Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"

Aplicação da eletrocoagulação na purificação e clarificação do caldo de cana-de-açúcar

Felipe Iwagaki Braga Ogando

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

Piracicaba
2019

Felipe Iwagaki Braga Ogando
Engenheiro Agrônomo

Aplicação da eletrocoagulação na purificação e clarificação do caldo de cana-de-açúcar

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 Doutor em Ciências. Área de concentração: Microbiologia Agrícola

Piracicaba
2019

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

Ogando, Felipe Iwagaki Braga

Aplicação da eletrocoagulação na purificação e clarificação do caldo de cana-de-açúcar / Felipe Iwagaki Braga Ogando. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2019.

137 p.

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

1. Eletrocoagulação com eletrodos de alumínio 2. Eletrocoagulação com eletrodos de ferro 3. Fabricação de açúcar cristal 4. Otimização de processo I. Título

DEDICATÓRIA

Dedico o presente trabalho à minha avó Aiko Iwagaki por sempre sonhar em ter um neto doutor da USP.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, José Álvaro e Marilsa, pelo apoio incondicional ao longo do processo.

A minha noiva, Bruna Wruck, pela companhia, carinho e apoio.

A minha irmã por estar disponível sempre que preciso.

Ao meu orientador Claudio Lima de Aguiar pela orientação, oportunidades criadas, companhia e amizade ao longo dos trabalhos.

Aos meus companheiros de Laboratório Hugot de Tecnologia do Açúcar pelo convívio e amizade desenvolvida.

Aos professores Francisco José Heredia e Dolores Hernanz por abrirem as portas da *Universidad de Sevilla* e por tudo que me ensinaram.

A empresa Metrohm pelo suporte nas análises de voltametria.

Ao Prof. Marco Aurélio Zezzi por auxiliar nas análises de ICP-MS.

A equipe de basquete masculina da ESALQ que proporcionou ótimos momentos durante os 4 anos.

A CAPES pelo apoio financeiro no início do doutorado.

A Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de doutorado através do processo nº 2016/05123-1 e pela Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior pelo processo nº 2018/01452-6.

BIOGRAFIA

Ao longo dos quatro anos de doutorado o aluno desenvolveu as seguintes atividades:

- Projetos:
  - Bolsa de Estágio e Pesquisa no Exterior (Processo FAPESP: 2018/01452-6). *Behavior of color of sugarcane juice treated by electrocoagulation. Universidad de Sevilla.* 19/03/2018 – 13/09/2018.

- Artigos publicados:
  - 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 TECHNOLOGY, v. 22, epub, 2019.
  - **OGANDO, F. I. B.**; AGUIAR, C. L.; VIOTTO, J. V. N.; HEREDIA, F. H.; HERNANZ, D. Removal of phenolic, turbidity and color in sugarcane juice by electrocoagulation as a sulfur-free process. FOOD RESEARCH INTERNATIONAL, v. 122, p. 643-652, 2019.
  - GARCIA, L. G. C. ; SILVA, F. A. ; ASQUIERI, E. R. ; VILAS BOAS, E. V. B. ; **OGANDO, F. I. B.** ; AGUIAR, C. L. ; DAMIANI, C. . Proximate composition, minerals profile, and predominant sugars by ion chromatograph along the physiological development of jabuticaba var. Pingo de mel. CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS (ONLINE), p. 1-6, 2018.
  - DA SILVA, M. M. M.; DA SILVA, E. P. ; DA SILVA, F. A. ; **OGANDO, F. I. B.** ; AGUIAR, C. L. ; DAMIANI, C. Physiological development of cagaita (*Eugenia dysenterica*). FOOD CHEMISTRY, v. 217, p. 74-80, 2017.
  - **OGANDO, F. I. B.**; SARTORI, J. A. S.; MAGRI, N. T. C.; AGUIAR, C. L. Pretreatment of sugarcane top leaves by ozonation as a promotion of susceptibility to hidrolysis. JOURNAL OF BIOENERGY AND FOOD SCIENCE, v. 3, p. 197-206, 2016.

- Artigos aceitos para publicação
    - SILVA, G.S.; ANTUNES, A.F.; **OGANDO, F.I.B.**; AGUIAR, C.L.; GLORIA, B.A. Structures related to resprouting potential of two *Myrtaceae* species from Cerrado: morpho-anatomical and chemical studies. ANNALS OF THE BRAZILIAN ACADEMY OF SCIENCES. 2018.

- Congressos, simpósios e cursos:
    - Participação no *International Symposium on Fungal Stress* (08 a 11 de maio de 2017 – Goiânia/GO).
    - Organização do "1º Seminário sobre métodos analíticos avançados em microbiologia" (28 de agosto de 2017 – Piracicaba/SP)
    - Trabalho apresentado no 25º Simpósio Internacional de Iniciação Científica e Tecnológica da USP (04 e 05 de setembro de 2017 – Piracicaba/SP): Autores: G.H. Loretti; F.I.B. Ogando; J.R. Jambassi, C.L. Aguiar. "Isotermas de sorção de umidade sobre cristais de açúcar e seus impactos na qualidade" (Pôster).
    - Palestra: F.I.B. Ogando. "Ciência do solos e seus microrganismos". (02 de agosto de 2017). ETEC Trajano Limeira – Limeira/SP
    - Participação no *31st EFFoST International Conference: Food Science and Technology Challenges for the 21st Century* (13 a 16 de novembro de 2017 – Sitges/Barcelona).
    - Trabalhos apresentados no *31st EFFoST International Conference: Food Science and Technology Challenges for the 21st Century* (13 a 16 de novembro de 2017).
    - F.I.B. Ogando; G.S. Pessoa; M.A.Z. Arruda; C.L. Aguiar. "*ICP-MS determination of aluminium displacement in the sugarcane phases treated by electrocoagulation*" (Pôster).
    - N.T.C. Magri; F.I.B. Ogando; L.E.A. Camargo; C.L. Aguiar "*Ratoon stunting disease affecting technological quality of sugarcane juice*" (Pôster).
    - G. R. Manarim; N.T.C. Magri; F.I.B. Ogando; C.L. Aguiar. "*Complex borer-rot in a technology quality of sugarcane juice*" (Pôster).

- Participação no curso: *El Color: Fundamentos y Aplicaciones* (19 a 23 de março 2018 – Universidad de Sevilla).
- Participação no curso: *Búsqueda y Gestión de la Información (CCP)* (20 de março de 2018 – Universidad de Sevilla).
- Participação no curso: *Formación Continua en Fundamentos Teórico-Prácticos del Análisis de Pigmentos de Interés Agroalimentario* (11 a 15 de março de 2019).

- Bancas:
  - Membro titular da banca de Estágio Profissionalizante intitulado "Estágio profissionalizante na área de *Digital Farming* na empresa Bayer S/A". Discente: Lucas Putti. Duração: 1h. Data: 14 de dezembro de 2017.
  - Membro titular da banca de Trabalho de Conclusão de Curso intitulado: "Influência do complexo broca-podridão nas características tecnológicas e físico-químicas do caldo de cana-de-açúcar". Discente: Lucas Putti. Duração: 2h. Data: 14 de dezembro de 2017.

“Devemos usar o tempo sabiamente e nos darmos conta de que sempre é momento oportuno para fazer as coisas bem”

Nelson Mandela

SUMÁRIO

RESUMO....11
ABSTRACT....13
1. INTRODUÇÃO....21
Referências....22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA....25
2.1. A cana-de-açúcar e o setor sucroenergético....25
2.2. A importância dos pigmentos do caldo de cana-de-açúcar....26
2.3. Clarificação do caldo e a problemática do sulfito....30
2.4. Processos alternativos de tratamento do caldo de cana-de-açúcar....32
2.4.1. Eletrocoagulação....33
2.4.2. Peroxidação e a reação de Fenton....36
2.4.3. Peroxi-eletrocoagulação....38
Referências....40
3. PURIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR UTILIZANDO ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODOS DE ALUMÍNIO....49
RESUMO....49
ABSTRACT....49
3.1. Introdução....50
3.2. Material e métodos....52
3.2.1. Estruturação do lay-out do reator....52
3.2.2. Delineamento experimental....52
3.2.2.1. Planejamento Fatorial Fracionado....53
3.2.2.2. Cinética de redução de cor Icumsa e turbidez....54
3.2.3. Análises químicas do caldo de cana-de-açúcar....55
3.2.3.1. Fatorial fracionado – caracterização do caldo....55
3.2.3.2. Fatorial fracionado – avaliação dos resultados....56
3.2.3.2.1. Cor Icumsa....56
3.2.3.2.2. Açúcares redutores por ácido 3-5-dinitrossalicílico (3,5-DNS)....56
3.2.3.2.3. Turbidez....57
3.2.3.2.4. Pol%caldo (porcentagem de sacarose aparente)....57
3.2.3.2.5. Quantificação de alumínio....57
3.2.4. Cinética de degradação – avaliação dos resultados....61
3.2.4.1.1. Cor Icumsa e Turbidez....61
3.2.4.1.2. Compostos fenólicos simples....61
3.2.4.1.3. Compostos fenólicos totais....62
3.2.4.1.4. Parâmetros de cor CIELAB....62
3.2.4.1.5. Análises estatísticas....63
3.3. Resultados....64
3.3.1. Planejamento fatorial fracionado....64
3.3.1.1. Cor Icumsa....65
3.3.1.2. Turbidez....69
3.3.1.3. Pol%caldo....72

3.3.1.4. Açúcares redutores 76
3.3.1.5. Quantificação do alumínio 79
3.3.1.5.1. Quantificação de alumínio por Espectrometría de Massas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) 79
3.3.1.5.2. Quantificação de alumínio por voltametria 81
3.3.2. Eletrocoagulação: cinética de degradação de cor do caldo de cana-de-açúcar 82
3.3.2.1. Turbidez e cor Icumsa do caldo de cana-de-açúcar durante a cinética. 83
3.3.3. Compostos fenólicos: quantificação e impacto da eletrocoagulação 86
3.3.4. Evolução cromática do caldo de cana-de-açúcar durante a cinética de degradação de cor 89
3.4. CONCLUSÃO 93

Referências 94

4. ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODOS DE FERRO ASSOCIADO A UTILIZAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NA CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR 99

RESUMO 99

ABSTRACT 99

4.1. Introdução 100
4.2. Material e métodos 102
4.2.1. Estruturação do layout do reator da eletrocoagulação com eletrodos de ferro 102
4.2.2. Delineamento experimental – Eletrocoagulação 103
4.2.2.1. Análise da descontaminação microbilógica da eletrocoagulação ... 104
4.2.2.2. Impacto da eletrocoagulação na fermentação 105
4.2.3. Delineamento experimental – Eletrocoagulação associado a adição externa de peróxido de hidrogênio 106
4.2.4. Estruturação do layout do reator de peroxi-coagulação 107
4.2.5. Delineamento experimental da peroxi-coagulação 108
4.2.5.1. Determinação de peróxido de hidrogênio na solução 109
4.3. Resultados 110
4.3.1. Otimização da eletrocoagulação com eletrodos de ferro 110
4.3.2. Descontaminação microbiológica por eletrocoagulação 120
4.3.3. Fermentação de caldo de cana-de-açúcar tratado por eletrocoagulação 122
4.3.4. Efeito da aplicação externa de peróxido de hidrogênio em caldo de cana-de-açúcar tratado por peróxido de hidrogênio 124
4.3.5. Peroxi-eletrocoagulação – Ensaios preliminares de viabilidade do reator 129
4.4. Conclusão 132

Referências 133

5. CONCLUSÕES 137

RESUMO

Aplicação da eletrocoagulação na purificação e clarificação do caldo de cana-de-açúcar

A cor é um atributo muito importante para a fabricação de açúcar uma vez que ela está relacionada diretamente a qualidade e valor do produto. Um dos gargalos da produção de açúcar no Brasil é a utilização de sulfito durante o processo de clarificação, tal técnica permite um residual de enxofre que limita a comercialização do açúcar branco para mercados importantes como o europeu. É criado então a necessidade de buscar processos alternativos de clarificação. A eletrocoagulação surge como um candidato devido seu sucesso no tratamento de muitos compostos orgânicos. O presente trabalho buscou avaliar a capacidade da eletrocoagulação na clarificação do caldo de cana-de-açúcar. O trabalho foi dividido em duas partes, num primeiro momento foi testado as variáveis que influenciam na performance da eletrocoagulação com eletrodos de alumínio. Foi utilizado um delineamento fatorial fracionado com a metodologia da superfície de resposta para avaliar a influência da tensão, pH, sólidos solúveis totais (Brix), temperatura e distância dos eletrodos no processo eletrocoagulativo. As respostas foram: turbidez, cor Icumsa, teor de sacarose aparente (pol%caldo) e açúcares redutores (AR). O residual de alumínio também foi analisado pela voltametria e pela espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Ainda para os eletrodos de alumínio foram avaliados a cor Icumsa, turbidez, concentração de compostos fenólicos e parâmetros de cor CIELAB através de cinéticas. O planejamento fatorial fracionado indicou que a eletrocoagulação com eletrodos de alumínio reduziu a cor e a turbidez, em especial a baixo pH (2,5), alta tensão (25 V) e mínima distãncia entre os eletrodos (1,0 cm). Todavia, nessas condições a sacarose foi degradada a AR. A concentração do alumínio residual após o tratamento foi elevado somando as três fases formadas, porém apenas 2% do alumínio ficou no caldo clarificado. O estudo cinético indicou que maiors tensões atingiram maiores reduções de cor Icumsa, turbidez e compostos fenólicos totais (embora sem impactar no conteúdo de compostos fenólicos simples). A colorimetria triestímulos apresentou alguns comportamentos que foram além das análises tecnológicas, incluindo que o tratamento com maior tensão 65 V) mudou a pigmentação do caldo de cana-de-açúcar e teve uma estabilização do croma. Num segundo momento foi avaliada a capacidade da eletrocoagulação com eletrodos de ferro e seu impacto na descontaminação microbiológica do caldo e fermentação. Também se objetivou avaliar a combinação da eletrocoagulação com a peroxidação e peroxi-oxidação. Foi executado um planejamento fatorial completo 2^3. Os fatores avaliados foram: pH inicial, corrente aplicada e tempo de reação. As respostas foram açúcares redutores (AR) e turbidez. Nas condições ótimas (pH 4,9; 0,77 A e 29 min), houve diminuição da turbidez em 92%, sem grandes variações nos teores de AR. As condições otimizadas reduziu a carga microbiana do caldo de cana-de-açúcar, e não houve variação no processo fermentativo. A combinação da eletrocoagulação com a aplicação externa de peróxido de hidrogênio reduziu em mais de 80% a absorbância a 420 nm, porém sem impacto na turbidez e com aumento de AR de até 40%. As varreduras de absorbância indicaram que a eletrocoagulação e o peróxido atuaram

na redução de compostos fenólicos. Por fim, não foi possível otimizar a peroxi-eletrocoagulação devido a falta de eletrodos de qualidade.

Palavra-chave: Eletrocoagulação com eletrodos de alumínio, Eletrocoagulação com eletrodos de ferro, Fabricação de açúcar cristal, Otimização de processo

ABSTRACT

Electrocoagulation application in the purification and clarification of sugarcane juice

The color is an important attribute for the sugar manufacturing since it has correlation with the final product quality and value. One of the sugar manufacturing problems in Brazil is the use of sulfitation during clarification process; this technique allows for residual sulfur that limits the commercialization of Brazilian white crystal sugar to important market as European. Then there is a need to find alternative processes of clarification. Electrocoagulation emerges as an possibility due its success in the treatment of many organic compounds. This research aimed to evaluate the electrocoagulation capacity in the sugarcane juice clarification. The Thesis is divided in two parts, in the first moment it was tested the variables that influence in the electrocoagulation with aluminum electrodes. This work chapter evaluated the variables which influence the electrocoagulation with aluminium electrode performance on the sugarcane juice purification. A fractional factorial design with the surface response methodology was used to evaluate the influence of voltage, pH, soluble solids total (Brix), temperature and distance between the electrodes in the electrocoagulation process. The outputs were turbidity, Icumsa color, content of sucrose (as pol%juice) and reducing sugars (RS). Residual aluminum was also analyzed by voltammetry and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). After that, it was evaluated Icumsa color, turbidity, phenolic compounds content and CIELAB color parameters by kinetics. The factorial design showed that electrocoagulation with aluminum electrodes reduced color and turbidity, in special at low pH (2.5), the highest voltage (25 V) and minimal distance of electrode (1.0 cm). Although in this condition sucrose was degradated to RS. The residual aluminum concentration in the three phases formed after the treatment was elevated, only 2% stayed in the clarified juice though. Then the kinetics presented that higher voltage treatments achieved greater reduction of Icumsa color, turbidity and total phenolic compounds (although it was not impacted simple phenolic content). Triestimulus colorimetry presented some pattern that went beyond from technological analysis, including that highter tension essay (65 V) changed the pigmentation of sugarcane juice and an early stabilization on chroma. In a second momento, it was evaluated sugarcane juice clarification by electrocoagulation with iron electrodes and their impact on microbial decontamination and fermentation. It was also aimed to evaluate the combination of electrocoagulation with peroxidation and peroxi-coagulation. It was executed a complete factorial design 23. The factors were initial pH, current and time. The outputs were turbidity reduction and reducing sugars (RS) concentration. In the optimal condition (pH 4.9; 0,77 A e 29 min), there were 92% turbidity reduction, without higher variation in RS content. The optimal condition were capable of microbial reduction from sugarcane juice too, there is no variation of fermentation. The combination of electrocoagulation with external application of hydrogen peroxide reduced more than 80 % of absorbance at 420 nm, however there were no impact on turbidity and the RS content increase up to 40%. The scanning showed electrocoagulation and H_2O_2 reduced phenolic compounds. Then, it was not possible optimize peroxi-electrocoagulation due the lack of quality electrodes..

Keywords: Electrocoagulation with aluminum electrode, Electrocoagulation with iron electrode, Sugar manufacturing, Process optimization

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ácido caféico e sinapínico são exemplos de ácidos fenólicos presentes no caldo, enquanto que apigenina e luteolina são exemplos de flavonoides. 28

Figura 2 - Reação de Maillard com destaque para a formação de acrilamida (*acrylamide*) composto tóxico para seres humanos (MARTINS; JOGEN; VAN BOEKEL, 2001). 29

Figura 3 – Processo de caramelização a partir da sacarose (LAVANYA et al., 2019). 30

Figura 4 - Interações que ocorrem ao longo da reação de eletrocoagulação (HOLT et al., 2002). 35

Figura 5 - Reações e mecanismo de ação no processo de peroxi-eletrocoagulação (NORDIN et al., 2019). 39

Figura 6 – *Layout* do reator utilizado nos ensaios de eletrocoagulação. 52

Figura 7 - Pareto (a 5% de significância) avaliando a influência dos fatores pH, temperatura (Temp.), tensão (Volt.), distância entre os eletrodos (Dist.), concentração de sólidos solúveis totais (Brix) e suas respectivas interações na análise de cor Icumsa. As barras que se estendem além da linha vermelha indicam que o fator foi significativo. 66

Figura 8 - Efeito médio dos fatores não combinados para cor Icumsa. Sendo Temp. (temperatura), Volt. (tensão) e Dist. (distância entre os eletrodos). Os valores dos eixo X, -1 e 1 indicam os pontos máximos e mínimos testados, enquanto que o eixo Y são os valores médios de cor Icumsa. 66

Figura 9 - Interação entre os fatores para cor Icumsa. As intersecções entre os fatores indicam significância no resultado. Sendo Temp. (temperatura), Volt. (tensão) e Dist. (distância entre os eletrodos). Os valores dos eixo X, -1 e 1 indicam os pontos máximo e mínimos testados, enquanto que o eixo Y são os valores médios de cor Icumsa. 67

Figura 10 - Interações entre tensão (Volt.) e os parâmetros (a) distância entre os eletrodos (Dist.); (b) temperatura (Temp.); (c) pH e (d) Brix com a cor Icumsa. Os valores dos eixos X e Y, -1 e 1, indicam os pontos máximos e mínimos dos fatores. 68

Figura 11 - Pareto (a 5% de significância) avaliando a influência dos fatores pH, temperatura (Temp.), tensão (Volt.), distância entre os eletrodos (Dist.), concentração de sólidos solúveis totais (Brix) e suas respectivas interações na análise de turbidez. As barras que se estendem além da linha vermelha indicam que o Fator foi significativo. 69

Figura 12 - Efeito médio dos fatores não combinados para turbidez. Sendo Temp. (temperatura), Volt. (tensão) e Dist. (distância entre os eletrodos). Os valores dos eixo X, -1 e 1 indicam os pontos máximos e mínimos testados, enquanto que o eixo Y são os valores médios de turbidez. 70

Figura 13 - Interação entre os fatores para turbidez. As intersecções entre os fatores indicam significância no resultado. Sendo Temp. (temperatura), Volt. (tensão) e Dist. (distância entre os eletrodos). Os valores dos eixo X, -1 e 1 indicam os pontos máximos e mínimos testados, enquanto que o eixo Y são os valores médios de turbidez. 70

Figura 14- Interações entre tensão (Volt.) e os parâmetros (a) distância entre os eletrodos (Dist.); (b) temperatura (Temp.); (c) pH e (d) Brix com a turbidez. Os valores dos eixos X e Y, -1 e 1, indicam os pontos máximos e mínimos dos fatores. 71

Figura 15 - Pareto (a 5% de significância) avaliando a influência dos fatores pH, temperatura (Temp.), tensão (Volt.), distância entre os eletrodos (Dist.), concentração de sólidos solúveis totais (Brix) e suas respectivas interações na análise de pol%caldo. As barras que se estendem além da linha vermelha indicam que o Fator foi significativo 73

Figura 16 - Efeito médio dos fatores não combinados para pol%caldo,. Sendo Temp. (temperatura), Volt. (tensão) e Dist. (distância entre os eletrodos). Os valores dos eixo X, -1 e 1 indicam os pontos máximos e mínimos testados, enquanto que o eixo Y são os valores médios de pol%caldo. 74

Figura 17 - Interações entre os fatores para pol%caldo. As intersecções entre os fatores indicam significância no resultado. Sendo Temp. (temperatura), Volt. (tensão) e Dist. (distância entre os eletrodos). Os valores dos eixo X, -1 e 1 indicam os pontos máximos e mínimos testados, enquanto que o eixo Y são os valores médios de pol%caldo. 74

Figura 18 - Interações entre tensão (Volt.) e os parâmetros (a) distância entre os eletrodos (Dist.); (b) temperatura (Temp.); (c) pH e (d) Brix com pol%caldo. Os valores dos eixos X e Y, -1 e 1, indicam os pontos máximos e mínimos dos fatores. 75

Figura 19 - Pareto (a 5% de significância) avaliando a influência dos fatores pH, temperatura (Temp.), tensão (Volt.), distância entre os eletrodos (Dist.), concentração de sólidos solúveis totais (Brix) e suas respectivas interações na análise de açúcares redutores. As barras que se estendem além da linha vermelha indicam que o Fator foi significativo. 76

Figura 20 - Efeito médio dos fatores não combinados para açúcares redutores. Sendo Temp. (temperatura), Volt. (tensão) e Dist. (distância entre os eletrodos). Os valores dos eixo X, -1 e 1 indicam os pontos máximos e mínimos testados, enquanto que o eixo Y são os valores médios de açúcares redutor..... 77

