirradiation for treatment of the dairy effluent. **Revista Tecnologia e Ambiente**, v. 22, p. 24-33, 2016.
- MENEZES, J. A. S. **Aspectos fsicos e qumicos do caldo de cana de car que afetam a capacidade fermentativa das clulas de levedura**. 2012. 55f. Dissertao (Mestre em cincias Biolgicas) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.
- MORTAZAVIAN, S.; SABER, A.; JAMES, D. Optimization of Photocatalytic Degradation of Acid Blue 113 and Acid Red 88 Textile Dyes in a UV-C/TiO₂ Suspension System: Application of Response Surface Methodology (RSM). **Catalysts**, V. 9, p. 1-19, 2019.

- PASCHOALINO, F. C. S. **Proposição de um reator fotocatalítico para degradação de fenol.** 2008. 87f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2008.
- PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-84, 2006.
- RAUF, M. A.; MEETANI, M. A.; HISAINDEE, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. **Desalination**, v. 276, issues 1-3 p.13–27, 2011.
- REIN, P.W. **Cane sugar engineering.** Berlin: Bartens, 768 p. 2007.
- REZA, K. M., KURNY, A., GULSHAN, F. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. **Applied Water Science**, v. 7, Issue 4, p. 1569–1578, 2017.
- SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**, v.31, p.787-798, 1997.
- SAMSUDIN, E. M.; GOH, S. N.; WU, T. Y.; LING, T. T.; HAMID, S. B. A.; JUAN, J. C. Evaluation on the Photocatalytic Degradation Activity of Reactive Blue 4 using Pure Anatase Nano-TiO₂. *Sains Malaysiana*, v. 44, n.7, p. 1011–1019, 2015.
- SAQUIB, M.; TARIQ, M. A.; FAISAL, M.; MUNEEER, M. Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide. **Desalination** v.219, p.301–311, 2008.
- SARTORI, J. A. S.; GALAVERNA, R.; EBERLIN, M. N.; CORREA, N. T.; MANDRO, J. L.; AGUIAR, C. L. Elucidation of color reduction involving precipitation of non-sugars in sugarcane (*Saccharum* sp.) juice by fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Journal of Food Processing and Preservation**, Malden, v. 39, n. 6, p.1826-1831, 2015.
- SARTORI, J. A. S. **Cinética química do decaimento de cor ICUMSA de caldo de cana-de-açúcar por reação de oxidação com peróxido de hidrogênio em reatores de fase homogênea.** 2014. 116f. Dissertação (Mestrado na área de Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2014.
- SCHNEIDER, M. V., ROSA, M. F., LOBO, V. S., BARICCATI, R. A. Photocatalytical degradation of bentazone with TiO₂. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 19 n.1, p. 61-66, 2014.

- SHARMA, C.; KUMAR, V. Quantification of Sugar Content Loss in various Byproducts of the Sugar Industry. **International Journal of Advance Industrial Engineering**, v.3, n.2 June 2015.
- SILVA, J. S. **Redução fotocatalítica de hg (ii) e remoção de corantes em águas residuais**. 2012. 98f. Dissertação (Mestrado em Química) –Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.
- SILVA, L. M.; JARDIM, W. F. Trends and strategies of ozone application in environmental problems. **Química Nova**, São Paulo, v.29 n.2, 2006.
- SMEJKAL, J. T. K. Flavonoids as Potent Scavengers of Hydroxyl Radicals. **Comprehensive Reviews Food Science and Food Safety**, v.15, p. 720-738, 2016.
- SOARES, E. T.; LANSARIN, M. A.; MORO, C. C. A study of process variables for the photocatalytic degradation of rhodamine B. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 24 n.1, p. 1-8, 2007.
- SPASIANO, D.; RUSSO, D.; VACCARO, M.; SICILIANO, A.; MAROTTA, R.; GUIDA, M.; REIS, N. M.; LI PUMA, G.; ANDREOZZI, R. Removal of benzoylecgonine from water matrices through UV254/H₂O₂ process: Reaction kinetic modeling, ecotoxicity and genotoxicity assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 318, p. 515-525, 2016.
- TFOUNI, S. A. V.; VITORINO, S. H. P.; TOLEDO, M. C. F. Estudo do efeito do processamento na contaminação de cana-de-açúcar e derivados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 27, n.1, p.76-82, 2007.
- YONGME, M.; MAOFEI, N.; SIYUE, L. Optimization of Malachite Green Removal from Water by TiO₂ Nanoparticles under UV Irradiation. **Nanomaterials**, v. 8, p.1-11, 2018.