Figura 21 - Interação entre os fatores para açúcares redutores. As intersecções entre os fatores indicam significância no resultado. Sendo Temp. (temperatura), Volt. (tensão) e Dist. (distância entre os eletrodos). Os valores dos eixo X, -1 e 1 indicam os pontos máximos e mínimos testados, enquanto que o eixo Y são os valores médios de açúcares redutor. 77

Figura 22 - Interações entre tensão (Volt.) e os parâmetros (a) distância entre os eletrodos (Dist.); (b) temperatura (Temp.); (c) pH e (d) Brix com os açúcares redutores. Os valores dos eixos X e Y, -1 e 1, indicam os pontos máximos e mínimos dos fatores.....78

Figura 23 - Curva de calibração externa obtida para o método de quantificação de alumínio por voltametria. 82

Figura 24 - Evolução da luminosidade do caldo de cana-de-açúcar ao longo da cinética de degradação da cor. 90

Figura 25 - Evolução do croma ao longo dos ensaios eletrocoagulativos do caldo de cana-de-açúcar durante a cinética de degradação da cor. 91

Figura 26 - Evolução da tonalidade do caldo de cana-de-açúcar ao longo do processo eletrocoagulativo através do plano (a*b*). 92

Figura 27 - Fonte de energia DC regulada Hf-3205S (Hikari Ferramentas) utilizada para fornecimento de corrente nos ensaios de eletrocoagulação com eletrodos de ferro. 102

Figura 28 - Reator de peroxi-coagulação. Sendo que as entradas livres foram utilizadas para aplicação do oxigênio e a outra para coleta de amostras. 108

Figura 29 – Filtro de admissão de fase móvel utilizado para aplicação de oxigênio na solução. 108

Figura 30 - Efeito médio dos fatores não combinados para redução de turbidez. Os valores dos eixo X indicam os pontos máximos e mínimos testados para cada fator (Tempo – min; pH e Corr – A), enquanto que o eixo Y são os valores médios da redução de turbidez (Turb Red). 112

Figura 31 - Gráfico de interação dos fatores na redução de turbidez. Onde Corr significa corrente. 113

Figura 32 - Gráfico de contorno do desempenho do processo na redução de turbidez (valores em decimais). Combinação entre: (a) tempo e pH; (b) corrente (Corr) e tempo; (c) Corr e pH. 114

Figura 33 - Efeito médio dos fatores não combinados para variação de AR. Os valores dos eixo X indicam os pontos máximos e mínimos testados para cada fator (Tempo – min; pH e Corr – A), enquanto que o eixo Y são os valores médios da variação de AR (Turb Red).....116

Figura 34 - Gráfico de interação dos fatores na variação da concentração de AR. Onde Corr significa corrente. 117

Figura 35 - Gráfico de contorno do desempenho do processo na redução de turbidez (valores em decimais). Combinação entre: (a) tempo e pH; (b) corrente (Corr) e tempo; (c) Corr e pH. 118

Figura 36 – Mecanismos de redução de bactérias por eletrocoagulação proposto por Delaire et al. (2015) (DELAIRE et al., 2015). 121

Figura 37 – Mecanismo de interação proposto por Delaire et al. (2016) entre as bactérias e os coágulos de Fe gerados pela eletrocoagulação (Fe-EC) (DELAIRE et al., 2016). 121

Figura 38 – Concentração de células de levedura ao longo do processo de fermentação comparando o caldo controle e o tratado por eletrocoagulação com eletrodos de ferro. 123

Figura 39 – Porcentagem de biomassa ao longo do processo de fermentação comparando o caldo controle e o tratado por eletrocoagulação com eletrodos de ferro. 123

Figura 40 – Consumo de sólidos solúveis totais (em % de Brix) ao longo do processo de fermentação comparando o caldo controle e o tratado por eletrocoagulação com eletrodos de ferro. 124

Figura 41 - Análise de componentes principais entre as diferentes combinações entre eletrocoagulação e peroxidação. 128

Figura 42 - Análise de componentes principais entre as diferentes combinações entre eletrocoagulação e peroxidação. 129

Figura 43 – Efeito médio dos fatores não combinados para geração de H_2O_2. Os valores dos eixo X indicam os pontos máximos e mínimos testados para cada fator (pH, tensão e oxigênio dissolvido), enquanto que o eixo Y são os valores médios da geração de peróxido de hidrogênio. 130

Figura 44 - Gráfico de Pareto indicando os fatores significativos na geração de peróxido de hidrogênio (a) e no aumento da temperatura (b). 131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Demanda de alumínio e consumo de energia para remoção de poluentes da água. 35

Tabela 2 - Valores utilizados no planejamento fatorial fracionado. 53

Tabela 3 - Delineamento fatorial fracionado 2^{5-1} para avaliação da eletrocoagulação com eletrodos de alumínio. 54

Tabela 4 - Parâmetros do voltímetro para análise de alumínio. 60

Tabela 5- Fatorial fracionado 2^{5-1} com as combinações dos parâmetros (pH - X_1, temperatura - X_2, tensão - X_3 e distância entre os eletrodos - X_4) e os resultados das respostas (turbidez - Y_1, cor Icumsa - Y_2, Pol(%caldo) - Y_3 e AR - Y_4). 65

Tabela 6 - Concentrações de alumínio após ensaios 5 do planejamento fatorial fracionados.....79

Tabela 7 - Concentração de alumínio do caldo de cana-de-açúcar sem tratamento e de cada fase dos Ensaios A e B.....81

Tabela 8 - Valores de recuperação do padrão adicionado (*spike*) à amostras de caldo de cana-de-açúcar que não sofreram o tratamento e dos Ensaios A e B.....82

Tabela 9 - Cor Icumsa e turbidez do caldo de cana-de-açúcar (e seus respectivos desvios padrões) ao longo do tratamento eletrocoagulativo. Os valores estão porcentagem de redução (%). 84

Tabela 10 - Concentração e desvio padrão de compostos fenólicos individuais do caldo de cana-de-açúcar expressos em mg L^{-1} identificados durante os tratamentos de eletrocoagulação. 88

Tabela 11 - Concentração e desvio padrão de compostos fenólicos totais em porcentagem de redução (%) durante a cinética de degradação do caldo de cana-de-açúcar tratada pelo processo eletrocoagulativo. 89

Tabela 12 - Delineamento fatorial fracionado 2^{5-1} para avaliação da eletrocoagulação com eletrodos de alumínio. A tabela contém os valores codificados (-1, +1, 0, -α e + α) e entre parênteses os valores reais. 104

Tabela 13 - Parâmetros do planejamento fatorial do teste preliminar do Eletro-Fenton. 109

Tabela 14 - Ensaios do planejamento fatorial do teste preliminar do Eletro-Fenton. 109

Tabela 15 – Resultados dos 17 ensaios (E.) do planejamento fatorial fracionado 2^3. Os parâmetros foram tempo - X1, pH - X2 e corrente - X3. E os resultados foram redução de turbidez - Y1 e variação de açúcares redutores - Y2. 111

Tabela 16 – Concentração de açúcares redutores (AR) e taxas de redução de turbidez (%) e cor (%) após o tratamento eletrocoagulativo combinado com a peroxidação. Os Ensaios foram nomeados de acordo com a concentração de peróxido de hidrogênio aplicado. Letras distintas na mesma coluna indicam que houve diferença significativa entre as médias com significância a 5%. 126

Tabela 17 - Quantidade de peróxido de hidrogênio gerado (mg L^{-1}) e temperatura (ºC) durante os ensaios do planejamento fatorial 2^3 dos ensaios preliminares de EletroFenton. 130

1. INTRODUÇÃO

A cor é um importante atributo no valor do açúcar cristal e, por isso, essa característica ganha especial atenção ao longo do tratamento. Existem quatro causadores de cor: pigmentos da cana-de-açúcar (por exemplo: clorofilas, xantofilas, carotenóides e antocianinas), melanoidinas, caramelos e produtos da degradação alcalina de frutose. Os três últimos são promovidos durante o processamento da cana-de-açúcar pelas usinas (DAVIS, 2001).

A sulfitação é a ferramenta mais utilizada nas refinarias brasileiras para decaimento da cor (REIN, 2007). Porém, existem sérios problemas relacionados ao processo de sulfitação. Normas de segurança alimentar, questões operacionais (segurança do trabalho e dificuldades de ajuste do processo), ambientais (poluição atmosférica e chuva ácida) e possibilidade de riscos à saúde humana limitam a utilização do sulfito como clarificante (MACHADO; TOLEDO, 2006). Dessa forma existem barreiras para a exportação do açúcar branco brasileiro, e consequentemente, o Brasil acaba exportando basicamente o açúcar *Very High Polarity*, conhecido como açúcar VHP e que possui baixo valor agregado (MORILLA; ALVES; AGUIAR, 2015).

Dentre os possíveis substitutos da sulfitação, a aplicação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) possui destaque devido ao alto potencial de oxidação 1,77 V, não necessitar de mudanças nos métodos tradicionais e por possuir condições ótimas de trabalho próximas das ambientais (SARTORI et al., 2015; MORALES et al., 2018). Existem duas formas de uso do peróxido de hidrogênio. Uma delas é a aplicação direta do H_2O_2 e a outra consiste na geração eletroquímica que combate as desvantagens do método convencional, como necessidade de transporte e armazenamento e utilização de altas temperatura e pressão (REIS et al., 2012). Para tornar o processo mais completo foi desenvolvido a peroxi-coagulação que combina o método eletroquímico de geração de H_2O_2 com utilização de íons de ferro como catalisadores e coagulantes (POZA-NOGUEIRAS et al., 2018).

A eletrocoagulação-eletroflotação também surge como alternativa para o processo de purificação do caldo. A técnica vem sendo aplicada no tratamento de água, águas residuárias e outros resíduos da indústria (como da extração de óleo). Essa metodologia consiste na geração *in-situ* de coagulantes a partir da aplicação

de corrente elétrica no anôdo. Os coagulantes são capazes de neutralizar as impurezas e sedimenta-las ou flotá-las (MOLLAH et al., 2001; TAK et al., 2015; GARCIA-SEGURA et al., 2017; YAVUZ; ÖGÜTVEREN, 2018).

Acredita-se que a eletrocoagulação e a sua combinação com a peroxidação possam ser utilizadas como alternativa para decaimento da cor em caldo de cana-de-açúcar. Dentro desse cenário, o presente trabalho possuiu como objetivo geral determinar a eficiência da eletrocoagulação no decaimento de cor e turbidez em caldo de cana-de-açúcar. Os objetivos específicos foram:

(1) Estruturação do reator eletroquímico e definição das condições ótimas para as reações de eletrocoagulação testando eletrodos de alumínio e ferro;
(2) Definição das condições experimentais ótimas para as reações eletroquímicas de clarificação combinando com a aplicação de peróxido de hidrogênio;
(3) Avaliação e análise da eficiência dos processos na clarificação do caldo de cana-de-açúcar com foco na qualidade tecnológica;
(4) Associar os efeitos dos processos à composição da cor do caldo de cana-de-açúcar;
(5) Avaliar o impacto dos residuais de ferro da eletrocoagulação na descontaminação microbiana e fermentação

Referências

DAVIS, S. B. The chemistry of colour removal. **Proceeding South African Sugar Technology**, n. 75, p. 328–336, 2001.

GARCIA-SEGURA, S. et al. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 801, p. 267–299, 2017.

MACHADO, R. M. D.; TOLEDO, M. C. F. Sulfitos em Alimentos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 9, n. 4, p. 265–275, 2006.

MOLLAH, M. Y. A. et al. Electrocoagulation (EC)- Science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, n. 1, p. 29–41, 2001.

MORALES, M. V. et al. Advanced oxidation process for coke removal: A systematic study of hydrogen peroxide and OH-derived-Fenton radicals of a fouled zeolite. **Applied Catalysis A: General**, v. 562, p. 215–222, 2018.

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.

POZA-NOGUEIRAS, V. et al. Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts – A review. **Chemosphere**, v. 201, p. 399–416, 2018.

REIN, P. **Cane sugar engineering**. [s.l.] Bartens, 2007.

REIS, R. M. et al. Use of gas diffusion electrode for the *in situ* generation of hydrogen peroxide in an electrochemical flow-by reactor. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 2, p. 649–654, 2012.

SARTORI, J. A. de S. et al. 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**, v. 39, n. 6, p. 1826–1831, 2015.

TAK, B. YUL et al. Optimization of color and COD removal from livestock wastewater by electrocoagulation process: Application of Box-Behnken design (BBD). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p. 307–315, 2015.

YAVUZ, Y.; ÖGÜTVEREN, B. Treatment of industrial estate wastewater by the application of electrocoagulation process using iron electrodes. **Journal of Environmental Management**, v. 207, p. 151–158, 2018.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A cana-de-açúcar e o setor sucroenergético

A cana-de-açúcar é uma planta da família *Poaceae* do gênero *Saccharum*, originaria do sul da Ásia. A planta é composta por caldo (86 a 92%) e fibra (8 a 14%). Sendo de 75 a 82% do caldo é água, enquanto que 18 a 25% são sólidos solúveis. Os sólidos solúveis são divididos em açúcares (sacarose – 14 a 24%; glicose – 0,2 a 1%; frutose – 0,2 a 1%) e não açúcares (orgânicos – 0,8 a 1,8%; inorgânicos – 0,2 a 0,7%) (MARQUES et al., 2001; DINARDO-MIRANDA; VASCONCELOS; LANDELL, 2010; HITHAMANI et al., 2018). Os principais parâmetros que avaliam a qualidade da cana-de-açúcar são: pol%caldo (medida pelo polarímetro e refere-se a porcentagem aparente de sacarose no caldo); brix%caldo (porcentagem dos sólidos solúveis contidos em uma solução pura de sacarose, medida pelo refratômetro); pureza aparente (porcentagem de sacarose contida nos sólidos solúveis); fibra (matéria insolúvel contida no caldo); açúcares redutores (concentração de glicose e frutose); impurezas minerais e vegetais (todo material que não é colmo e não se extrai sacarose); açúcares redutores totais (somatório de glicose e frutose presente no caldo após a hidrólise da sacarose); açúcares totais recuperáveis (quantidade de ART recuperada desde a cana até o xarope) e cor Icumsa do caldo (absorbância a 420 nm) (DINARDO-MIRANDA et al., 2008).

A partir da cana-de-açúcar existe um dos setores mais importantes da economia brasileira que é o setor sucro-energético. Em levantamento realizado pela UNICA (2018), o Setor Sucroenergético teve um Produto Interno Bruto (PIB) de aproximadamente US$ 43 bilhões em 2017, cujo o valor correspondeu a aproximadamente 2% do PIB do país; sendo os principais produtos: açúcar, etanol e energia. A cana-de-açúcar foi considerada a principal matriz energética renovável brasileira, tendo sido responsável por 43,5% desse setor (UNICA, 2018). Durante workshop da *Sugar & Ethanol Brazil*, o diretor do Instituto de Tecnologia Canavieira (ITC), Jaime Finguerut afirmou que a cana-de-açúcar representa 10% do PIB do agronegócio, sendo responsável por uma geração de 800 mil empregos (DELCY MAC CRUZ, 2019).

Estima-se uma produção para a safra 2019/2020 de 615,98 milhões de toneladas de cana-de-açúcar (valor 0,7% menor do que na safra 2018/2019). A área a ser colhida será de 8,38 milhões de hectares (redução de 2,4% em relação a 18/19). A principal região produtora de cana-de-açúcar continuará sendo a Sudeste com 392,38 milhões de toneladas processadas, seguida pelas regiões Centro-Oeste com 139,01 milhões de toneladas e Nordeste com 45,77 milhões de toneladas. As regiões sul e norte somarão 38,81 milhões de toneladas de cana-de-açúcar. A partir da moagem devem ser produzidos 31.796,6 mil toneladas de açúcar e 30,31 bilhões de litros de etanol (CONAB, 2019). O volume de produção brasileiro dos dois produtos garante ao país destaque no mercado internacional. Brasil e Estados Unidos são responsáveis por mais de 80% do etanol produzindo no mundo enquanto que o açúcar brasileiro e indiano representam mais de 30% da produção mundial (KOEHLER et al., 2019; M. SHAHBANDEH, 2019; RAJAEIFAR et al., 2019).

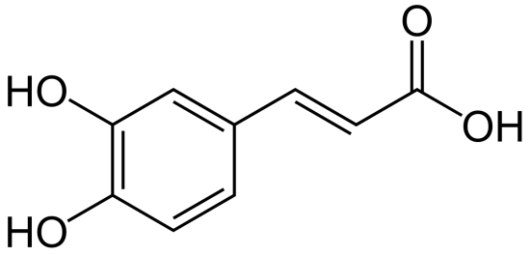
2.2. A importância dos pigmentos do caldo de cana-de-açúcar

Existem diferentes tipos de açúcares produzidos e eles podem ser divididos em dois grupos: (1) açúcares não consumíveis sem reprocesso que seriam os brutos (*Very High Polarity* – VHP e *Very Very High Polarity* – VVHP) e os (2) açúcares consumíveis diretamente ou indiretamente via doces, refrigerantes, biscoistos, etc. No segundo grupo estão os açúcares cristal branco, refinado, orgânico, mascavo, demerara dentre outros (AGUIAR et al., 2015; DIAS et al., 2015; DUARTE et al., 2019; WOLF; HASS, 2019). Com exceção dos açúcares orgânicos, mascavo e demerara, todos os outros possuem especificações que limitam a cor do açúcar (ANDRADE; MEDEIROS; BORGES, 2018). Por exemplo, os açúcares VHP e VVHP devem possuir cor Icumsa de 2.500 e 1.000 UI, respectivamente (TFOUNI; VITORINO; TOLEDO, 2007; KOREA et al., 2012; SOLIANI; GUEDES, 2016), enquanto que os diferentes tipos de açúcares cristais branco devem possuir cor Icumsa entre 100 e 400 UI, sendo os produtos de maior valor agregado aqueles com menor índice (OLIVEIRA; ESQUIAVETO; SILVA JÚNIOR, 2008). Altos valores de cor Icumsa do caldo impactam negativamente no valor de comercialização do açúcar produzido, ademais sua remoção é um fator de aumento do custo de processo.

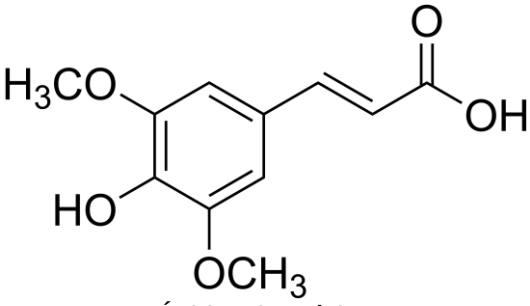
Consequentemente, dentre os parâmetros de cana-de-açúcar avaliados, a cor destaca-se como uma das mais importantes (NGUYEN; ZHANG; DOHERTY, 2015).

A cor do açúcar está diretamente ligada a pigmentação da cana-de-açúcar e com o processamento da matéria-prima. Acredita-se que 2/3 da cor da cana-crua seja devido a reações enzimáticas de compostos fenólicos que ocorrem naturalmente na planta (DAVIS, 2001; NGUYEN; DOHERTY, WILLIAM, 2011). Sendo que a pigmentação está mais relacionadas aos compostos fenólicos polimerizados do que aos compostos simples com baixa massa molecular (CLARKE; GODSHALL, 1988).

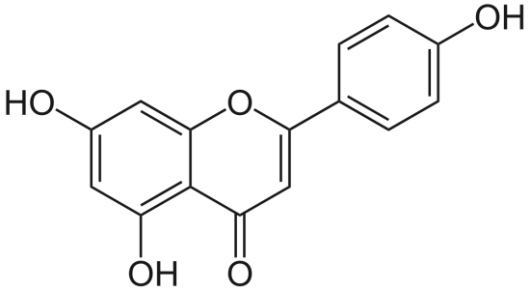
Compostos fenólicos são estruturas químicas que possuem um grupo hidroxílico ligado a um anel aromático e são classificados como fenóis simples (fenilpropanoides simples, derivados de ácido benzóico, lactonas fenilpropanoides) ou complexos (flavonoides). No caldo de cana-de-açúcar eles estão presentes na forma de ácidos fenólicos como os ácidos hidroxicinâmicos (cafeico e sinapínico Figura 1) e de flavonoides (como apigenina e luteolina, Figura 1) (MAURÍCIO DUARTE-ALMEIDA et al., 2006; ABBAS et al., 2014). As folhas e caldo de cana-de-açúcar possuem altas concentrações em especial na forma de *O*- e *C-glicosídeo* (COLOMBO; LANÇAS; YARIWAKE, 2006; MAURÍCIO DUARTE-ALMEIDA et al., 2006; ABBAS et al., 2014). Almeida et al. também destacaram a presença de flavonas (derivados de apigenina, luteolina e tricina) (MAURÍCIO DUARTE-ALMEIDA et al., 2006). Colombo et al. desenvolveram metodologia para quantificação de flavonoides totais em diferentes partes da cana-de-açúcar e encontraram cerca de 0,6 mg mL^{-1} no caldo (COLOMBO; LANÇAS; YARIWAKE, 2006). Tal valor é próximo de produtos tradicionalmente usados como fonte do composto, como por exemplo o suco de laranja que possui aproximadamente 0,70 mg de flavonoide mL^{-1} (GIL-IZQUIERDO et al., 2001).



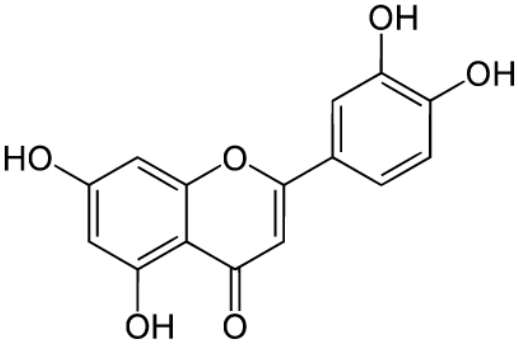
Ácido Caféico



Ácido Sinapínico



Apigenina



Luteolina

Figura 1 **- Ácido caféico e sinapínico são exemplos de ácidos fenólicos presentes no caldo, enquanto que apigenina e luteolina são exemplos de flavonoides.**

Reações não-enzimáticas também geram produtos coloridos como as melanoidinas (reação de *Maillard* – Figura 2), caramelos e produtos da degradação alcalina de frutose (CROGUENNEC, 2016). As melanoidinas são pigmentos resultantes da reação de *Maillard*. Essa reação pode ocorrer em duas situações: altas temperaturas com alto Brix e baixa pureza ou em baixo calor por longos períodos. Em pH neutro, eles são levemente negativos, mas positivo em condições ácidas. As melaninas são sub divisões das melanoidinas, produzidas a partir de reações de fenol-amina. Estas possuem massa molecular média (> 2500 D) e são de difícil remoção do processo. Além da influência na cor e sabor, a reação pode formar acrilamida que é um composto com alta toxicidade (HODGE, 1953; MARTINS; JOGEN; VAN BOEKEL, 2001).

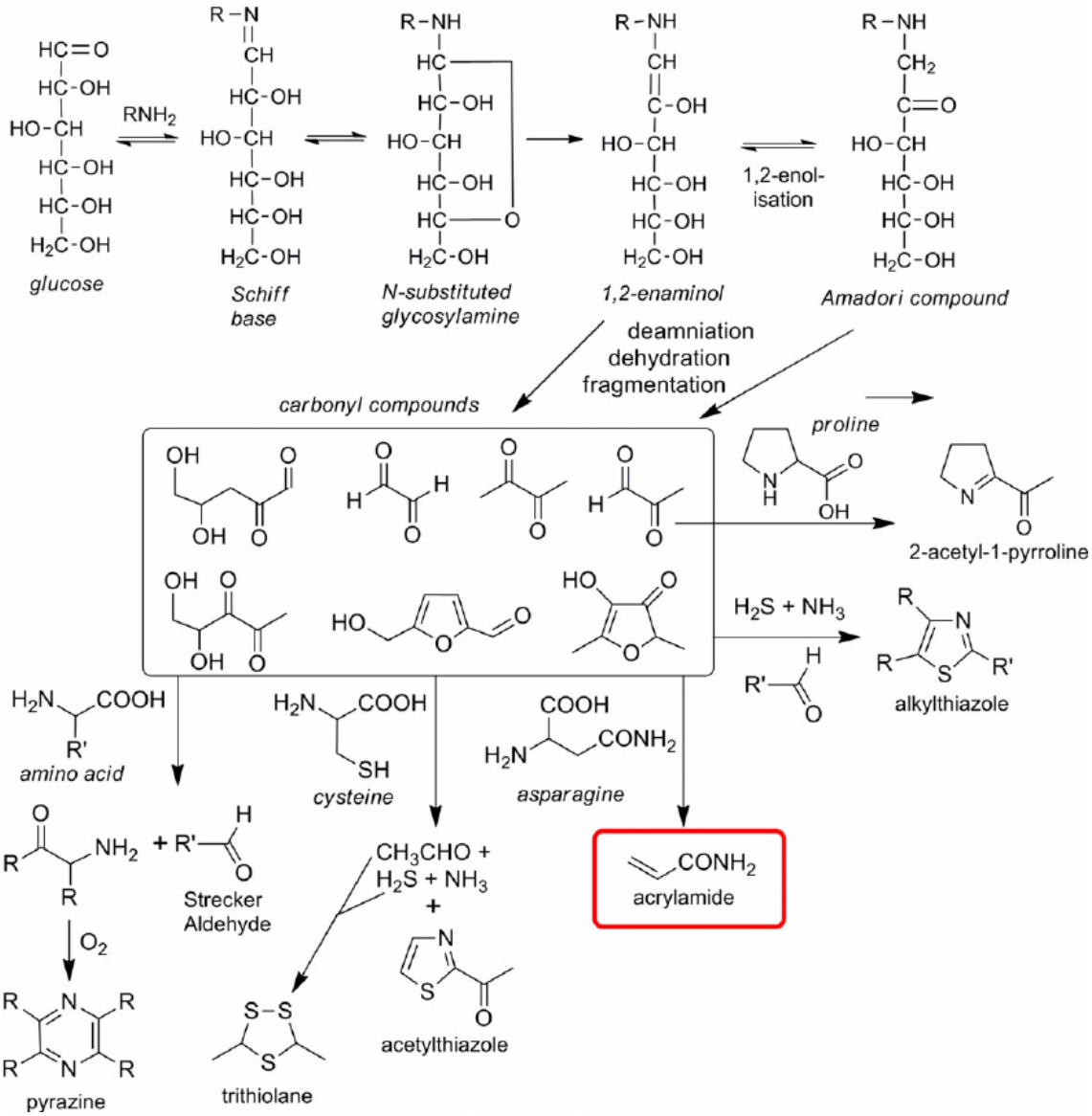


Figura 2 **- Reação de Maillard com destaque para a formação de acrilamida (*acrylamide*) composto tóxico para seres humanos (**MARTINS; JOGEN; VAN BOEKEL, 2001**).**

Outra reação não enzimática que ocorre com o caldo de cana-de-açúcar é a caramelização (Figura 3). Ao longo da caramelização ocorrem uma série de reações como inversão da sacarose em frutose e glicose (primeira etapa do processo), reações de condensação, reações de desidratação, equilíbrio de formas anoméricas e anéis, isomerização de aldoses e cetoses, reações de fragmentação e formação de polímeros insaturados. A primeira mudança perceptível é no aroma após a quebra da glicose e da frutose em compostos voláteis como por exemplo furanos (aroma de caramelo), diacetil (aroma de manteiga), maltol (aroma de tostado) e acetato de etil (aroma frutado). Em um segundo momento ocorre a oligomerização e formação de dímeros de glicose e frutose (glicose e frutose anidrido). A glicose e a

frutose anidrido condensam entre si e desidratam formando o caramelan ($C_{24}H_{36}O_{18}$), caramelen ($C_{36}H_{50}O_{25}$) e caramelin ($C_{125}H_{188}O_{80}$). Nessa etapa ocorre a mudança de cor e textura. Os caramelos possuem alta massa molecular e possuem poucas cargas, não sendo sensíveis ao pH. (MARTINS; JOGEN; VAN BOEKEL, 2001; WOO et al., 2015).

As degradações alcalinas e térmicas de produtos de frutose produzem compostos escuros e ácidos, levando a inversão da sacarose e mais adiante a formação de cor. Esses compostos são normalmente sem cargas e com massa molecular de médio a alto (WOO et al., 2015).

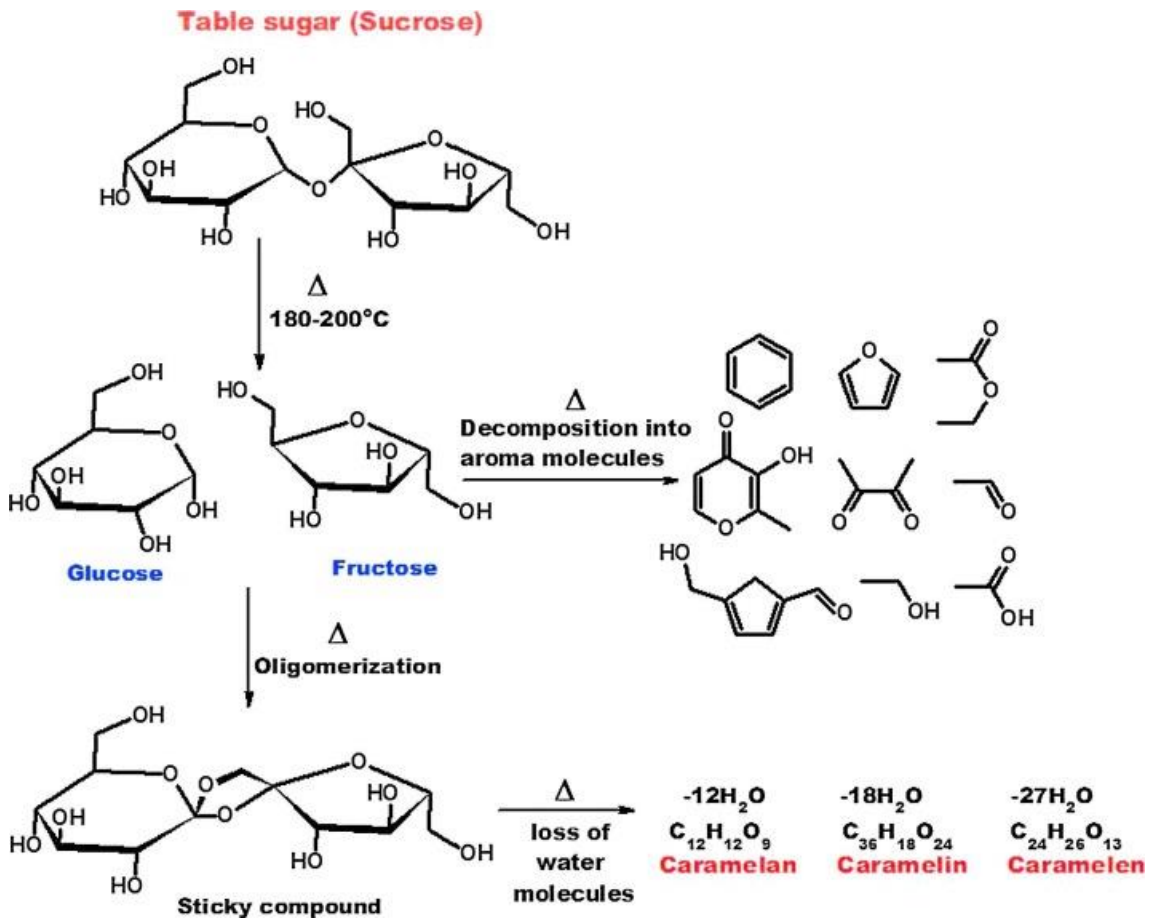


Figura 3 – **Processo de caramelização a partir da sacarose (LAVANYA et al., 2019).**

2.3. Clarificação do caldo e a problemática do sulfito

A produção de açúcar cristal branco a partir de cana-de-açúcar possui as seguintes etapas: plantio e limpeza da cana-de-açúcar; extração; tratamento do

caldo de cana-de-açúcar; evaporação; cristalização da sacarose; centrifugação; secagem e ensacamento dos cristais (REIN, 2007).

O controle da cor na indústria ocorre durante o tratamento do caldo. A escolha de variedades, tempo entre corte e processamento, sanidade da cultura, quantidade de impurezas e o sistema de extração influenciam no desempenho do tratamento e consequente remoção da cor (POEL; SCHIWECK; SCHWARTZ, 1998). Especificamente, o tratamento do caldo contém as etapas de: peneiragem, sulfitação, caleagem, aquecimento, *flasheamento* (eliminação de gases) e decantação das impurezas. Esse conjunto de ações visa (I) maximizar a decantação através da formação de flocos que suspendem toda a matéria; (II) prover condições de temperatura, pH e concentrações de íons que facilitem a precipitação de impurezas (e consequentemente a turbidez e a cor Icumsa), sem que haja grandes perdas de sacarose (por hidrólise ou reações de *Maillard* e/ou caramelização); (III) eliminar microrganismos que possam causar problemas no decorrer do processo (REIN, 2007).

A sulfitação é o processo aprimorado da defecação (aplicação única de cal) mais amplamente utilizado na fabricação de açúcar branco. A ação do 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. A clarificação do caldo pelo processo de sulfitação baseia-se na formação do sulfito de cálcio que é um sal pouco solúvel e precipita arrastando consigo o material coloidal, que posteriormente será removido do fluxo de fabricação (POEL; SCHIWECK; SCHWARTZ, 1998; REIN, 2007). O anidrido sulfuroso ainda exerce diversas funções sobre o caldo: purificante, descorante dada pelo abaixamento do pH, neutralizante, fluidificante, preservativa, precipitativa e inversiva se desejável (CHOU et al., 2006).

Alguns problemas relacionados ao processo são: dificuldades na operacionalidade devido aos baixos valores de pH trabalhados (3,8 a 4,3) que causam perdas de sacarose por inversão; imperfeição na reação de solubilização entre o SO_2 gasoso; presença de enxofre residual no produto final; dificuldades na estocagem; questões ambientais com a queima do enxofre (CHOU et al., 2006). Além disso, o sulfito é relacionado a muitos problemas causados a saúde humana, como urticária, náusea, irritação gástrica e broncoespasmos. Já pessoas com baixa

tolerância ao sulfito sofrerão com hipotensão, tosse, dor no peito e desconforto na garganta (MACHADO; TOLEDO, 2006; MACHADO; TOLEDO; VICENTE, 2009; WYZGA; ROHR, 2015).

Devido todas as consequências negativas causadas pelo enxofre residual no açúcar, o *Codex Alimentarius* determina um limite de 15 mg kg^{-1} de dióxido de enxofre no açúcar branco que está pronto a ser consumido (CODEX ALIMENTARIUS, 2001). Já a Usina Alto Alegre, determina que o seu açúcar refinado amorfo possui como concentração máxima 20 mg kg^{-1} (USINA ALTO ALEGRE,). Outros alimentos como o vinho também estão levantando a necessidade de não utilização de enxofre em seu processsamento (D'AMICO; DI VITA; MONACO, 2016). Dada toda preocupação e dificuldades operacionais existem diversas linhas de pesquisa buscando processos alternativos de clarificação.

Outra defasagem do setor em relação a controle da cor do caldo de cana-de-açúcar é durante o monitoramento. Em usinas de açúcar, a metodologia é baseada em análises laboratoriais definidas pelo *International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis* (Icumsa), onde as variações em absorbância a 420 nm é medida (ICUMSA, 2017). Todavia, os corantes em cana-de-açúcar são bastante heterogêneos e alguns não são indicados nesse comprimento de onda. Por exemplo, a reação de complexação do catecol e ferro que ocorre em caldo de cana-de-açúcar não é sensitiva a 420 nm (CLARKE; GODSHALL, 1988). O Icumsa também possui uma medida oficial a 520 nm e existem alguns trabalhos que usam essa metodologia (PACHECO; CHRISTIAN; FENG, 2012; CHAI et al., 2016). Além do mais, existem algumas recomendações de análises a 280 nm, uma vez que parte dos corantes possui o pico nesse comprimento de onda (CLARKE; GODSHALL, 1988). Todas as absorbâncias mencionadas são influênciadas pelo pH e portanto dependendo da acidez o resultado pode indicar um caldo de cana-de-açúcar mais claro ou escuro.

2.4. Processos alternativos de tratamento do caldo de cana-de-açúcar

O grupo de pesquisa Laboratório de Hugot de Tecnologia do Açúcar vem avaliando a eficiência de alguns processos alternativos à sulfitação. Artigos científicos foram publicados testando ozônio (DE SOUZA SARTORI et al., 2017),

peróxido de hidrogênio (MANDRO et al., 2017; SARTORI et al., 2017) e aplicação de elétrons acelerados (LIMA et al., 2016). No presente projeto serão abordados três possibilidades de tratamento: (1) eletrocoagulação, (2) combinação do processo eletrocoagulativo com aplicação externa de peróxido de hidrogênio e (3) peroxi-eletrocoagulação (combinação da eletrocoagulação com a geração eletroquímica de H_2O_2).

2.4.1. Eletrocoagulação

A utilização da eletricidade no tratamento de água foi proposto pela primeira vez no Reino Unido em 1889. O processo de aplicação de eletrólise consiste em modificações químicas provocadas por reações de transferência de elétrons através de uma interface eletrodo/solução. Alguns tipos de reações são: eletrodeposição, eletroflotação, eletro-oxidação e eletrocoagulação (CHEN, 2004; SÄRKKÄ; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2015). A eletroquímica está atuando em diversos segmentos da economia, dentre eles: recuperação de metais, tratamento de água potável, tratamento de diferentes tipos de águas residuárias provenientes da indústria de curtume, galvanoplastia, laticínios, têxtil, óleo e emulsão de óleo em água. No caso do tratamento de águas residuárias com poluentes refratários, a aplicação da eletroquímica torna-se indispensável (CHEN, 2004; RADJENOVIC; SEDLAK, 2015; SÄRKKÄ; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2015).

Mais especificamente, a eletrocoagulação é um processo baseado na produção de agentes coagulantes *in situ* através de cargas elétricas. Tais coagulantes podem agregar-se à impurezas orgânicas e/ou inorgânicas na solução e removê-las por flotação e/ou sedimentação. A presença dos coagulantes diminui a repulsão eletrostática dos poluentes facilitando assim a formação de agregados entre coagulante e impureza. Existem quatro mecanismos mais importantes na remoção de compostos orgânicos: a) aprisionamento (aprisionar impurezas com coagulantes hidroxi-metálico, necessita alta concentração de coagulante), b) adsorção (similar ao aprisionamento, entretanto, existem interações físico-químicas que facilitam o aprisionamento da impureza), c) neutralização de cargas (o coagulante bloqueia as cargas livres das impurezas diminuindo a repulsão dos poluentes aos coagulantes) e d) complexação (coagulante se liga ao grupo funcional

da impureza, envolvendo a molécula). Os mecanismos podem acontecer simultaneamente durante o processo e a ocorrência dependerá da natureza do poluente, tipo de de coagulante, pH da solução, dentre outros (NASSEF, 2014; GARCIA-SEGURA et al., 2017).

O tipo de coagulante depende do material do eletrodo de sacrifício (ânodo). Os materiais mais comuns são ferro e alumínio. Ambos são preferíveis porque sais de ferro e alumínio são tradicionalmente utilizados no tratamento de água, além disso ambos produzem coagulantes com múltiplas valências (se comparado com o zinco e com o cobre, por exemplo) o que estimula a formação de flocos mesmo em baixas concentrações, não obstante ambos são baratos, altamente disponíveis e apresentam altas taxas de eletrodissolução (GARCIA-SEGURA et al., 2017).

Para ânodos de alumínio (Figura 4) e ferro a sequência de reações que acontecem na solução em diferentes condições estão descritas abaixo (HOLT et al., 2002; CHEN, 2004; GARCIA-SEGURA et al., 2017).

Para ânodo de alumínio: $Al – 3e^- \rightarrow Al^{3+}$;

Em condições alcalinas: $Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3$;

Em condições ácidas: $Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+$

Para o ânodo de ferro: $Fe – 2e^- \rightarrow Fe^{2+}$

Em condições alcalinas: $Fe^{2+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$;

Em condições ácidas: $3Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe^{3+} + 4OH^-$

Reação do oxigênio: $2H_2O – 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$

Reação do cátodo: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

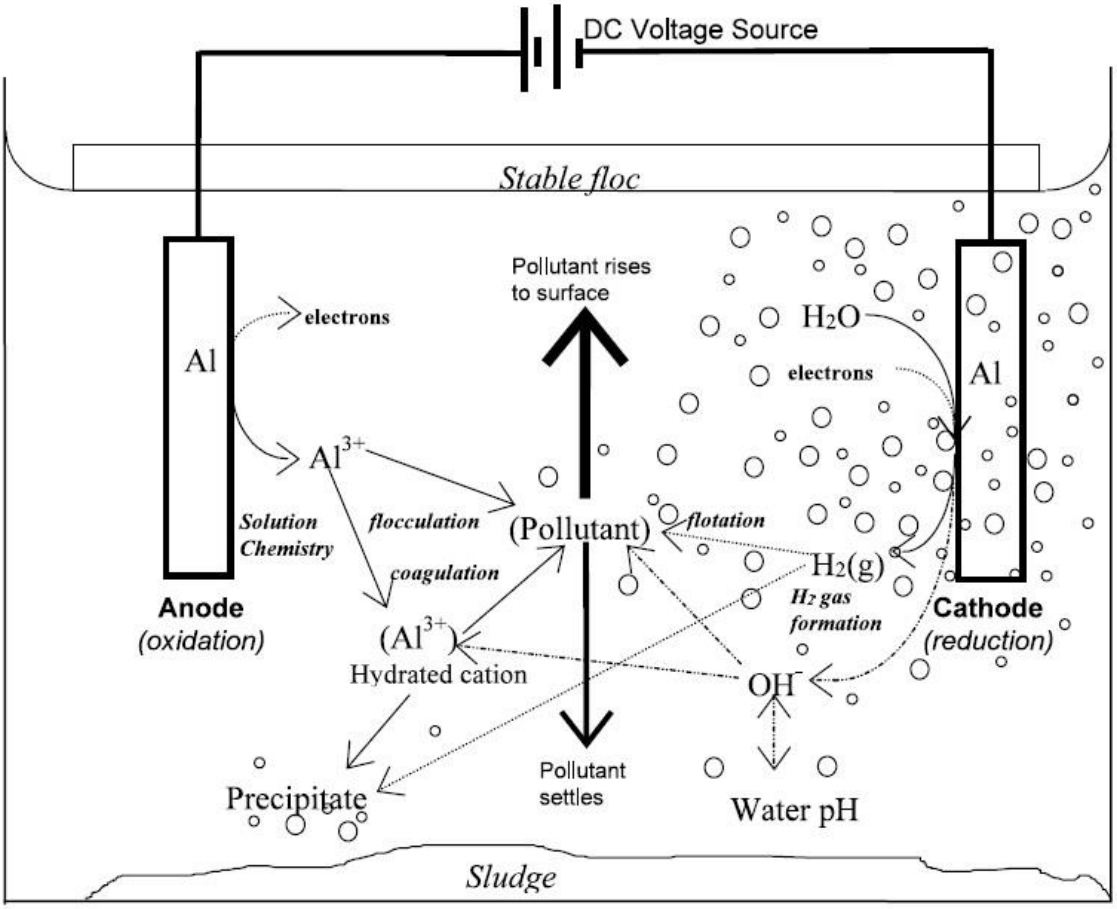


Figura 4 **- Interações que ocorrem ao longo da reação de eletrocoagulação** (HOLT et al., 2002)**.**

Alguns fatores que afetam a eletrocoagulação são: intensidade da corrente; presença de NaCl; pH e temperatura. A corrente que é aplicada determinará a quantidade de Al^{3+} ou Fe^{2+} e consequentemente a qualidade do tratamento. Existe uma concentração crítica dependendo do material tratado diferenciando assim o consumo de energia de acordo com o objetivo (Tabela 1) (CHEN, 2004).

Tabela 1 **- Demanda de alumínio e consumo de energia para remoção de poluentes da água** (CHEN, 2004)**.**

Poluente	**Unidade**	**Purificação Preliminar**		**Purificação**	
		Al^{3+} (mg)	**E (Wh m^{-3})**	**Al^{3+} (mg)**	**E (Wh m^{-3})**
Turbidez	1 mg	0,04–0,06	5–10	0,15–0,2	20–40
Cor	1 unidade	0,04–0,1	10–40	0,1–0,2	40–80
Silicatos	1mg / SiO_2^-	0,2–0,3	20–60	1–2	100–200
Ferro	1 mg Fe	0,3–0,4	30–80	1–1,5	100–200
Oxigênio	1 mg O_2	0,5–1	40–200	2–5	80–800
Algas	1000	0,006–0,025	5–10	0,02-0,03	10–20
Bactérias	1000	0,01–0,04	5–20	0,15–0,2	40–80

A presença de NaCl aumenta a condutividade da água e consequentemente diminui o consumo de energia. Existem outros efeitos positivos como: (1) o cloreto pode ajudar na condução da energia e também diminuir o efeito negativo de ânions como o HCO_3^- e o SO_4^{2-}; (2) alguns trabalhos sugerem que a solução deve possuir 20% de Cl^- para evitar a formação de crostas de Ca^{2+} e Mg^{2+} na superfície do eletrodo que diminuem a eficiência de passagem da corrente; (3) o cloro liberado possui ação biocida (KABDAŞLI et al., 2012).

A influência do pH está ligada a eficiência da corrente e solubilidade dos hidróxidos de metais. Para eletrodos de alumínio, as eficiências são maiores em pH com valores extremos seja acima ou abaixo de 7. Em soluções neutras o consumo de energia é maior devido as variações na condutividade (KABDAŞLI et al., 2012). No caso de temperatura em alguns processos existe um ponto ótimo. Por exemplo, para o clareamento de laranja, pesquisas mostraram que o máximo da eficiência da corrente de alumínio foi próximo de 60 ºC, todavia temperaturas muito altas resultaram em queda na eficiência da corrente devido aumento de flocos compactos que são depositados na superfície do eletrodo. Por outro lado, o consumo de energia é maior a temperaturas baixas (por volta de 35 ºC), uma vez que altas temperaturas fornecem maior condutividade e consequentemente um menor consumo de energia (DANESHVAR; ASHASSI-SORKHABI; TIZPAR, 2003).

As vantagens da eletrocoagulação são: alta eficiência na remoção de grandes partículas se comparado com a coagulação convencional, estrutura compacta, relativo baixo custo, dispensar a aplicação de coagulantes externos, trabalhos indicam menor volume de lodo produzido e possibilidade de completa automação. A eletrocoagulação está sendo aplicada com sucesso no tratamento de água potável, água residuária proveniente das indústrias do curtume, galvanoplastia, laticínios, têxtil e petróleo (CHEN, 2004; TAK et al., 2015).

2.4.2. Peroxidação e a reação de Fenton

A peroxidação é um processo amplamente utilizado no tratamento de compostos orgânicos e inorgânicos. O H_2O_2 apresenta potencial padrão de 1,77 V (NEYENS; BAEYENS, 2003). Sua ação está na quebra de duplas ligações dos compostos orgânicos e assim diminuição da cor (NGUYEN; DOHERTY, WILLIAM,

2011). Em solução, o peróxido atua da seguinte forma (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017):

$H_2O_2 \leftrightarrow HO_2^- + H^+$

$H_2O_2 \rightarrow H_2O + ½\ O_2$

$H_2O_2 + HO_2^- \rightarrow H_2O + O_2 + OH^-$

A partir desse mecanismo o H_2O_2 é capaz de atuar na oxidação de melanoidinas, melaninas, compostos fenólicos e caramelos, todos constituintes da cor do caldo de cana-de-açúcar (MANE et al., 2000). Sartori et al. (2015) e Mandro et al. (2017) confirmaram a teoria ao reduzirem a cor Icumsa do caldo de cana-de-açúcar e de soluções de açúcar VHP (calda) utilizando peróxido de hidrogênio (SARTORI; MAGRI; AGUIAR, 2015; MANDRO et al., 2017). A técnica ainda apresenta outras vantagens quando aplicada no caldo de cana-de-açúcar como reduções de não-açúcares que são interferentes do processo de fabricação do açúcar e, também, possíveis complicadores de manutenção de qualidade durante o armazenamento (DAVIS, 2001). Mane et al. (2000) comprovou a eficiência ao reduzir as concentrações de polifenóis, aminoácidos, polissacarídeos e SO_2 testando a técnica em escala industrial (MANE et al., 2000). Somam-se as vantagens a facilidade de implementação, uma vez que não há necessidade de grandes alterações no modelo convencional da indústria (MANE et al., 2000).

Todavia, altas concentrações de poluentes ou a presença de compostos recalcitrantes limitam a ação da peroxidação. Em 1890, Henry Fenton comprovou que a combinação do peróxido de hidrogênio com sais férricos potencializam a capacidade de oxidação. Em sua homenagem o reagente catalizador (ferro) e a reação foram denominados como Fenton. A reação de Fenton é classificada como um processo oxidativo avançado por formar radicais hidroxilas a qual possui alto potencial de oxidação (2,8 V)(NEYENS; BAEYENS, 2003):

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + {}^{\bullet}OH + OH^-$

O radical hidroxila $^{\bullet}OH$ oxida compostos orgânicos retirando um hidrogênio e formando radicais orgânicos ($^{\bullet}R$) que também são oxidantes.

$RH + {}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O + {}^{\bullet}R$

Dependendo da razão entre Fe^{2+} e H_2O_2 e material orgânico, será possível que a reação siga ocorrendo até que sobre somente H_2O, CO_2 e sais orgânicos. Tais produtos finais em sua grande maioria não são tóxicos, tornando a técnica vantajosa ambientalmente (NEYENS; BAEYENS, 2003). Consequentemente, a técnica é amplamente utilizada no tratamento de resíduos. Em levantamento realizado por Babuponnusamia e Muthukumarb (2017) a oxidação de Fenton obteve sucesso na decomposição dos seguintes compostos: ácido fórmico, diclorofenol, éter metil terciário butílico (MTBE), polivinilalcool, catecol, clorobenzeno, dentre outro (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). A aplicação da reação de Fenton como um processo alternativo na clarificação do caldo de cana-de-açúcar foi testado por Correa et al. (2014) e notou-se potencial de aplicação uma vez que o processo diminuiu a cor Icumsa, sem alterações significativas na concentração de açúcares redutores e sacarose (CORRÊA et al., 2014).

2.4.3. Peroxi-eletrocoagulação

A peroxi-eletrocoagulação consiste na combinação do método eletrocoagulativo com os processos oxidativos avançados. Ao mesmo tempo que o processo provoca a liberação de coagulantes pelo cátodo, também existe a geração de espécies altamente oxidantes no ânodo (HE; ZHOU, 2017). Mais especificamente, a reação se baseia na geração continua de H_2O_2 no cátodo através da redução do oxigênio dissolvido na solução e liberação de Fe^{2+} pelo ânodo. O ferro II liberado terá dupla função, a de catalizador da reação de Fenton para geração de radical hidroxila ($^{\bullet}OH$) e de formador de coagulantes $Fe(OH)_3$. As reações são descritas a seguir e ilustradas pela Figura 5 (BRILLAS; CASADO, 2002; NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012; HE; ZHOU, 2017; NORDIN et al., 2019):

No cátodo:

$O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O_2$

No ânodo:

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

$Fe + ½\ O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2OH^-$

$Fe + O_2 + 2\ H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2O_2$

Geral:

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow {}^{\bullet}OH + OH^{-} + Fe^{3+}$

$Fe^{3+} + O_2 \rightarrow$ coagulantes

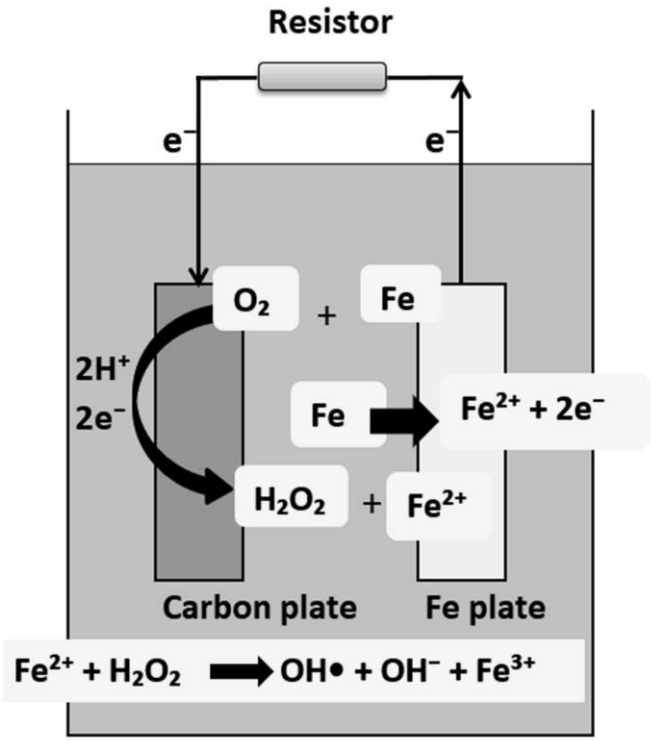


Figura 5 **- Reações e mecanismo de ação no processo de peroxi-eletrocoagulação** (NORDIN et al., 2019)**.**

O método mais amplamente utilizado na geração de peróxido baseia-se nas patentes de Kirchner e Vaughan (KIRCHNER; VAUGHAN, 1973). O processo se inicia com a pressurização com gás H_2 de um solvente orgânico (ex.: benzeno) e um aquecimento após aplicação de um catalisador metálico (paládio, platina, dentre outros). A hidrogenação das quinonas dos solventes geram hidroquinonas e, em seguida, o catalizador é retirado por filtração. Por fim ocorre a pressurização com gás O_2, regenerando a quinona e formando o H_2O_2 (REIS et al., 2012).

Reis et al. (2011) descrevem um método eletrolítico para a produção de peróxido. Nesse caso, o eletrodo de difusão gasosa (EDG) é colocado na solução em que deseja-se aplicar o peróxido, em seguida aplica-se O_2 por um compartimento para que ele permeie pela estrutura do eletrodo. Por diferença de pressão, o gás passa para um segundo compartimento e entra em contato com a solução eletrólito suporte, assim ocorre reação de redução de oxigênio e o H_2O_2 é gerado eletroquimicamente. O método eletroquímico combate as desvantagens do

método convencional, como necessidade de transporte, armazenamento e ajustes do processoo para aplicação do peróxido de hidrogênio (REIS et al., 2012).

Na reação tradicional de Fenton um dos problemas é o consumo total dos íons ferro II que estão no meio, porém com a peroxi-eletrocoagulação, o Fe^{2+} é regenerado rapidamente pelo cátodo (BARROS et al., 2016). Somado a presença de teores de ferro no caldo de cana-de-açúcar entre 0,06 e 31 mg 100 mL^{-1} e do potencial de degradação da reação peróxido, acredita-se que a técnica possa ser utilizada como alternativa para decaimento da cor em caldo de cana-de-açúcar. Além disso a eficiência do H_2O_2 quando aplicado no tratamento de caldo também atua como estímulo para o potencial da técnica (MANE; PACHPUTE; PHADNIS, 1998; MANE et al., 2000).

Referências

ABBAS, S. R. et al. Phenolic profile, antioxidant potential and DNA damage protecting activity of sugarcane (Saccharum officinarum). **Food Chemistry**, v. 147, p. 10–16, 2014.

AGUIAR, C. L. de et al. Factors Affecting Color Formation During Storage of White Crystal Sugar. **Focusing on Modern Food Industry**, v. 4, online, 2015.

ANDRADE, L. de A.; MEDEIROS, S. D. S. de; BORGES, M. T. M. R. Avaliação das características físico-químicas do açúcar mascavo adicionado de açúcar bruto de alta polarização. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 21, e2017199, 2018.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014.

BARROS, W. R. P. et al. Catalytic activity of Fe3−xCuxO4 (0 ≤ x ≤ 0.25) nanoparticles for the degradation of Amaranth food dye by heterogeneous electro-Fenton process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 434–441, 2016.

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608–633, 2017.

BRILLAS, E.; CASADO, J. Aniline degradation by Electro-Fenton® and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 47, n. 3, p. 241–248, 2002.

CHAI, B. et al. Removal of Color Compounds from Sugarcane Juice by Modified Sugarcane Bagasse: Equilibrium and Kinetic Study. **Sugar Tech**, v. 18, n. 3, p. 317–324, 2016.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11–41, 2004.

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.

CLARKE, M. A.; GODSHALL, M. A. Chemistry and processing of sugarbeet and sugarcane. v. 5, p. 406, 1988.

CODEX ALIMENTARIUS. **Codex Standard for Sugars**. [s.l: s.n.].

COLOMBO, R.; LANÇAS, F. M.; YARIWAKE, J. H. Determination of flavonoids in cultivated sugarcane leaves, bagasse, juice and in transgenic sugarcane by liquid chromatography-UV detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1103, n. 1, p. 118–124, 2006.

CONAB. **Acompanhamento de safra brasileira - cana-de-açúcar - V.6 - safra 2019/2020 n.1 - Primeiro Levantamento**. [s.l: s.n.].

CORRÊA, N. T. et al. **Sistemas oxidativos Fe3+/H2O2 como processo sustentável de clarificação do caldo de cana-de-açúcar em processo sulfur-free**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/1576-18596-177668.pdf>. Acesso em: 26 jun. 2019.

CROGUENNEC, T. Non-Enzymatic Browning. In: **Handbook of Food Science and Technology 1**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2016. p. 133–157.

D'AMICO, M.; DI VITA, G.; MONACO, L. Exploring environmental consciousness and consumer preferences for organic wines without sulfites. **Journal of Cleaner Production**, v. 120, p. 64–71, 2016.

DANESHVAR, N.; ASHASSI-SORKHABI, H.; TIZPAR, A. Decolorization of orange II by electrocoagulation method. **Separation and Purification Technology**, v. 31, n. 2, p. 153–162, 2003.

DAVIS, S. B. The chemistry of colour removal. **Proceeding South African Sugar Technology**, n. 75, p. 328–336, 2001.

DE SOUZA SARTORI, J. A. et al. Criegee mechanism as a safe pathway of color reduction in sugarcane juice by ozonation. **Food Chemistry**, v. 225, p. 181–187, 2017.

DELCY MAC CRUZ. **Setor sucroenergético representa 2% do PIB brasileiro, afirma diretor do ITC**. Disponível em: <https://jornalcana.com.br/setor-sucroenergetico-representa-2-do-pib-brasileiro-afirma-diretor-do-itc/>. Acesso em: 25 jun. 2019.

DIAS, M. O. de S. et al. Sugarcane processing for ethanol and sugar in Brazil. **Environmental Development**, v. 15, p. 35–51, 2015.

DINARDO-MIRANDA, L. L.; VASCONCELOS, A. C. M.; LANDELL, M. G. de A. **Cana-de-açúcar**. Campinas: Instituo Agronômico de Campinas, 2010.

DUARTE, A. et al. Proposal of operating best practices that contribute to the technical efficiency in Brazilian sugar and ethanol mills. **Journal of Cleaner Production**, v. 214, p. 173–184, 2019.

GARCIA-SEGURA, S. et al. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 801, p. 267–299, 2017.

GIL-IZQUIERDO, A. et al. In vitro availability of flavonoids and other phenolics in orange juice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 2, p. 1035–1041, 2001.

HE, H.; ZHOU, Z. Electro-Fenton process for water and wastewater treatment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 21, p. 2100–2131, 2017.

HITHAMANI, G. et al. Effect of adsorbent and acidulants on enzymatic browning of sugarcane juice. **Journal of Food Science and Technology**, v. 55, n. 10, p. 4356–4362, 2018.

HODGE, J. E. Dehydrated Foods, Chemistry of Browning Reactions in Model Systems. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 1, n. 15, p. 928–943, 1953.

HOLT, P. K. et al. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 211, n. 2–3, p. 233–248, 2002.

ICUMSA. **Icumsa: Methods Book**. Berlin: Verlag Dr. Albert Bartens, 2017.

KABDAŞLI, I. et al. Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review. **Environmental Technology Reviews**, v. 1, n. 1, p. 2–45, 2012.

KOEHLER, N. et al. **2019 Ethanol Industry Outlook**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.eenergyadams.com>.

KOREA, K. T. et al. Investigation into the filterability of raw sugars from different geographical regions of the world. **Gezira Journal of Engineering and Applied Science**, v. 7, n. 2, p. 21, 2012.

LAVANYA, C. et al. Environmental friendly and cost effective caramel for congo red removal, high flux, and fouling resistance of polysulfone membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 211, n. 18, p. 348-358, 2019.

LIMA, R. B. et al. Sucrose and color profiles in sugarcane (Saccharum sp.) juice analyzed by UFLC-ELSD and Synapt High-Definition Mass Spectrometry during radiation treatment. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 121, p. 99–105, 2016.

M. SHAHBANDEH. **Leading sugar producers worldwide 2018/2019**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/495973/sugar-production-worldwide/>. Acesso em: 25 jun. 2019.

MACHADO, R. M. D.; TOLEDO, M. C. F. Sulfitos em Alimentos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 9, n. 4, p. 265–275, 2006.

MACHADO, R. M. D.; TOLEDO, M. C. F.; VICENTE, E. Sulfite content in some Brazilian wines: Analytical determination and estimate of dietary exposure. **European Food Research and Technology**, v. 229, n. 3, p. 383–389, 2009.

MANDRO, J. L. et al. Redução de cor ICUMSA em soluções concentradas de açúcar bruto por processo oxidativo com peróxido de hidrogênio. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 20, 2017.

MANE, J. et al. Mill scale evaluation of hydrogen peroxide as a processing aid: quality improvement in plantation white sugar. **International Sugar Journal**, v. 102, n. 1222, p. 530–533, 2000.

MANE, J.; PACHPUTE, S.; PHADNIS, S. Effects of hydrogen peroxide treatment on cane syrup. **International Sugar Journal**, v. 100, n. 1193, p. 210–212, 1998.

MARQUES, M. et al. **Tecnologia do açúcar: produção e industrialização da cana-de-açúcar**. Jaboticabal: Funep, 2001.

MARTINS, S. I. F. S.; JOGEN, W. M. F. .; VAN BOEKEL, M. A. J. S. A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. **Trends in Food Science Technology**, v. 11, p. 364–373, 2001.

MAURÍCIO DUARTE-ALMEIDA, J. et al. Antioxidant Activity of Phenolics Compounds From Sugar Cane (Saccharum officinarum L.) Juice. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 61, n. 4, p. 187–192, 2006.

NASSEF, E. R. M. Journal of Petroleum and Gas Engineering Removal of polyaromatic hydrocarbons from waste water by electrocoagulation. v. 5, n. 3, p. 32–42, 2014.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1–3, p. 33–50, 2003.

NGUYEN, D. M. T.; DOHERTY, WILLIAM, O. S. Phenolics in sugar cane juice: potential degradation by hydrogen peroxide and Fenton's reagent. **Proceedings of the Australian Soci-ety of Sugar Cane Technologists**, v. 33, p. 1361-1362, 2011.

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.

NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. **Desalination**, v. 299, p. 1–15, 2012.

NORDIN, N. et al. Elucidating the effects of different photoanode materials on electricity generation and dye degradation in a sustainable hybrid system of photocatalytic fuel cell and peroxi-coagulation process. **Chemosphere**, v. 214, p. 614–622, 2019.

OLIVEIRA, D. T.; ESQUIAVETO, M. M. M.; SILVA JÚNIOR, J. F. Impacto dos itens da especificação do açúcar na indústria alimentícia. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 99–102, 2008.

PACHECO, M. D.; CHRISTIAN, J. I.; FENG, B. Study of Maillard Reaction Inhibitors for the Sugar Cane Processing. **American Journal of Food Technology**, v. 7, n. 8, p. 470–478, 2012.

POEL, P. W. van der (Pieter W.; SCHIWECK, H. (Hubert); SCHWARTZ, T. K. **Sugar technology : beet and cane sugar manufacture**. [s.l.] Verlag Dr Albert Bartens KG, 1998.

RADJENOVIC, J.; SEDLAK, D. L. Challenges and Opportunities for Electrochemical Processes as Next-Generation Technologies for the Treatment of Contaminated Water. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 19, p. 11292–11302, 2015.

RAJAEIFAR, M. A. et al. A review on beet sugar industry with a focus on implementation of waste-to-energy strategy for power supply. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 103, p. 423–442, 2019.

REIN, P. **Cane sugar engineering**. [s.l.] Bartens, 2007.

REIS, R. M. et al. Use of gas diffusion electrode for the *in situ* generation of hydrogen peroxide in an electrochemical flow-by reactor. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 2, p. 649–654, 2012.

SÄRKKÄ, H.; BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Recent developments of electro-oxidation in water treatment — A review. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 754, p. 46–56, 2015.

SARTORI, J. A. de S. et al. Sugarcane Juice Clarification by Hydrogen Peroxide: Predictions with Artificial Neural Networks. **International Journal of Food Engineering**, v. 13, n. 2, 2017.

SARTORI, J. A. de S.; MAGRI, N. T. C.; AGUIAR, C. L. de. Clarificação de caldo de cana-de-açúcar por peróxido de hidrogênio: efeito da presença de dextrana. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 18, n. 4, p. 299–306, 2015.

SOLIANI, R. D.; GUEDES, P. P. de S. Logistics Aspects Of Transport Modalities On The Exports Of Raw Sugar. **European Scientific Journal, ESJ**, v. 12, n. 16, p. 345, 2016.

TAK, B. YUL et al. Optimization of color and COD removal from livestock wastewater by electrocoagulation process: Application of Box-Behnken design (BBD). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p. 307–315, 2015.

TFOUNI, S. A. V.; VITORINO, S. H. P.; TOLEDO, M. C. de F. 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.

UNICA. **Fotografia do setor sucroenergético no Brasil e os benefícios econômicos, ambientais e sociais geradosFotografia do Setor Sucroenergético no Brasil e os Benefícios Econômicos, Ambientais e Sociais Gerados**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.unica.com.br/download.php?idSecao=17&id=35831777>.

USINA ALTO ALEGRE. **Características Gerais do Açúcar Cristal Branco e VHP**. Disponível em: <http://www.altoalegre.com.br/produtos/acucar_cristal.aspx>. Acesso em: 22 maio. 2019.

WOLF, V.; HASS, M. World Markets for Sugar and Starch: Status and Prospects. In: **Energy from Organic Materials (Biomass)**. New York, NY: Springer New York, 2019. p. 225–260.

WOO, K. S. et al. Characteristics of the Thermal Degradation of Glucose and Maltose Solutions. **Preventive nutrition and food science**, v. 20, n. 2, p. 102–109, 2015.

WYZGA, R. E.; ROHR, A. C. Long-term particulate matter exposure: Attributing health effects to individual PM components. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 65, n. 5, p. 523–543, 2015.

3. PURIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR UTILIZANDO ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODOS DE ALUMÍNIO

RESUMO

No presente capítulo foram estudados as variáveis que influenciam a performance da eletrocoagulação na purificação do caldo de cana-de-açúcar. Um delineamento fatorial fracionado com a metodologia da superfície de resposta foi usado para avaliar a influência da tensão, pH, sólidos solúveis totais (Brix), temperatura e distância dos eletrodos no processo eletrocoagulativo. As respostas foram: turbidez, cor Icumsa, teor de sacarose aparente (pol%caldo) e açúcares redutores (AR). O residual de alumínio também foi analisado pela voltametria e pela espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Em seguida foram avaliados a cor Icumsa, turbidez, concentração de compostos fenólicos e parâmetros de cor CIELAB através de cinéticas. O planejamento fatorial fracionado indicou que a eletrocoagulação reduziu a cor e a turbidez, em especial a baixo pH (2,5), alta tensão (25 V) e mínima distância entre os eletrodos (1,0 cm). Todavia, nessas condições a sacarose foi degradada a AR. A concentração do alumínio residual após o tratamento foi elevado somando as três fases formadas, porém apenas 2% do alumínio ficou no caldo clarificado. O estudo cinético indicou que maiors tensões atingiram maiores reduções de cor Icumsa, turbidez e compostos fenólicos totais (embora sem impactar no conteúdo de compostos fenólicos simples). A colorimetria triestímulos apresentou alguns comportamentos que foram além das análises tecnológicas, incluindo que o tratamento com maior tensão 65 V) mudou a pigmentação do caldo de cana-de-açúcar e teve uma estabilização do croma.

Palavras-chave: Processo sulfur-free; Clarificação; Eletroquímica; Fabricação de açúcar cristal

ABSTRACT

Sugarcane juice purification using electrocoagulation with aluminium electrodes

In this work chapter were studied the variables which influence the electrocoagulation with aluminium electrode performance on the sugarcane juice purification. A fractional factorial design with the surface response methodology was used to evaluate the influence of voltage, pH, soluble solids total (Brix), temperature and distance between the electrodes in the electrocoagulation process. The outputs were turbidity, Icumsa color, content of sucrose (as pol%juice) and reducing sugars (RS). Residual aluminum was also analyzed by voltammetry and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). After that, it was evaluated Icumsa color,

turbidity, phenolic compounds content and CIELAB color parameters by kinetics. The factorial design showed that electrocoagulation reduced color and turbidity, in special at low pH (2.5), highest voltage (25 V) and minimal distance of electrode (1.0 cm). Although in this condition sucrose was degradated to RS. The residual aluminum concentration in the three phases formed after the treatment was elevated, only 2% stayed in the clarified juice though. Then the kinetics presented that higher voltage treatments achieved greater reduction of Icumsa color, turbidity and total phenolic compounds (although it was not impacted simple phenolic content). Triestimulus colorimetry presented some pattern that went beyond from technological analysis, including that highter tension essay (65 V) changed the pigmentation of sugarcane juice and an early stabilization on chroma.

Keywords: Sulfur-free process; Clarification; Electrochemistry; Crystal sugar manufacturing

3.1. Introdução

A eletrocoagulação surge como alternativa para a clarificação do caldo de cana-de-açúcar devido o seu sucesso no tratamento de resíduos orgânicos líquidos. Alguns exemplos de aplicação são no tratamento de licor negro e água residuária da indústria de papel e celulose, rejeitos da indústria têxtil, resíduos líquidos da extração de metais, águas residuárias de destilárias e rejeitos da extração de óleo de oliva (KOBYA; CAN; BAYRAMOGLU, 2003; ZAIED; BELLAKHAL, 2009; PRAJAPATI et al., 2016; NARIYAN; SILLANPÄÄ; WOLKERSDORFER, 2017; SONG et al., 2017; FLORES et al., 2018). Em todos os casos a eletrocoagulação atua na diminuição do conteúdo orgânico dos materiais e, consequentemente, diminuindo a cor

Eletrodos de alumínio possuem algumas vantagens que permitem que ele seja usado amplamente: baixo valor de aquisição comparado com outros eletrodos, alta disponibilidade, alta efetividade na remoção de compostos orgânicos e durabilidade superior ao ferro (EMAMJOMEH; SIVAKUMAR, 2009; ASHA; KUMAR, 2016; SOUZA et al., 2016). Yadav et al. (2012) compararam o desempenho entre os eletrodos de ferro e alumínio e encontraram melhores rendimentos de redução de demanda química de oxigênio (DQO), sólidos solúveis totais (SST) e sulfatos em águas residuárias utilizando o alumínio (YADAV et al., 2012). Enquanto que Ilhan et al. (2008) obtiveram resultados semelhantes na redução de demanda química de oxigênio (DQO) de lixiviados da indústria de celulose (ILHAN et al., 2008). O Al^{3+}

gerado na solução hidrolisa espontaneamente e foma espécies monoméricas ($Al(OH)_3$). Eventuamente, o $Al(OH)_3$ pode formar amplas cadeias com o oxigênio (por exemplo, $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ e $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$) e assim estimular a adsorção poluentes (GARCIA-SEGURA et al., 2017).

Em cana de açúcar, os principais agentes colorantes são orgânicos, tais como compostos fenólicos, melanoidinas, melaninas e caramelos (DAVIS, 2001). A eletrocoagulação é capaz de diminuir a concentração dos pigmentos orgânicos pelos mecanismos já descritos no Tópico 2.4.1. (complexação, neutralização, adsorção, aprisionamento ou por uma combinação de dois ou mais deles) (GARCIA-SEGURA et al., 2017). Esses mecanismos normalmente acontecem simultaneamente e eles são eficientes para remover impurezas incluindo compostos fenólicos como mostrado por Fajardo et al. que trataram misturas sintéticas de ácido gálico e ácido 4-hidroxibenzoico (FAJARDO; MARTINS; QUINTA-FERREIRA, 2014).

Porém, existem duas possíveis consequências da eletrocoagulação que exigem monitoramento: (1) o processo diminuir a concentração de sacarose; e (2) a presença de resíduos de alumínio no caldo clarificado. Considerando que a molécula alvo na fabricação de açúcar é a sacarose, qualquer degradação gerará prejuízos para as usinas tanto que o monitoramento de perdas se inicia já quando a cana-de-açúcar chega na usina (SOLOMON et al., 2006). Enquanto que resíduos excessivos de alumínio impossibilitariam a comercialização do açúcar cristal, uma vez que de acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS) existe uma restrição para o consumo de Al (III) em 1 mg kg^{-1} de peso corporal (WONG et al., 2010).

Dessa forma, o presente capítulo visou avaliar a eficiência da eletrocoagulação com eletrodos de alumínio na redução de cor Icumsa e turbidez, assim como analisar a presença de resíduos de alumínio e degradação de sacarose. Ademais o capítulo traz o impacto da eletrocogulação na composição de compostos fenólicos (simples e de cadeia longa) e também uma avaliação do comportamento da cor do caldo tratado no espaço CIELAB.

3.2. Material e métodos

3.2.1. Estruturação do *layout* do reator

Para os ensaios de eletrocoagulação foi utilizado um reator encamisado com capacidade para 400 mL acoplado a um banho Maria com intervalo de temperatura de 0 a 100 °C que através de uma bomba Pump King (HP 1/30, 1550 rpm, 60 ciclos) manteve o reator na temperatura de interesse. Os eletrodos foram duas chapas de alumínio (15 × 2 × 3,5 cm) com 80% de sua área imersa no caldo de cana-de-açúcar. Foi utilizado um transformador Powerstat type 116 (Superior Electric, Connecticut-EUA) para definição da tensão de trabalho (0-120 V; 15 A) (Figura 6).

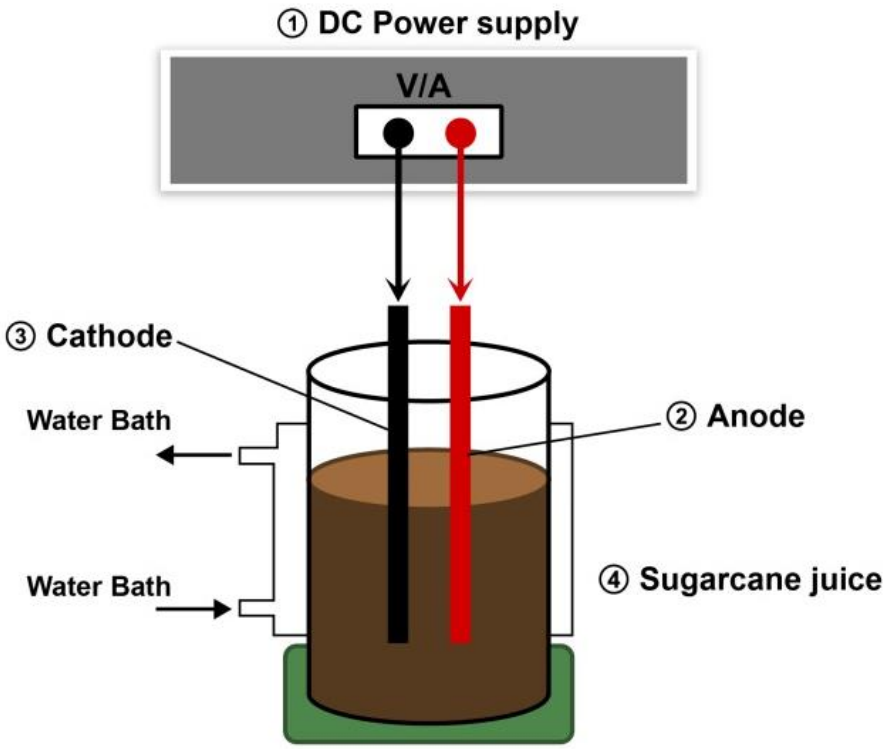


Figura 6 **– *Layout* do reator utilizado nos ensaios de eletrocoagulação.**

3.2.2. Delineamento experimental

A avaliação da clarificação e redução de turbidez por eletrocoagulação envolveu duas etapas: planejamento fatorial fracionado e cinética de degradação.

3.2.2.1. Planejamento Fatorial Fracionado

A aplicação da eletrocoagulação na clarificação do caldo não foi encontrado na literatura, e portanto, optou-se por um planejamento fatorial fracionado 2^{5-1}. O mesmo permite que através de um menor número de ensaios sejam avaliadas a significância dos fatores testados (RODRIGUES; IEMMA, 2005). Os fatores testados no fatorial 2^{4-1} foram: pH (X_1), temperatura (Temp. - X_2), tensão (Volt. - X_3), distância entre os eletrodos (Dist. - X_4) e concentração de sólidos solúveis (Brix - X_5). Todos foram colocados em grandes amplitudes para determinação da influência. Foram 20 ensaios, sendo quatro combinando os pontos centrais (Tabelas 2 e 3). As respostas avaliadas foram: cor Icumsa (Y_1), turbidez (Y_2), açúcares redutores (AR) (Y_3) e teor de sacarose aparente (pol%caldo) (Y_4)..

Como havia uma variação na concentração de sólidos solúveis das amostras antes do experimento, os resultados foram colocados em função do Brix, para que assim fosse desfeito o efeito da diluição. Por exemplo, uma amostra com 15ºBrix apresentaria maior contração de açúcares redutor do que uma com 5ºBrix, mas não necessariamente devido o tratamento.

Tabela 2 - **Valores utilizados no planejamento fatorial fracionado.**

Fatores	**-1**	**0**	**+1**
pH	2,5	6	9,5
Temperatura (ºC)	25	47,5	70
Tensão (V)	15	20	25
Brix	5	10	15
Distância entre eletrodos (cm)	1	2,5	4

Os valores da coluna **-1**, **0** e **+1** são os pontos mínimos, centrais e máximos, respectivamente.

Tabela 3 - **Delineamento fatorial fracionado 2^{5-1} para avaliação da eletrocoagulação com eletrodos de alumínio.**

Ensaios	pH	Temperatura (°C)	Tensão (V)	Distância Entre Eletrodos (cm)	Brix
1	-1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1	-1	+1
4	+1	+1	-1	-1	-1
5	-1	-1	+1	-1	+1
6	+1	-1	+1	-1	-1
7	-1	+1	+1	-1	-1
8	+1	+1	+1	-1	+1
9	-1	-1	-1	+1	-1
10	+1	-1	-1	+1	+1
11	-1	+1	-1	+1	+1
12	+1	+1	-1	+1	-1
13	-1	-1	+1	+1	+1
14	+1	-1	+1	+1	-1
15	-1	+1	+1	+1	-1
16	+1	+1	+1	+1	+1
17	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0

Os valores da coluna **-1**, **0** e **+1** são os pontos mínimos, centrais e máximos, respectivamente.

As análises de variância e de regressão foram realizadas utilizando o software estatístico Minitab17. Todas as análises do planejamento fatorial parcial foi com significância de 5%.

3.2.2.2. Cinética de redução de cor Icumsa e turbidez

Essa etapa da tese foi iniciada no Laboratório Hugot de Tecnologia do Açúcar (ESALQ/USP) e finalizada junto com o *Grupo de Investigación Color y Calidad de Alimentos* (Universidad de Sevilla, ESP), sendo as cinéticas executadas no Brasil e as análise colorimétricas e de fenólicos na Espanha.

As condições da cinética foram de acordo com os resultados do planejamento fatorial fracionado. Também buscou-se condições próximas do processo de fabricação de açúcar pela indústria. Durante as cinéticas foram variadas somente a tensão, enquanto que a temperatura, pH, distância entre eletrodos e Brix

se mantiveram fixos. A temperatura foi 40 ºC por ser a mesma que o caldo de cana-de-açúcar está submetido ao ser extraído em usinas de açúcar. O pH foi de 5,5 por ser próximo ao natural do caldo, e baseando-se nas perdas de sacarose obtidas durante o planejamento fatorial fracionado quando se trabalhou com condições extremamente ácidas e básicas. A distância entre os eletrodos foi de 1 cm uma vez que menores distâncias obtiveram maiores reduções de cor Icumsa e turbidez. Por fim, o Brix não foi alterado devido a dificuldade em se trabalhar com diluições em um processo prático, ademais, as variações na concentração de Brix não significou ganhos expressivos ao longo do fatorial fracionado.

Os ensaios foram divididos de acordo com a tensão aplicada: 35, 45, 55 e 65 V. Considerando que o pH trabalhado foi mais próximo a neutralidade, a condutividade inicial do caldo diminuiu e dessa forma buscou-se compensar com tensões maiores do que as trabalhadas ao longo do fatorial fracionado.

Cada ensaio utilizou 300 mL de caldo de cana-de-açúcar. O processo teve uma duração de 1 h e 5 mL de amostras foram coletados a cada 10 min com seringa sem que o processo fosse interrompido. Logo após a coleta, as amostras foram centrifugadas, sendo retirado o lodo e o sobrenadante formado. Por fim, as amostras foram congeladas até as análises de turbidez, cor Icumsa, fenólicos totais e simples e colorimetria triestímulos.

3.2.3. Análises químicas do caldo de cana-de-açúcar

3.2.3.1. Fatorial fracionado – caracterização do caldo

Antes da realização dos ensaios, o pH e o Brix das amostras foram ajustados através das metodologias descritas a seguir. O pH foi determinado através de leitura direta em potenciômetro digital (AOAC, 1990). Enquanto que o Brix foi determinado através de leitura direta em refratômetro de bancada com correção automática a 25 °C (CONSECANA, 2015).

3.2.3.2. Fatorial fracionado – avaliação dos resultados

Os resultados do planejamento fatorial fracionados foram: cor Icumsa, pol%caldo, turbidez e açúcares redutores.

3.2.3.2.1. Cor Icumsa

Através do método Icumsa GS1/3-7 (2011). O pH das amostras foram ajustados para 7,0 ± 0,05 e o °Brix para 1,25 com agua deionizada. As soluções foram filtradas em membrana de 0,45 µm. Foi executada uma leitura de absorbância em espectrofotômetro a 420 nm (Equação 1) (ICUMSA, 2011).

$$\text{Cor Icumsa (420 nm)} = (1000 \times \text{ABS}) \div (\text{Densidade x Brix x } 0{,}01) \quad (1)$$

Onde, Abs é a absorbância da amostra; brix é o valor de sólidos solúveis totais da amostra diluída; densidade é calculado pela Equação 2, utilizando os valores de sólidos solúveis na amostra diluída sem ajuste do pH (Brix 0) e sólidos solúveis na amostra diluída com pH já ajustado (Brix C):

$$\text{Densidade} = 1 + \{\text{Brix } 0 \times [(200 + \text{Brix C}) \div 5400] \times (\text{Brix C} \div \text{Brix } 0)\} \quad (2)$$

3.2.3.2.2. Açúcares redutores por ácido 3-5-dinitrossalicílico (3,5-DNS)

Neste método o ácido 3-5-dinitrossalicílico (3,5-DNS) é reduzido para ácido 3-amino-5-nitrossalicílico e seu agrupamento aldeído oxidado a ácido aldônico, tal reação imapcta na absorbância da solução no comprimento de onda 540 nm. Inicialmente foi pipetado 1 mL da amostra e 1 mL do ácido 3,5-DNS em tubo de ensaio, o mesmo foi colocado em banho maria a 100 °C por 5 min. Em seguida, ocorre uma segunda diluição da amostra até que a solução complete 12,5 mL. Por fim, foi realizada a leitura de absorbância em espectrofotômetro a 540 nm. Os valores de absorbância foram associados com a equação da curva feita previamente com soluções padrões de glicose (entre 1 e 5 g L^{-1}) (MILLER, 1959).

3.2.3.2.3. Turbidez

A turbidez foi determinada utilizando um turbidímetro de bancada com faixa de leitura de 0 a 1000 NTU. Sendo calibrado com padrões de 0,1, 0,8, 8, 80 e 1000 NTU.

3.2.3.2.4. Pol%caldo (porcentagem de sacarose aparente)

Inicialmente, a amostra foi clarificado utilizando subacetato de chumbo e em seguida a leitura sacarimétrica foi realizada utilizando polarímetro modelo ADS420. Por fim a Pol%caldo, foi definida através da Equação 3 (CONSECANA, 2015).

$$\text{Pol\%caldo} = \text{LPb} \times \left(0,2605 - 0,0009882 \times \text{Brix}\right) \quad (3)$$

Em que, LPb representa a leitura em polarímetro utilizando o subacetato de chumbo.

3.2.3.2.5. Quantificação de alumínio

A quantificação de alumínio foi realizada por duas técnicas analíticas distintas, porém sem o objetivo de compara-las. As duas análises foram realizadas devido oportunidades com grupos parceiros.

Com o objetivo de acompanhar o deslocamento do alumínio residual ao longo do processo de eletrocoagulação, foi realizada um trabalho de parceria com o Prof. Marco Aurélio Zezzi do Instituto de Química da Unicamp. Na ocasião, foi analisada a concentração de Al(III) nas três fases formadas (flotado, caldo clarificado e precipitado) após dois ensaios do planejamento fatorial fracionado. Os resultados desse trabalho foram apresentados no *31st EFFoST International Conference 2017 - Food Science and Technology Challenges for the 21st Century - Research to Progress Society*, através do resumo "*ICP-MS determination of aluminium displacement in the sugarcane phases treated by electrocoagulation*".

Paralelamente, existem parcerias entre o Laboratório Hugot de Tecnologia em Sucroderivados e a empresa Metrohm no desenvolvimento de novas aplicações. Assim, surgiu o interesse de aplicar a técnica de voltametria na quantificação de

alumínio em caldo de cana-de-açúcar tratado por eletrocoagulação. Com os resultados, foi submetido um artigo que comprova a capacidade da voltametria na quantificação de alumínio e também elucidar ainda mais o deslocamento do Al(III) ao longo das fases formadas na eletrocoagulação.

Portanto, em nenhum momento a intenção do pesquisador foi comparar as técnicas, mas sim utilizar a oportunidade de acesso às duas tecnologias de ponta em prol do desenvolvimento e melhoria do presente projeto.

Na quantificação por ICP-MS destaca-se que foram selecionadas alíquotas não apenas do caldo clarificado mas também das outras fases (flotado e precipitado) para conclusões a respeito da distribuição do alumínio.

Assim, foram realizadas análises em ICP-MS com amostras do ensaio 5 do planejamento fatorial. O ensaio 5 trabalhou com pH 2,5; temperatura 25ºC; 25 V; 1 cm entre os eletrodos e 15ºBrix.

Foram pesados valores próximos de 0,2 g das amostras em recipientes de digestão de quartzo. Em seguida, foram adicionados 3 mL de água ultrapura e 3 mL de HNO_3 ultrapuro (67% v:v). Os recipientes foram colocados em sistema de micro-ondas de digestão. Em um recipiente foi colocado somente os reagentes (branco). As condições de processo do equipamento seguiram padrão pré-estabelecido (intensidade das ondas e tempo). Após resfriamento em temperatura ambiente, as amostras foram transferidas para frascos de 50 mL de polietileno. Em seguida, 100 µL de padrão interno (1 mg L^{-1}) foram adicionados até uma concentração de 2 µg L^{-1}. As amostras digeridas foram preenchidas com água ultrapura e, por fim, foram realizadas as análises em espectrometria de massas por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) (MILLOUR et al., 2011).

Foi selecionado como massa analítica padrão o ^{27}Al na otimização do ICP-MS. A posição da tocha, lentes de ion e saída de gases foram otimizados com solução padrão (1 µg L^{-1}) para manter o equipamento estabilizado (maximizar os sinais dos íons e diminuir interferência poliatômica e de carga dupla) (MILLOUR et al., 2011).

A calibração externa foi realizada através de padrão multi-elementos. Foram utilizados cinco padrões com concentrações conhecidas (0 a 100 µg L^{-1}) para montagem da curva-padrão. As concentrações foram expressadas em miligramas de alumínio por kg de caldo de cana-de-açúcar (mg kg^{-1}). Os dados foram sujeitos a

regressão linear e análise de variança em software do próprio equipamento (MILLOUR et al., 2011).

Na quantificação de alumínio por voltametria, além do caldo clarificado, também foram analisados o flotado e o precipitado. As análises foram realizadas em amostra do Ensaio 3 que possuía as seguintes condições: pH 2,5; temperatura 70 ºC; 25 V; 1 cm entre os eletrodos e 15 ºBrix.

O método utiliza a complexação do íon Al^{3+} com Calcon (Azul preto de eriocromo R) em meio tamponado a pH 4,5. Pequenas alterações nesse pH podem deslocar o potencial do pico do alumínio em 0,02V. O complexo formado foi facilmente reduzido eletroquimicamente a 60°C, para tal foi utilizado vaso com jaqueta termostática e bomba peristáltica para circulação (METROHM,).

Inicialmente as amostras foram digeridas em Digestor UV 909. As amostras foram colocadas em tubo de quartzo com 5 mL de água ultrapura e 0,1 mL de peróxido de hidrogênio (30%). Após digerir as amostras por 60 min a 90 °C, foram adicionados mais 1 mL de peróxido de hidrogênio (30%) e digestão seguiu por 60 min a 90 ºC. Antes da análise voltamétrica, as amostras foram diluídas. A etapa de digestão se mostrou necessária porque análises preliminares com caldo de cana-de-açúcar não apresentaram picos após a adição de padrão de Al(III), indicando que compostos presentes (provavelmente açúcares) formaram complexos com os íons.

Em seguida, foram adicionados 20 mL de água ultrapura, 2 mL de solução tampão (NaOH – 1 mol L^{-1}; ácido acético – 2 mol L^{-1}) e 0,1 mL de solução complexante (Calcon – 0,5 g L^{-1} em metanol). Os parâmetros do equipamento foram estabelecidos conforme a Tabela 4.

Os cálculos de concentração de Al^{3+} seguiram a Equação 4,

$$c(Al^{3+}) = c_{diluição}(Al^{3+}) \times (V_{diluição} \div V_{amostra}) \quad (4)$$

Sendo que $c\left(Al^{3+}\right)$ representa a concentração de alumínio na amostra sem diluição (mg L^{-1}), $c_{diluição}\left(Al^{3+}\right)$ é a concentração de alumínio encontrado na análise (mg L^{-1}); $V_{diluição}$ é o volume do balão utilizado para fazer a diluição da amostra após digestão (mL) e $V_{amostra}$ é o volume da alíquota da amostra utilizada na digestão (mL).

Também foram realizados testes de confiabilidade da análise de alumínio em que houve adição de padrão (*spike*) nas amostras digeridas e calculado a recuperação do metal (resultado obtido ÷ resultado esperado). Foram realizadas duas análises de recuperação de adição de padrão por amostra.

Todas as análises foram realizadas em triplicata e os dados coletados foram avaliados (média seguida de desvio padrão) através do pacote estatístico R. Os dados obtidos ainda foram submetidos à análise de variância (ANOVA) através do teste de F e as médias comparadas no teste de Tukey a 1% de probabilidade ($p < 0,01$).

Tabela 4 **- Parâmetros do voltímetro para análise de alumínio.**

Geral/Hardware	
Modo de operação	HMDE
Tamanho da gota	4
Modo de medida	DP
Velocidade de agitação	2000 min^{-1}
Pré-tratamento	
Potencial de deposição	-0.3 V
Tempo de deposição	30 s
Tempo de equilíbrio	5 s
Varredura	
Potencial inicial	-0,3 V
Potencial final	-0,6 V
Step de potencial	0,006 V
Tempo de step de potencial	0,4 s
Velocidade de varredura	0,015 V s^{-1}
Amplitude do pulso	0,05 V
Tempo de pulso	0,04 s
Tempo de medição	0,02 s
Duração da varredura	20 s
Especificações	
Calibração	Adição de padrão
Tempo de purga	300 s
Tempo de purga após adição	180 s
Número de adições de padrão	2
Número de replicatas	3
Potencial de pico (Al)	-0.42 V

3.2.4. Cinética de degradação – avaliação dos resultados

3.2.4.1.1. Cor Icumsa e Turbidez

A cor Icumsa e a turbidez foram avaliadas utilizando as mesmas metodologias descritas nos itens 3.2.3.2.1 e 3.2.3.2.3, respectivamente. Os resultados foram discutidos em porcentagem de redução.

3.2.4.1.2. Compostos fenólicos simples

Inicialmente foram extraídos os compostos fenólicos das amostras. 1 mL de caldo de cana-de-açúcar foi acidificado a pH 2 com HCl (37% p/v) e a extração de compostos fenólicos foi executada com cartuchos de fase sólida. Foram utilizados cartuchos com recheio de polipropileno (XAD-2 Purified Clean - SPE Tube; Supelco) e metanol como eluente. Em seguida, o material foi seco em rotaevaporador. Foi adicionado 500 µL de água ultrapura e 500 µL de acetato de etila. O material foi homogeneizado em ultrassom e centrifugado por 5 min a 17970 × *g* para coletar o sobrenadante. O procedimento foi repetido três vezes. Por fim, o sorenadante foi seco em rotaevaporador e o extrato foi suspendido com 200 µL de metanol e filtrado através de membrana de 0,45 µm. As amostras foram então analisadas no sistema *Ultra-High Performance Liquid Chromatography* (UHPLC) (COYAGO-CRUZ et al., 2018).

As análises em UHPLC foram executadas em um sistema Agilent 1290 com o detector de arranjo de diodos (DAD), a qual foi programado para uma varredura entre 200 e 700 nm. A metodologia cobriu os flavonoides e os ácidos fenólicos de baixa massa molecular. A separação foi executada usando uma coluna C_{18} Eclipse Plus 120 (1,8 µm, 50 × 2,1 mm) a 20 ºC. As duas fases móveis do gradiente foram: (A) solução ácido fórmico / água ultra pura (0,01%) e (B) acetonitrila. O gradiente liear foi: 0-5 min: 100% A; 5-20 min: 95% A−5% B; 20−22 min: 50% A−50% B; 22 min: lavagem e reequilíbrio da coluna. O volume de injeção e fluxo foram 1 µL e 0,70 mL min^{-1}, respectivamente. Foi monitorada a absorbância à 280 nm através do software Open Lab ChemStation. A identificação de compostos foi executada por calibração externa das áreas dos picos cromatográficos obtidos em detector DAD a 280 nm (COYAGO-CRUZ et al., 2018).

3.2.4.1.3. Compostos fenólicos totais

A concentração de fenólicos totais foi determinada utilizando o reagente de Folin-Ciocalteu e de acordo com Singleton e Rossi (1965). Resumidamente, o caldo de cana-de-açúcar coletado das cinéticas (0,25 mL), Folin-Ciocalteu (1,25 mL) e carbonato de sódio 20% (m/v; 3,75 mL) foram misturados com água destilada até um total de 25 mL. A solução foi homogeneizada e ficou reagindo durante duas horas até estabilização. Em seguida, a absorbância foi medida a 795 nm em espectrofotômetro Hewlett–Packard UV-Vis HP8453 (Palo Alto, CA, USA), usando cubeta com 10 mm de caminho óptico e água destilada como referência. A curva padrão foi feita com ácido gálico e os resultados foram expressos em mg GAE L^{-1}. Como realizado anteriormente com a turbidez e a cor Icumsa, os resultados de compostos fenólicos totais foram discutidos em porcentagem de redução.

3.2.4.1.4. Parâmetros de cor CIELAB

Até o momento, os trabalhos publicados utilizando a colorimetria triestímulus na avaliação de caldo de cana-de-açúcar são escassos em especial como monitoramento do processo de fabricação do açúcar. A técnica consiste na utilização da transmitância de todo espectro e dessa forma permite uma análise qualitativa e quantitativa (GORDILLO et al., 2012). Ou seja, uma abordagem mais completa que somente a absorção de um comprimento de onda e, dessa forma, foi aplicada a técnica para avaliar sua capacidade de monitoramento da eletrocoagulação.

A colorimetria triestímulus foi analisada utilizando como base o espaço de cor CIELAB a qual foi recomendada pela *Comission Internationale de l'Éclairage* (CIE) (GORDILLO et al., 2012). As amostras da cinética foram lidas pelo espectroradiômetro CAS-140 cobrindo a luz visível (380–770 nm). O iluminante e o observador padrões foram D65 e 10°, respectivamente. Foi utilizado cubeta plástica (45 × 12.5 mm) contra um fundo branco de referência (água destilada). Cada amostra foi lida três vezes consecutivamente, e em seguida as médias das medições colorimétricas foram tomadas. Os parâmetros do espaço CIELAB (L; a*; b*; C_{ab}* e h_{ab}) foram obtidos diretamente do espectroradiômetro como descrito por Gordillo et al. (2015) (GORDILLO et al., 2015). O parâmetro L é o eixo vertical do

espaço CIELAB que define a luminosidade e seu valor varia de 0 a 100, sendo os extremos o negro absoluto (0) e o branco (100). O a* e o b* são os eixos horizontais que definirão a tonalidade, sendo que os extremos de a* vão do verde (valores negativos) ao vermelho (positivo) enquanto que de b* se extendem do azul (negativo) ao amarelo (positivo). A partir do L, a* e b*, outros dois parâmetros são definidos: tonalidade (h_{ab}) e o croma (C_{ab}). A tonalidade (h_{ab}) é o ângulo entre as coordenadas a* e b* e quem definirá o tom da cor (exemplo: verde, amarelo, azul). Vale destacar que não se deve discutir os dados de CIELAB em função das coordenadas a* e b* isoladamente, por exemplo, não é correto dizer que a amostra é mais verde porque possui o valor de a* mais negativo ou é mais amarelo porque a b* é negativo. A discussão deve ser sempre em função do ângulo das coordenadas, ou seja, h_{ab}. O croma (C_{ab}) é o componente radial das coordenadas a* e b*, ou seja, é a distãncia entre o ponto e a origem dos eixos a* e b*. Valores altos de C_{ab} determinam cores mais vivas, enquanto que valores próximos do zero indicam uma cor mais cinza (GORDILLO et al., 2015).

Ademais, a distância euclidiana entre dois pontos no espaço tridimensional definido por L*, a* e b* foram calculados para definir a diferença de cor (Equação 5) (GORDILLO et al., 2015) . Essa metodologia permite que seja definida de forma numérica a diferença de cor entre dois pontos.

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*;)^2]^{1/2} \quad (5)$$

3.2.4.1.5. Análises estatísticas

O programa Statistica versão 8.0 (Statsoft, 2007) foi utilizado para as análises estatísticas. As análises univariadas (teste F, teste de Tukey e correlação de Pearson) foram usadas para discriminar as médias de turbidez, cor Icumsa, compostos fenólicos totais e parâmetros colorimétricos em cada ensaio.

3.3. Resultados

3.3.1. Planejamento fatorial fracionado

A interpretação do planejamento fatorial fracionado não é possível somente analisando os resultados brutos das análises de eficiência de processo pós ensaios (Tabela 5). Por não se tratar de um planejamento fatorial completo, existem algumas combinações que não entram na análise por serem confundidas. Isso porque o delineamento experimental não inclui todas as possíveis combinações dos níveis e o tamanho do experimento é diminuído. Por exemplo, se o fator A é confundido com a interação BCD, então o efeito de A é a soma dos efeitos de BCD. Para o presente projeto foram analisadas as interações entre tensão e sólidos solúveis (Volt.*Brix); pH e tensão (pH*Volt.); tensão e distância dos eletrodos (Volt.*Dist.); pH e distância dos eletrodos (pH*Dist.); distância dos eletrodos e sólidos solúveis (Dist.*Brix); temperatura e tensão (Temp.*Volt.); temperatura e distância dos eletrodos (Temp.*Dist.), assim como as interações triplas entre temperatura, tensão e distância dos eletrodos (Temp.*Volt.*Dist.); tensão, distância dos eletrodos e sóildos solúveis (Volt*Dist.*Brix); pH, temperatura e sólidos solúveis (pH*Temp.*Brix); e pH, tensão e distância dos eletrodos (pH*Volt.*Dist).

Tabela 5- **Fatorial fracionado 2 $^{5-1}$ com as combinações dos parâmetros (pH - X_1, temperatura - X_2, tensão - X_3 e distância entre os eletrodos - X_4) e os resultados das respostas (turbidez - Y_1, cor Icumsa - Y_2, Pol(%caldo) - Y_3 e AR - Y_4).**

E,	pH X_1	Temp, (°C) X_2	Tensão (V) X_3	Dist, (cm) X_4	Brix X_5	Turb, (NTU) Y_1	AR (mg L^{-1}) Y_2	Pol (%) Y_3	Cor Icumsa Y_4
1	-1 (2,5)	-1 (25)	-1 (15)	-1 (1)	-1 (5)	109,93	0,21	0,87	768,16
2	+1 (9,5)	-1 (25)	-1 (15)	-1 (1)	+1 (15)	73,40	0,26	0,83	457,09
3	-1 (2,5)	+1 (70)	-1 (15)	-1 (1)	+1 (15)	45,81	0,96	1,07	282,66
4	+1 (9,5)	+1 (70)	-1 (15)	-1 (1)	-1 (5)	121,42	0,02	1,09	1482,86
5	-1 (2,5)	-1 (25)	+1 (25)	-1 (1)	+1 (15)	45,42	1,00	0,76	137,85
6	+1 (9,5)	-1 (25)	+1 (25)	-1 (1)	-1 (5)	78,47	0,19	0,88	459,77
7	-1 (2,5)	+1 (70)	+1 (25)	-1 (1)	-1 (5)	1,39	0,89	0,67	250,06
8	+1 (9,5)	+1 (70)	+1 (25)	-1 (1)	+1 (15)	75,95	1,14	0,85	114,55
9	-1 (2,5)	-1 (25)	-1 (15)	+1 (4)	-1 (5)	158,33	0,20	0,87	1448,54
10	+1 (9,5)	-1 (25)	-1 (15)	+1 (4)	+1 (15)	81,53	0,19	0,87	613,97
11	-1 (2,5)	+1 (70)	-1 (15)	+1 (4)	+1 (15)	72,86	1,04	0,68	114,49
12	+1 (9,5)	+1 (70)	-1 (15)	+1 (4)	-1 (5)	120,89	0,11	0,86	1324,69
13	-1 (2,5)	-1 (25)	+1 (25)	+1 (4)	+1 (15)	85,34	0,23	0,88	345,54
14	+1 (9,5)	-1 (25)	+1 (25)	+1 (4)	-1 (5)	94,84	0,19	0,86	811,95
15	-1 (2,5)	+1 (70)	+1 (25)	+1 (4)	-1 (5)	6,95	1,66	0,74	1619,15
16	+1 (9,5)	+1 (70)	+1 (25)	+1 (4)	+1 (15)	60,45	0,26	0,89	388,70
17	0 (6)	0 (47,5)	0 (20)	0 (2,5)	0 (10)	104,79	0,31	0,89	553,85
18	0 (6)	0 (47,5)	0 (20)	0 (2,5)	0 (10)	107,42	0,30	0,91	469,64
19	0 (6)	0 (47,5)	0 (20)	0 (2,5)	0 (10)	105,19	0,29	0,86	509,13
20	0 (6)	0 (47,5)	0 (20)	0 (2,5)	0 (10)	108,01	0,33	0,87	437,76

Os valores das colunas -1, 0 e +1 são os pontos mínimos, central e máximo, respectivamente. Sendo que E., Temp., Dist., Turb. e AR são as abreviações de ensaios, temperatura; distância dos eletrodos; turbidez e açúcares redutores, respectivamente.

3.3.1.1. Cor Icumsa

Para cor Icumsa, a maioria dos fatores foram significativos, com exceção da temperatura (Fator B), da interação dupla pH com distância dos eletrodos (Fator BD) e da interação tripla entre distância dos eletrodos, temperatura e Brix (Fator ACD). Sendo que os três fatores que apresentaram maior significância foram a interação dupla entre tensão e Brix (Fator CE), distância dos eletrodos (Fator D) e a tensão (Fator C) (Figura 7).

O gráfico do efeito médio dos fatores individuais (Figura 8) indicou que a tensão e a distância dos eletrodos apresentaram maiores amplitudes de impacto na cor Icumsa. Ou seja, variações nesses dois parâmetros impactaram mais a cor Icumsa do que os outros três fatores testados (pH, temperatura e Brix). No caso, quanto maior a tensão aplicada, menor a cor Icumsa, enquanto que menores distâncias entre os eletrodos levaram a maior redução de cor Icumsa.

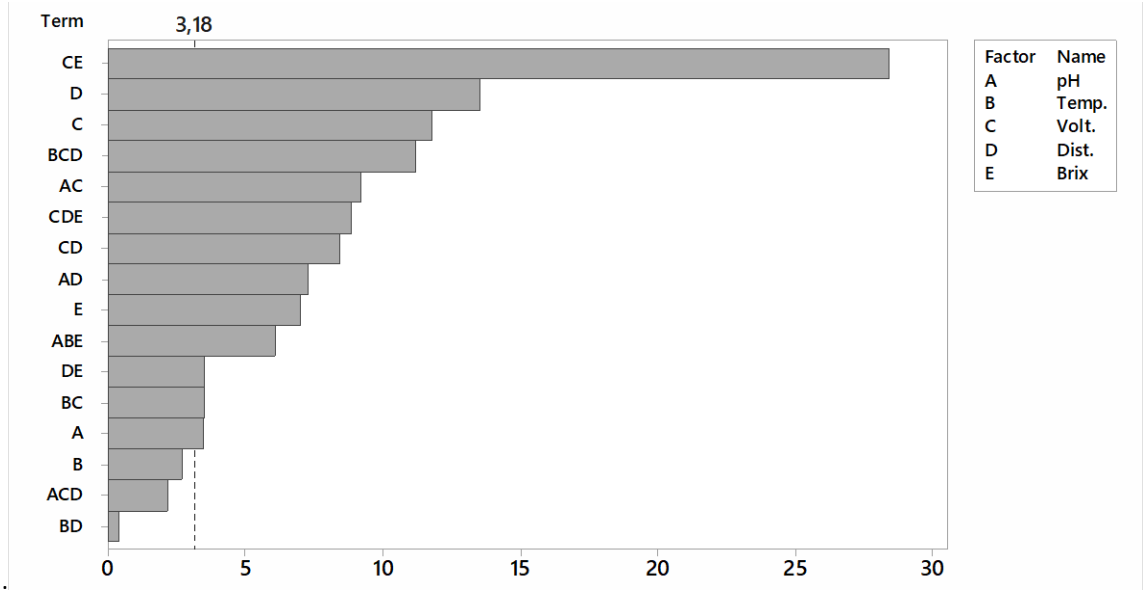


Figura 7 - **Pareto (a 5% de significância) avaliando a influência dos fatores pH, temperatura (Temp.), tensão (Volt.), distância entre os eletrodos (Dist.), concentração de sólidos solúveis totais (Brix) e suas respectivas interações na análise de cor Icumsa. As barras que se estendem além da linha vermelha indicam que o fator foi significativo.**

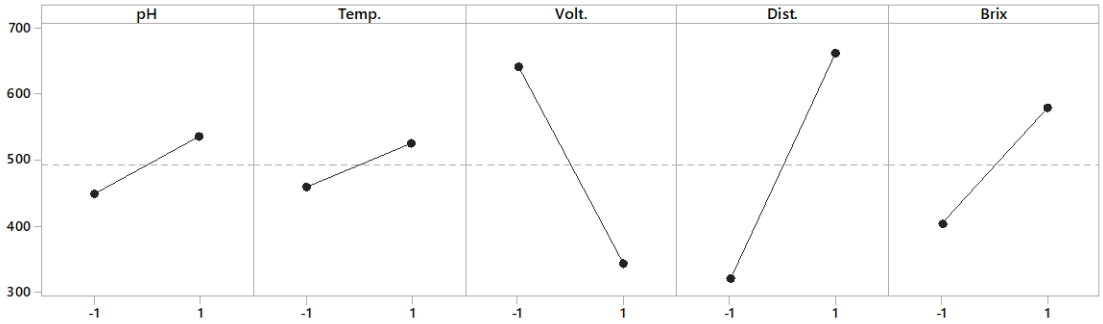


Figura 8 - **Efeito médio dos fatores não combinados para cor Icumsa. Sendo Temp. (temperatura), Volt. (tensão) e Dist. (distância entre os eletrodos). Os valores dos eixo X, -1 e 1 indicam os pontos máximos e mínimos testados, enquanto que o eixo Y são os valores médios de cor Icumsa.**

O gráfico de interação entre os fatores indica quais interações foram significativas. A significância é definida quando as linhas se cruzam. Por exemplo, ao isolar o valor de Brix em -1 e 1 (valores codificados), o aumento da tensão teve impactos distintos na inclinação da reta. Isso indica que a interação entre os dois foi significativa. Por outro lado, a combinação temperatura e distância entre os eletrodos são praticamente paralelas e, portanto, não são significativas (não há interação entre os fatores) (Figura 9).

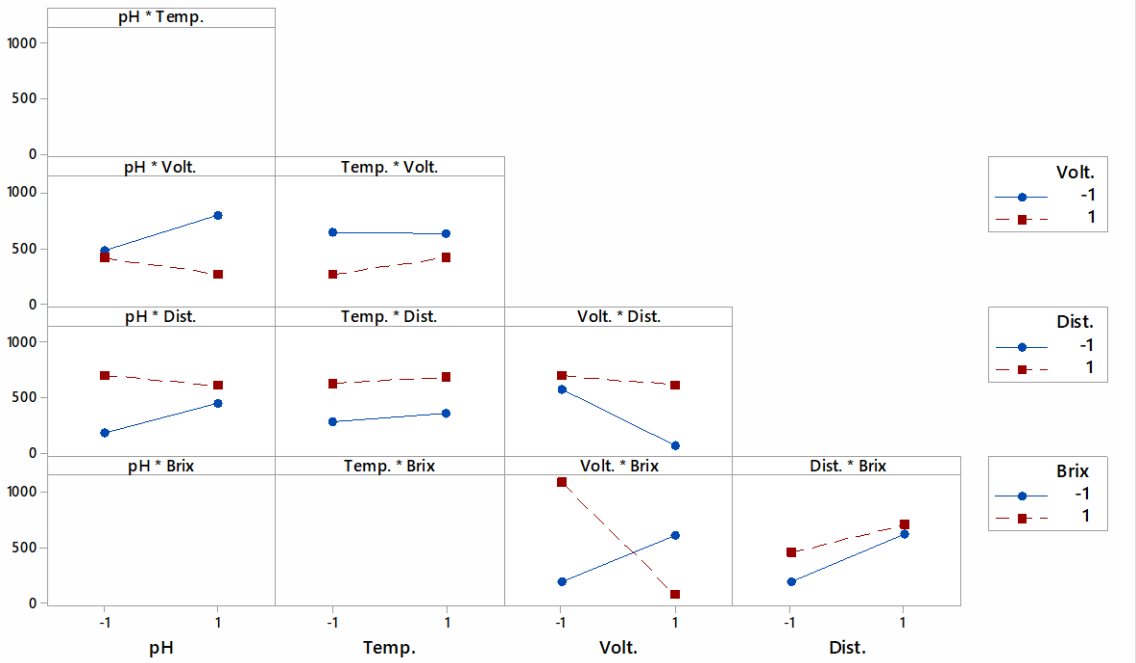


Figura 9 - **Interação entre os fatores para cor Icumsa. As intersecções entre os fatores indicam significância no resultado. Sendo Temp. (temperatura), Volt. (tensão) e Dist. (distância entre os eletrodos). Os valores dos eixo X, -1 e 1 indicam os pontos máximo e mínimos testados, enquanto que o eixo Y são os valores médios de cor Icumsa.**

Os gráficos de contorno envolvendo tensão e os outros fatores, mostraram que os menores valores de cor Icumsa foram alcançados quando se aplicou maiores tensões, independente da combinação. Sendo que os menores valores de cor Icumsa foram alcançados quando a tensão foi combinada com a menor distância entre os eletrodos (Figura 7). Portanto, a tensão foi bastante influente na redução da cor Icumsa. Quando combinada a maior distância entre os eletrodos com a menor tensão (condição com menor desempenho - cor Icumsa estimada acima de 700 UI), a cor Icumsa foi ao menos 85% menor do que quando utilizada a máxima tensão e a menor distância (condição com melhor desempenho – cor Icumsa estimada menor que 100 UI). Essa variação é elevada quando comparamos com outros processos alternativos. Sartori et al. (2014) encontraram uma redução de 16% da cor Icumsa em relação ao controle após aplicar 50.000 ppm de peróxido de hidrogênio em caldo de cana-de-açúcar (SARTORI et al., 2017), MBanjwa et al. (2010) chegaram a reduções de 11 a 15% de cor Icumsa em relação ao controle com 300 ppm (MBANJWA; DEPPA; PILLAY, 2010).

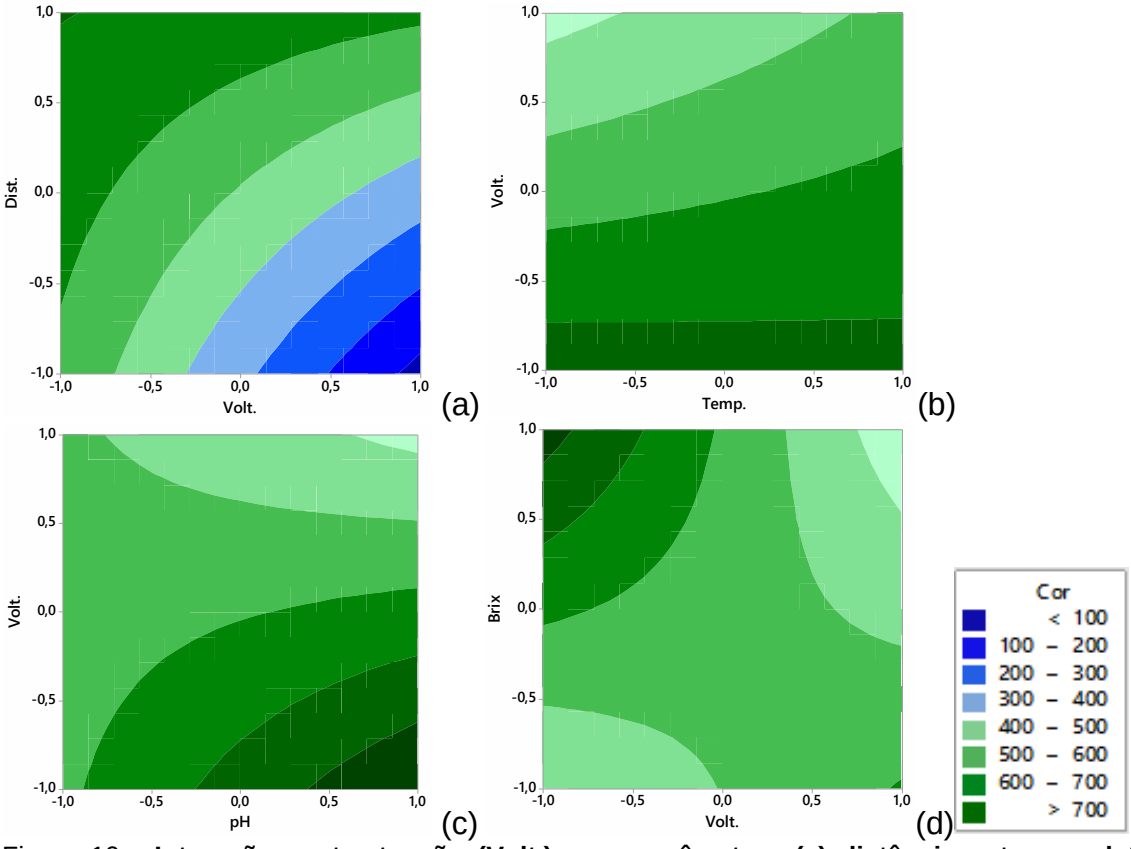


Figura 10 **- Interações entre tensão (Volt.) e os parâmetros (a) distância entre os eletrodos (Dist.); (b) temperatura (Temp.); (c) pH e (d) Brix com a cor Icumsa. Os valores dos eixos X e Y, -1 e 1, indicam os pontos máximos e mínimos dos fatores.**

Na análise do modelo de regressão da cor Icumsa, a equação de regressão (Equação 6) indicou que o coeficiente de determinação (R^2) ajustado e predito foram 0,9982 e 0,9887, respectivamente. O elevado R^2 ajustado indica que as possíveis respostas da equação de regressão da cor Icumsa estão bem ajustadas aos resultados experimentais, enquanto que o R^2 da predição próximo de 1 indicou que o modelo de regressão é capaz de prever respostas para novas observações dentro do intervalo trabalhado (equação preditiva).

$$\text{Cor Icumsa} = 492{,}6 + 42{,}9 \times pH + 33{,}4 \times Temp. - 147{,}8 \times Volt. + 169{,}6 \times Dist. + 87{,}6 \times Brix - 115{,}1 \times pH*Volt. - 91{,}5 \times pH*Dist. + 43{,}8 \times Temp.*Volt. - 5 \times Temp.*Dist. + 105{,}8\ Volt*Dist. - 356{,}9\ Volt.*Brix - 44{,}1 \times Dist.*Brix + 171{,}2 \times pH*Temp.*Brix - 27{,}3 \times pH*Volt.*Dist. + 140{,}4 \times Temp.*Volt.*Dist. - 110{,}8 \times Volt.*Dist.*Brix \quad (6)$$

Sendo que, * é indicativo de interação, Temp. de temperatura; Volt. de tensão; e Dist. da distância entre os eletrodos. A equação utiliza os valores codificados (ou seja, entre -1 e 1).

3.3.1.2. Turbidez

Os fatores tensão (Fator C), Brix (Fator E) e temperatura (Fator B), de acordo com a análise de variância e Gráfico de Pareto, foram os que mais influenciaram nos resultados de turbidez. A combinação que teve o maior destaque foi pH com tensão (Fator AC). Os únicos fatores não significativos foram a combinação dupla distância dos eletrodos e Brix (Fator DE) e a combinação tripla tensão, distância d os eletrodos com Brix (Fator CDE) (Figura 11).

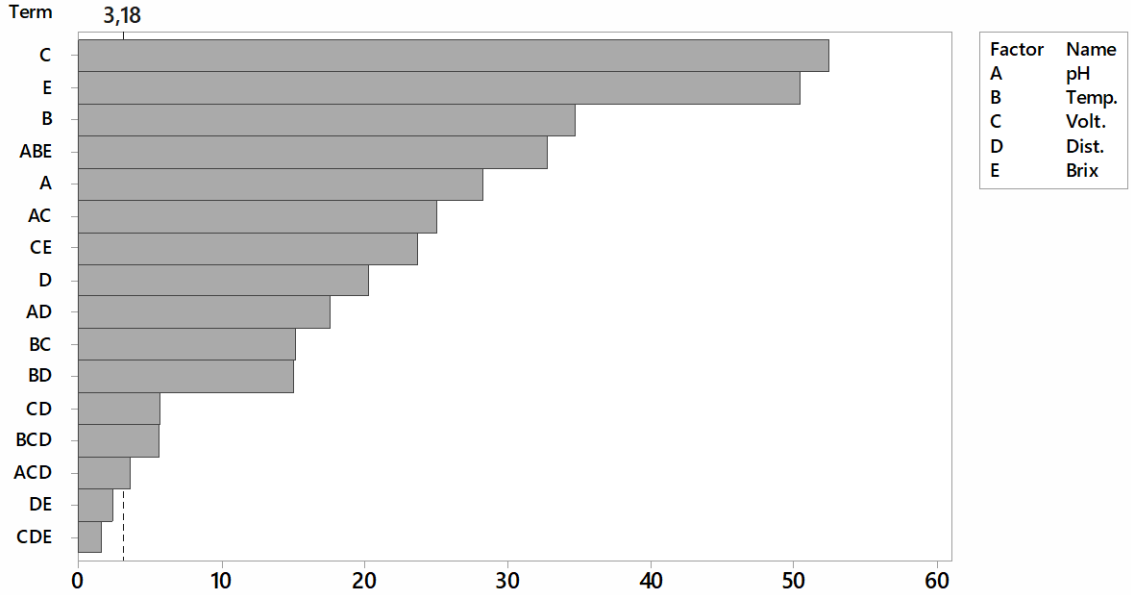


Figura 11 - **Pareto (a 5% de significância) avaliando a influência dos fatores pH, temperatura (Temp.), tensão (Volt.), distância entre os eletrodos (Dist.), concentração de sólidos solúveis totais (Brix) e suas respectivas interações na análise de turbidez. As barras que se estendem além da linha vermelha indicam que o Fator foi significativo.**

Assim como ocorrido na cor Icumsa, o aumento da tensão significou uma grande amplitude entre as médias de turbidez, sendo que maiores tensões significaram menores valores de turbidez. A temperatura teve um efeito semelhante, porém com menor amplitude de média, enquanto que o Brix, pH e distância entre os eletrodos tiveram comportamento inverso (Figura 12).

Nota-se que com exceção da interação entre distância e Brix, ocorre a tendência de intersecção em valores que extrapolam os testados, porém como no presente projeto os fatores foram bastante amplos (por exemplo, a faixa de pH envolveu de 2,5 a 9, não havendo muitas margens para aumento) considera-se que o efeito não terá um peso muito grande na redução da turbidez (Figura 13).

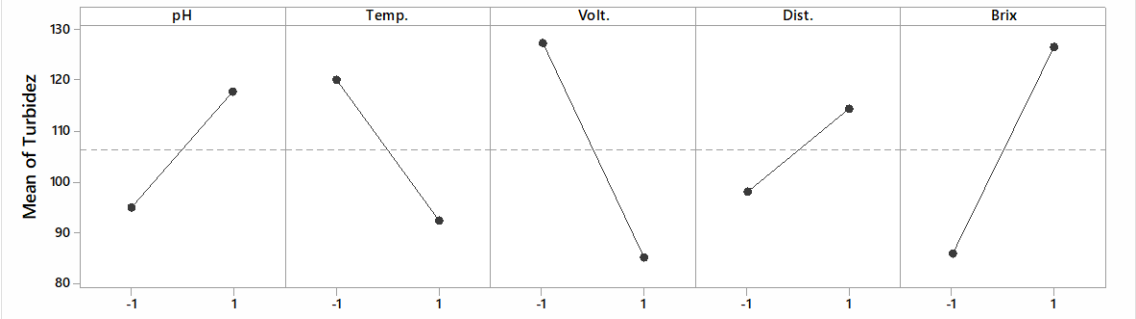


Figura 12 - **Efeito médio dos fatores não combinados para turbidez. Sendo Temp. (temperatura), Volt. (tensão) e Dist. (distância entre os eletrodos). Os valores dos eixo X, -1 e 1 indicam os pontos máximos e mínimos testados, enquanto que o eixo Y são os valores médios de turbidez.**

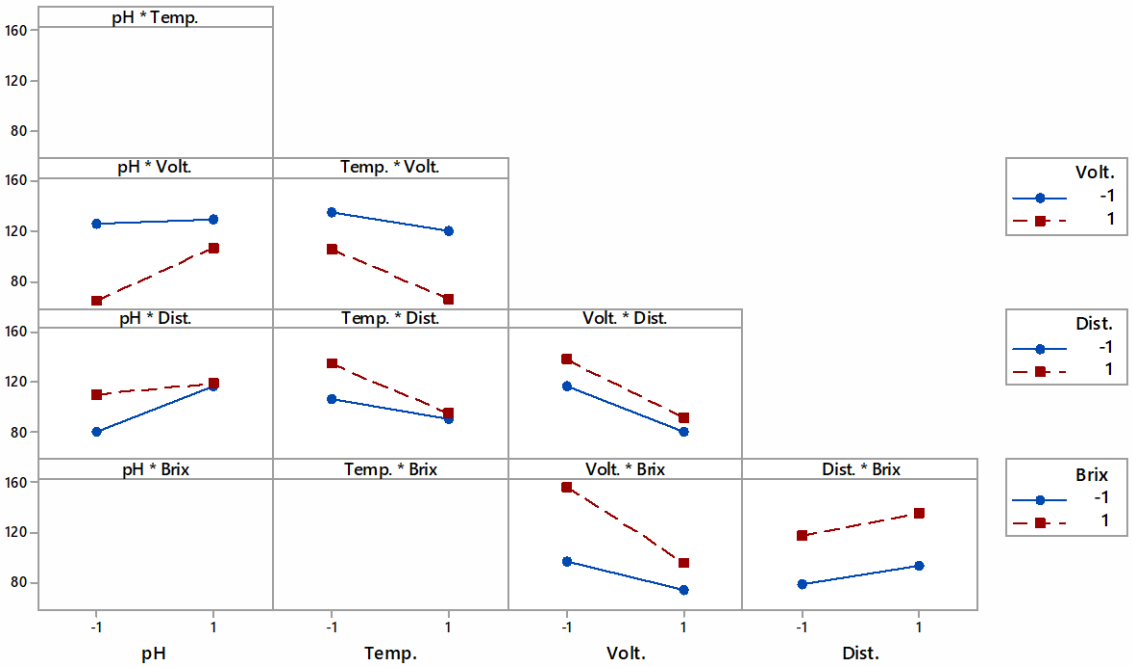


Figura 13 **- Interação entre os fatores para turbidez. As intersecções entre os fatores indicam significância no resultado. Sendo Temp. (temperatura), Volt. (tensão) e Dist. (distância entre os eletrodos). Os valores dos eixo X, -1 e 1 indicam os pontos máximos e mínimos testados, enquanto que o eixo Y são os valores médios de turbidez.**

Analisando o comportamento da tensão em combinações duplas com outros fatores, nota-se que valores mais baixos de turbidez foram encontrados ao utilizar maiores tensões. Sendo que as interações com alta temperatura e baixo pH levaram a valores inferiores a 80 NTU (Figura 14).

Assim como ocorrido no trabalho de Tak et al. (2015), maiores tensões levaram a redução de turbidez (e também de cor Icumsa) devido a uma maior quantidade de coagulantes de alumínio liberado, em especial o $Al(OH)_3$ que possui maior peso e favorece a decantação de impurezas, além do mais a hidrólise da H_2O no cátodo é favorecida e o aumento da geração de H_2 favoreceu a flotação (TAK et al., 2015). Essa combinação de melhora na sedimentação e flotação levou a formação de um caldo mais purificado com menor turbidez (e cor Icumsa). Conclui-se que o tratamento de eletrocoagulação é significativo na redução de turbidez.

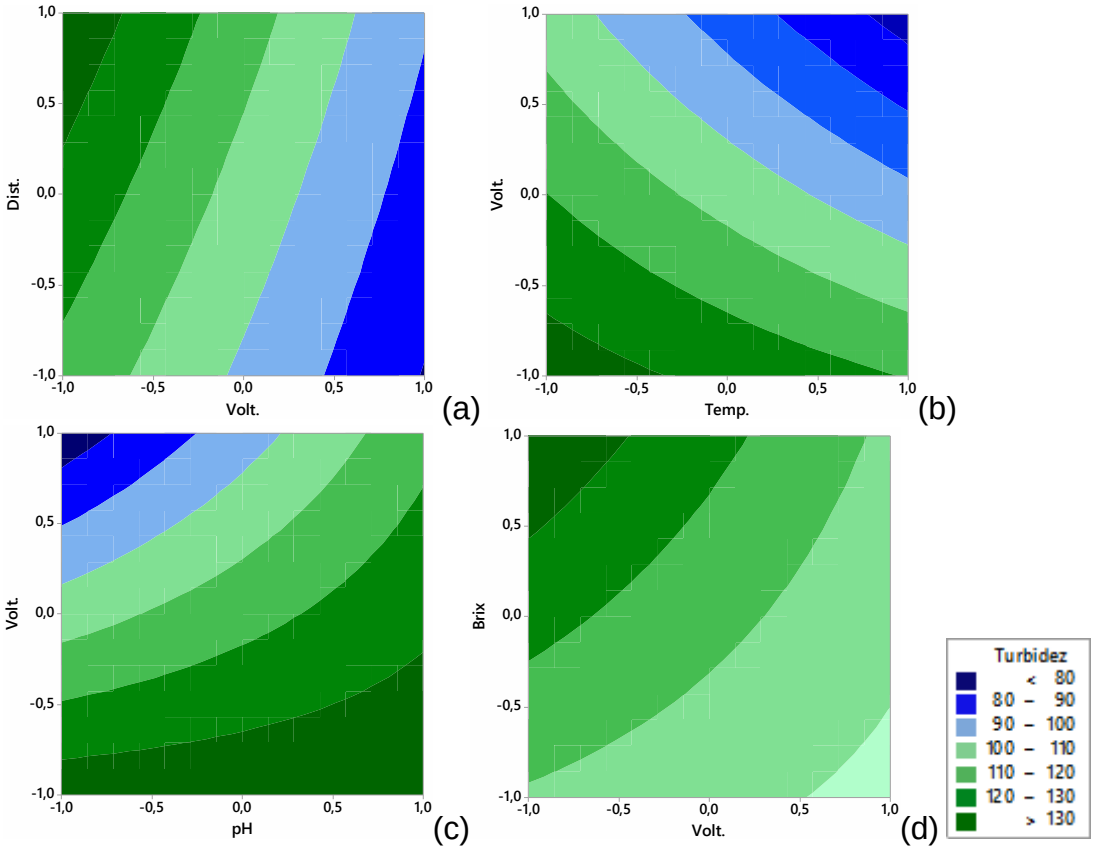


Figura 14- **Interações entre tensão (Volt.) e os parâmetros (a) distância entre os eletrodos (Dist.); (b) temperatura (Temp.); (c) pH e (d) Brix com a turbidez. Os valores dos eixos X e Y, -1 e 1, indicam os pontos máximos e mínimos dos fatores.**

Na análise de regressão da turbidez (Equação 7), os valores de coeficiente de determinação R^2 foram próximos de 1 quando comparado com a análise de cor Icumsa. O R^2 ajustado foi de 0,9997, enquanto que o R^2 de predição foi 0,9982.

$$\text{Turbidez} = 106{,}352 + 11{,}307 \times pH - 13{,}847 \times Temp. - 20{,}961 \times Volt. + 8{,}088 \times Dist. + 20{,}156 \times Brix + 10{,}018 \times pH*Volt. - 7{,}029 \times pH*Dist. - 6{,}068 \times Temp.*Volt. - 6{,}014 \times Temp.*Dist. - 2{,}294\ Volt*Dist. - 9{,}466\ Volt.*Brix + 0{,}948 \times Dist.*Brix - 29{,}291 \times pH*Temp.*Brix + 1{,}452 \times pH*Volt.*Dist. - 2{,}263 \times Temp.*Volt.*Dist. - 0{,}638 \times Volt.*Dist.*Brix \quad (7)$$

Sendo que, * é indicativo de interação, Temp. de temperatura; Volt. de tensão; e Dist. da distância entre os eletrodos. A equação utiliza os valores codificados (ou seja, entre -1 e 1).

3.3.1.3. Pol%caldo

O objetivo da aplicação da eletrocoagulação é a redução de cor Icumsa e turbidez do caldo de cana-de-açúcar (e, consequentemente retirada de impurezas que influenciarão negativamente no processo), todavia o ponto ótimo de processo deve levar em consideração a manutenção dos teores de sacarose. Na fabricação de açúcar cristal branco a molécula de interesse é a sacarose e, portanto, ao longo do processo o objetivo é concentra-la e evitar perdas até a formação de um cristal com polarização acima de 99,5 ºZ (CODEX ALIMENTARIUS, 2001; EGGLESTON et al., 2014).

Para o presente projeto, a manutenção de sacarose significaria a não diminuição da pol%caldo e o não aumento da concentração de açúcares redutores (AR). Isso torna a aplicação do processo ainda mais desafiadora se comparada com a aplicação convencional da eletrocoagulação no tratamento de resíduos. Cerqueira e Marques (2011) conseguiram eficiência acima de 98% na redução de turbidez em tratamento de água residuária da indústria de óleos (CERQUEIRA; MARQUES; RUSSO, 2011). Enquanto, Valente et al. (2015) alcançaram 99% de redução de turbidez em resíduos de laticínios (VALENTE et al., 2015). Todavia em ambos os casos, o objetivo não continha a manutenção de composto orgânico específico.

Na análise da variância do impacto do processo de eletrocoagulação na concentração de sacarose aparente (pol%caldo), foi observado que as combinações duplas tensão com distância dos eletrodos (Fator CD) e temperatura com distância de eletrodos (Fator BD), além da interação tripla temperatura, tensão e distância

entre os eletrodos (Fator BCD) foram os fatores com maior nível de significância (Figura 15).

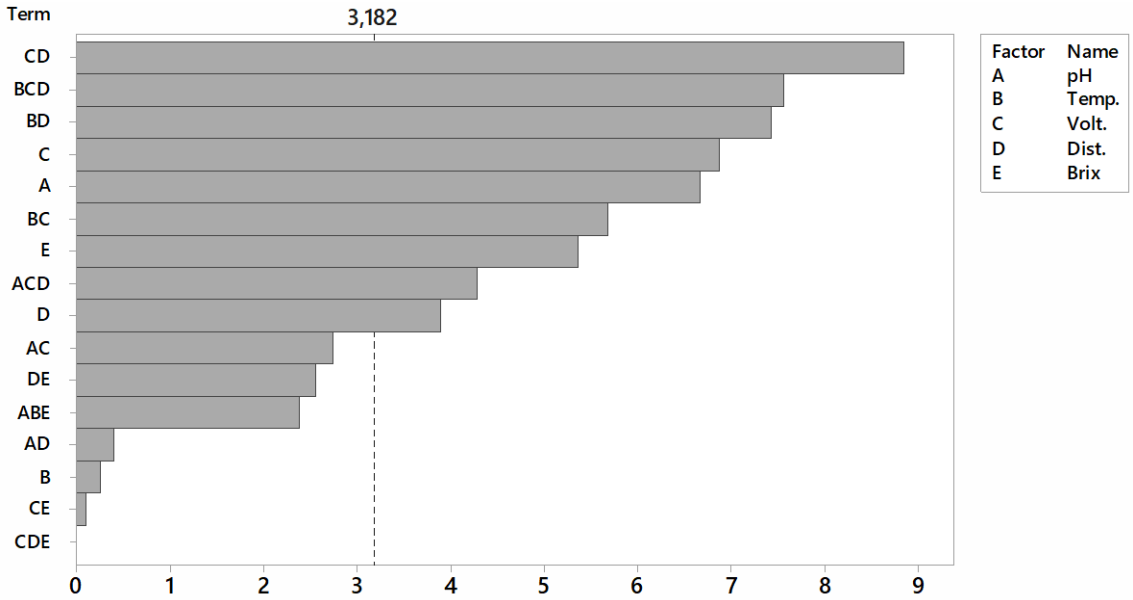


Figura 15 - **Pareto (a 5% de significância) avaliando a influência dos fatores pH, temperatura (Temp.), tensão (Volt.), distância entre os eletrodos (Dist.), concentração de sólidos solúveis totais (Brix) e suas respectivas interações na análise de pol%caldo. As barras que se estendem além da linha vermelha indicam que o Fator foi significativo**

Foi notado que a tensão possuiu um impacto negativo na pol%caldo, ou seja, maiores valores levaram a reduções de sacarose aparente. Nas análises de turbidez e cor Icumsa, as menores distância entre os eletrodos indicaram um efeito maior na redução de ambas as respostas. O fato do comportamento ter sido inverso para pol%caldo (ou seja, menores distâncias refletiu em maior sacarose aparente) é uma importante resposta para futuras otimizações, visto que permitirá trabalhar nas melhores condições de redução de impurezas, sem impactar na concentração de sacarose. Destaca-se também o não efeito da temperatura. Permitindo uma flexibilização desse parâmetro no momento de otimização. No caso do pH, essa tendência de maior pol%caldo com o pH básico deve ser interpretado mais como um efeito muito negativo da acidez do que benefícios causados pelo pH inverso, uma vez que estudos comprovam a existência de degradação de soluções de sacarose em pH acima de 7,5 (EGGLESTON; VERCELLOTTI, 2000) (Figura 16).

No estudo entre as interações foi percebido que há intersecção nas combinações temperatura com distância entre os eletrodos e tensão com distância (Figura 17).

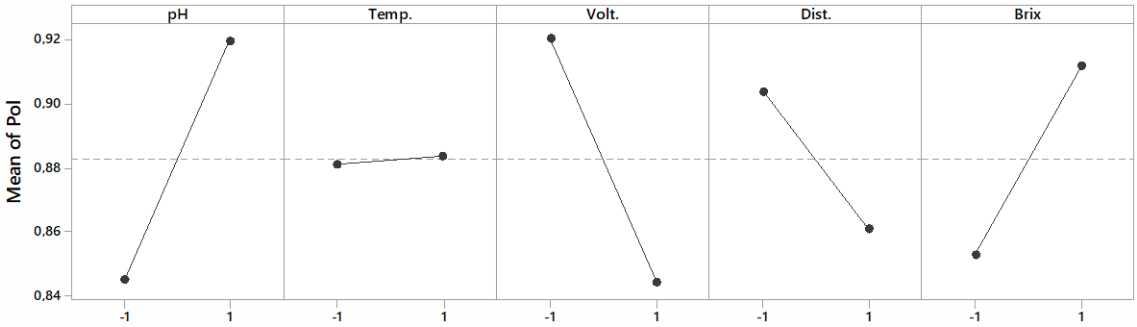


Figura 16 - **Efeito médio dos fatores não combinados para pol%caldo,. Sendo Temp. (temperatura), Volt. (tensão) e Dist. (distância entre os eletrodos). Os valores dos eixo X, -1 e 1 indicam os pontos máximos e mínimos testados, enquanto que o eixo Y são os valores médios de pol%caldo.**

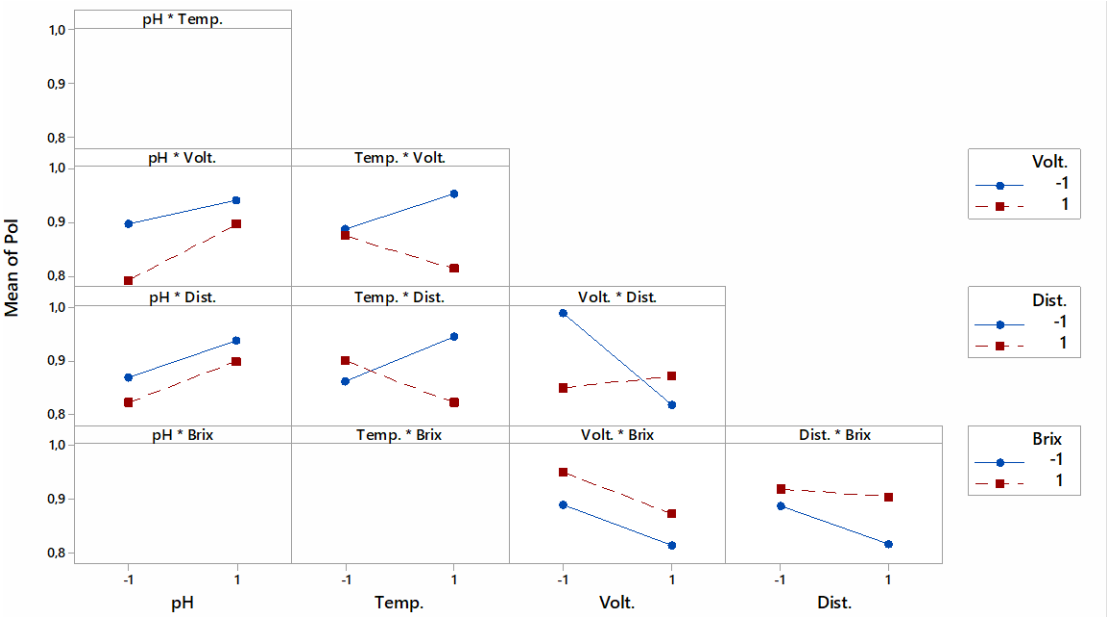


Figura 17 - **Interações entre os fatores para pol%caldo. As intersecções entre os fatores indicam significância no resultado. Sendo Temp. (temperatura), Volt. (tensão) e Dist. (distância entre os eletrodos). Os valores dos eixo X, -1 e 1 indicam os pontos máximos e mínimos testados, enquanto que o eixo Y são os valores médios de pol%caldo.**

Na análise das combinações da tensão com os outros fatores, as menores concentrações de pol%caldo foram obtidas com os maiores valores de tensão. Sendo que as menores concentrações de sacarose aparente foram encontradas com valores menores de distância entre os eletrodos, pH e Brix, e maior temperatura. O comportamento caótica da interação distância entre eletrodos e tensão não é de tão simples interpretação, em virtude da observação de que os maiores valores de pol%caldo foram encontrados em menores distância entre os eletrodos, mesmo operando com tensão mínima. Ou seja, considerando a maior

distância entre os eletrodos, maiores tensões levaram a menores perdas de pol%cado (Figura 18).

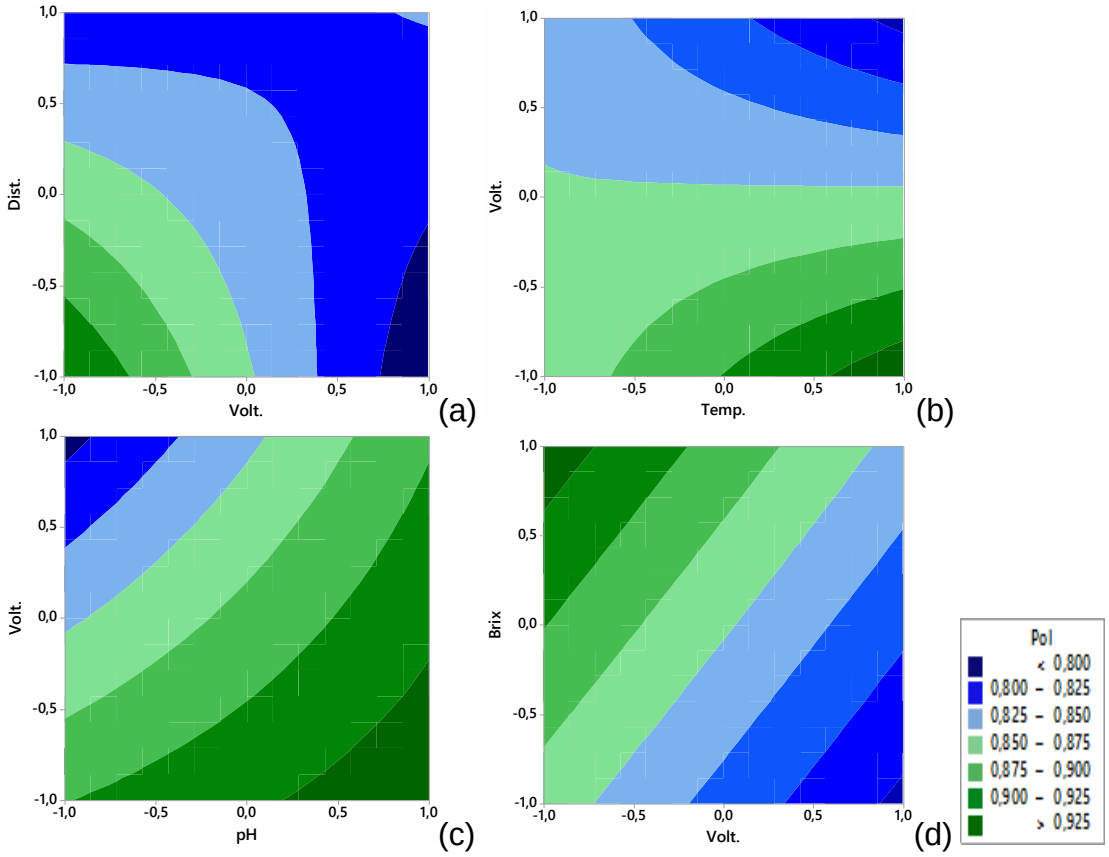


Figura 18 - **Interações entre tensão (Volt.) e os parâmetros (a) distância entre os eletrodos (Dist.); (b) temperatura (Temp.); (c) pH e (d) Brix com pol%caldo. Os valores dos eixos X e Y, -1 e 1, indicam os pontos máximos e mínimos dos fatores.**

O coeficiente de determinação da equação de regressão (R^2), para a influência em pol%caldo, foi próximo de 1 (Equação 8). O R^2 ajustado foi 0,9925 e o preditivo 0,9524 e ambos significativos.

$$\text{Pol\%caldo} = 0{,}8826 + 0{,}03707 \times pH + 0{,}00138 \times Temp. - 0{,}03815 \times Volt. - 0{,}02158 \times Dist. + 0{,}02976 \times Brix + 0{,}01526 \times pH*Volt. + 0{,}00218 \times pH*Dist. - 0{,}03157 \times Temp.*Volt. - 0{,}04131 \times Temp.*Dist. + 0{,}04918\ Volt*Dist. - 0{,}00055\ Volt.*Brix + 0{,}01418 \times Dist.*Brix - 0{,}0295 \times pH*Temp.*Brix - 0{,}02380 \times pH*Volt.*Dist. + 0{,}04201 \times Temp.*Volt.*Dist. - 0{,}00004 \times Volt.*Dist.*Brix \quad (8)$$

Sendo que, * é indicativo de interação, Temp. de temperatura; Volt. de tensão; e Dist. da distância entre os eletrodos. A equação utiliza os valores codificados (ou seja, entre -1 e 1).

3.3.1.4. Açúcares redutores

A degradação de sacarose inicialmente leva a formação dos açúcares redutores (glicose e frutose) (HODGE, 1953).. Na análise de variância somente a combinação dupla entre pH e tensão não foi significativa (Fator AC) (Figura 19).

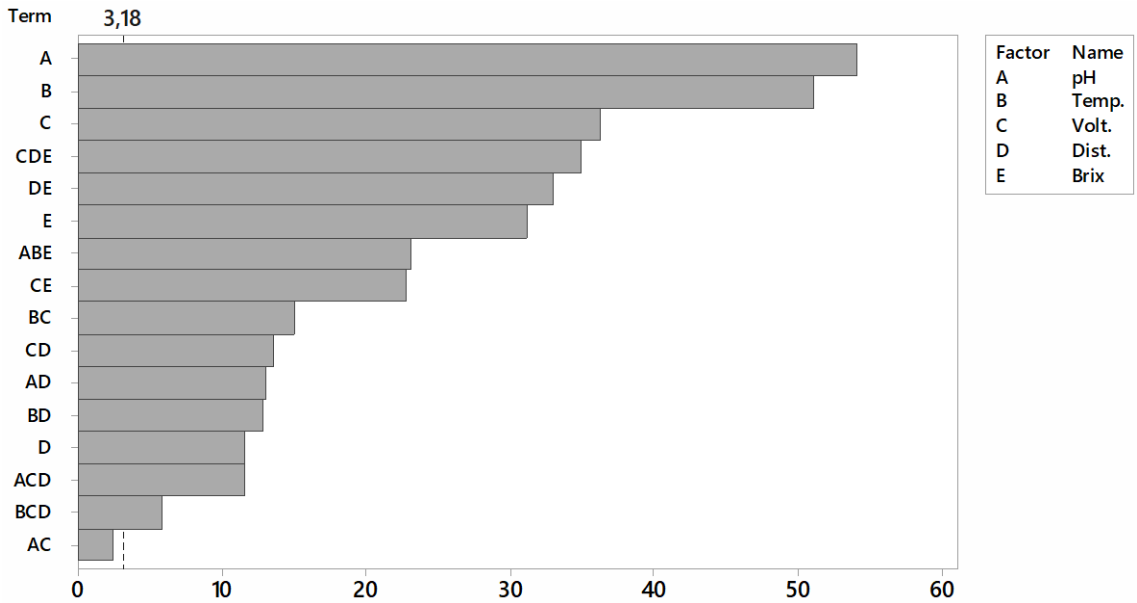


Figura 19 - **Pareto (a 5% de significância) avaliando a influência dos fatores pH, temperatura (Temp.), tensão (Volt.), distância entre os eletrodos (Dist.), concentração de sólidos solúveis totais (Brix) e suas respectivas interações na análise de açúcares redutores. As barras que se estendem além da linha vermelha indicam que o Fator foi significativo.**

Os fatores pH, temperatura e tensão tiveram significância destacadas e com elevada amplitude na média dos efeitos. Os três fatores atuaram inversamente ao que foi notado na análise da pol%caldo, ou seja altas temperaturas, elevadas tensões e pH ácido levaram a maiores índices de AR. Logo, foi notado que houve uma tendência de inversão da sacarose à glicose e frutose quando aplicada a eletrocoagulação (Figura 20).

Houveram quatro interações que interseccionaram: pH com distância entre eletrodos, temperatura com distância entre os eletrodos, tensão com distância entre os eletrodos e distância entre os eletrodos e Brix. Todas as outras indicaram

tendências de intersecionarem em intervalos não muito acima dos testados, com exceção da interações entre pH e tensão (Figura 21).

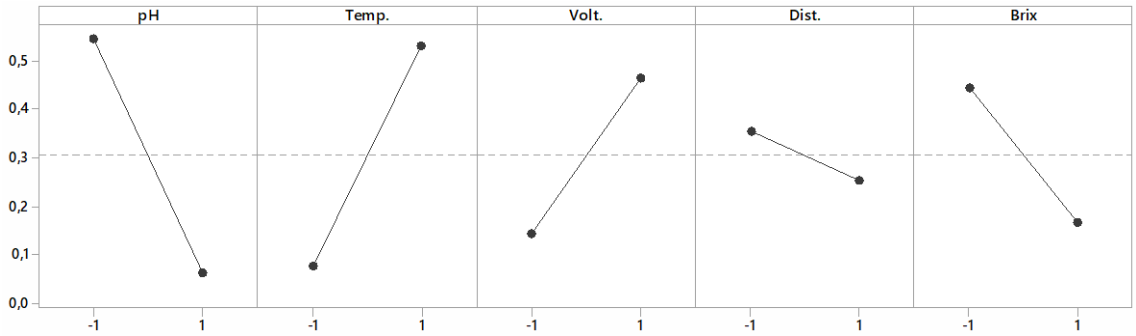


Figura 20 **- Efeito médio dos fatores não combinados para açúcares redutores. Sendo Temp. (temperatura), Volt. (tensão) e Dist. (distância entre os eletrodos). Os valores dos eixo X, -1 e 1 indicam os pontos máximos e mínimos testados, enquanto que o eixo Y são os valores médios de açúcares redutor.**

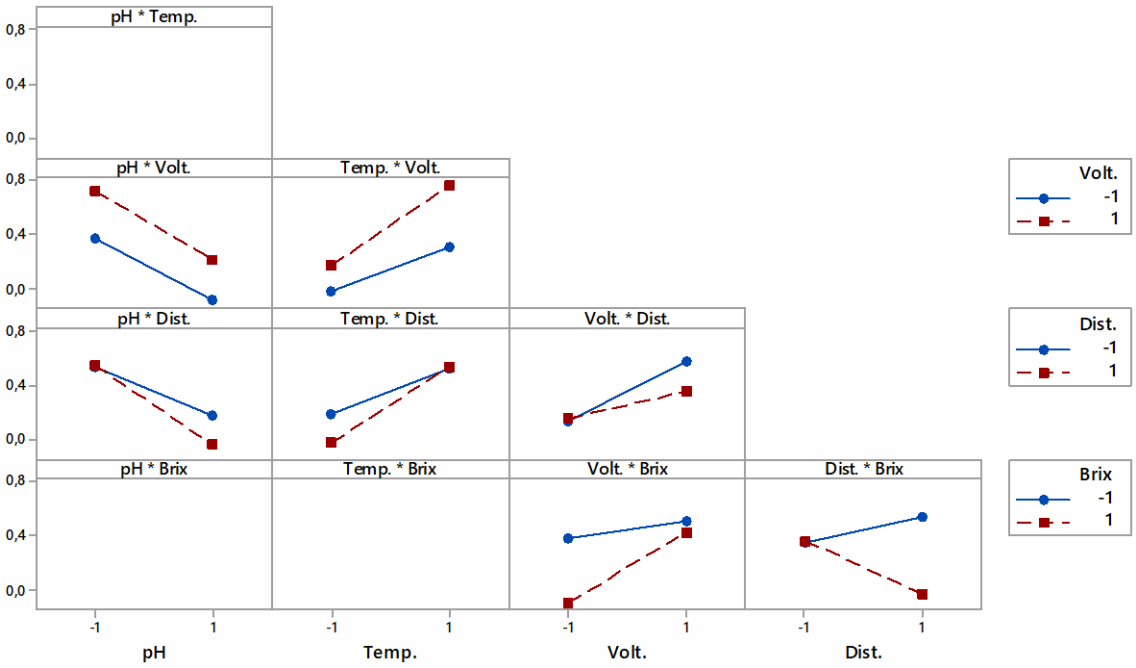


Figura 21 **- Interação entre os fatores para açúcares redutores. As intersecções entre os fatores indicam significância no resultado. Sendo Temp. (temperatura), Volt. (tensão) e Dist. (distância entre os eletrodos). Os valores dos eixo X, -1 e 1 indicam os pontos máximos e mínimos testados, enquanto que o eixo Y são os valores médios de açúcares redutor.**

Avaliando a influência das combinações entre tensão e os outros fatores, foi conclusivo que o fator tem forte correlação com a concentração de AR. O aumento na tensão significou aumento de AR ou degradação de sacarose. Sendo que maiores valores foram na combinação com pH ácido. Em termos de particularidades em relação a pol%caldo, foi observado influência mais evidenciada da temperatura.

Maiores temperaturas levaram a maiores concentrações de açúcares redutores (Figura 22).

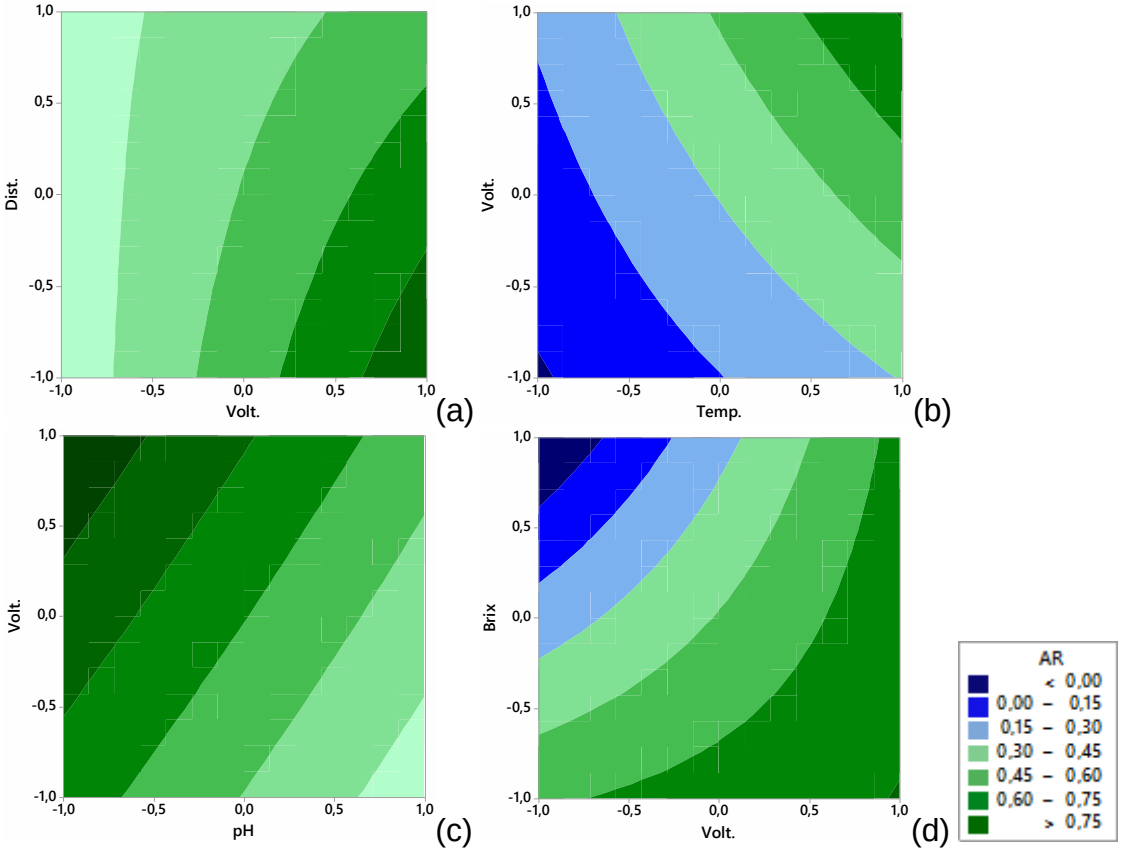


Figura 22 - **Interações entre tensão (Volt.) e os parâmetros (a) distância entre os eletrodos (Dist.); (b) temperatura (Temp.); (c) pH e (d) Brix com os açúcares redutores. Os valores dos eixos X e Y, -1 e 1, indicam os pontos máximos e mínimos dos fatores.**

A análise de regressão dos açúcares redutores indicou o coeficiente de determinação (R^2) superior aos outros. O R^2 ajustado foi de 0,9998 e o R^2 preditivo de 0,9984 (Equação 9).

$$AR = 0{,}30597 - 0{,}23943 \times pH + 0{,}22626 \times Temp. + 0{,}16048 \times Volt. - 0{,}05134 \times Dist. - 0{,}13808 \times Brix - 0{,}01041 \times pH*Volt. - 0{,}05759 \times pH*Dist. + 0{,}06651 \times Temp.*Volt. + 0{,}05693 \times Temp.*Dist. - 0{,}06003\ Volt*Dist. + 0{,}10071\ Volt.*Brix - 0{,}14611 \times Dist.*Brix + 0{,}22898 \times pH*Temp.*Brix - 0{,}05117 \times pH*Volt.*Dist. + 0{,}02584 \times Temp.*Volt.*Dist. - 0{,}15457 \times Volt.*Dist.*Brix \quad (9)$$

3.3.1.5. Quantificação do alumínio

3.3.1.5.1. Quantificação de alumínio por Espectrometría de Massas con Plasma Acoplado Inductivamente (*ICP-MS*)

O Ensaio 5 se destacou dos demais por apresentar baixos valores de turbidez e também de açúcares redutores. A quantificação de alumínio visou elucidar algumas hipóteses: (1) em relação a capacidade do ICP-MS quantificar alumínio em caldo de cana-de-açúcar; (2) se houve uma relação entre a deposição de alumínio e a queda na turbidez; (3) em qual fase (espuma, caldo, precipitado) houve maior acúmulo de alumínio; (4) a quantidade de alumínio no caldo clarificado inviabilizaria a utilização do mesmo.

As análises apresentaram resultados com um desvio padrão e coeficiente de variação baixos e indicaram que o processo de digestão utilizado e a metodologia aplicada foram capazes de quantificar alumínio (Tabela 6).

Tabela 6 - **Concentrações de alumínio após ensaios 5 do planejamento fatorial fracionados.**

Amostra	Fase	Concentração de Alumínio (mg kg^{-1})		
		Média	Desvio Padrão	C.V.
5	Espuma	2.238,3	39,8	2%
5	Caldo	57,2	1,6	3%
5	Precipitado	653,9	11,6	2%

Sendo, Desv. Pad.: desvio padrão; C.V.: coeficiente de variação

De forma geral, o Ensaio 5 apresentou concentrações muito elevadas de alumínio (2.949,4 mg kg^{-1}) se comparadas com a naturalmente encontrada na cana-de-açúcar ou alimentos processados. A concentração de alumínio naturalmente encontrada no caldo de cana-de-açúcar é por volta de 7 e 15 mg kg^{-1}, variando de acordo com a variedade, clima, solos, níveis de adubação, entre outros (ASIKIN et al., 2018). De acordo com relatórios da EFSA (*European Food Safety Authority*) alimentos não processados apresentam normalmente menos de 5 mg kg^{-1} de alumínio (AGUILAR et al., 2008). Stahl et al. (2011) em pesquisa realizada na Comunidade Europeia avaliou a presença de alumínio em um total de 1.431 amostras (pães, massas, chás, chocolates, doces, vinhos, dentre outros) e constatou que as concentrações variaram entre 0,4 e 737 mg kg^{-1} de alumínio (STAHL; TASCHAN; BRUNN, 2011). Tal preocupação se deve pelo fato de o

alumínio quando ingerido em quantidades excessivas se distribui em todos os tecidos humanos, se acumulando especialmente em ossos, podendo entrar no cérebro e chegar a placenta e fetos. Existem suspeitas de que o metal pode estar associado a mutações no DNA, potencial carcinogênico e até com a doença de Alzheimer e outras doenças neuro-degenerativas. Consequentemente a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO) definiu um limite de ingestão 1 mg de alumínio por kg de peso corpóreo por semana (AGUILAR et al., 2008; STAHL; TASCHAN; BRUNN, 2011).

O próprio processo de fabricação de açúcar sofreria péssimas consequências, devido à alta deposição que ocorreria nos evaporadores gerando problemas de entupimento e incrustação (REIN, 2007). Mesmo destinando a aplicação na fermentação, o valor foge do normal, uma vez que estudos mostraram que um aumento nas concentrações de Al^{3+} de 13,5 mg L^{-1} para 54 mg L^{-1} em substrato fermentado pela *Saccharomyces cerevisiae* foi responsável pela queda da taxa de crescimento de 14 para 56%, decréscimo na viabilidade das células de 9 para 20% e diminuição no número de brotos de 7 a 46% (DE SOUZA OLIVEIRA et al., 2009)

Todavia houve uma discrepância alta na distribuição de alumínio nas fases. A maior parte do alumínio se direcionou para a espuma (2.238,3 mg kg^{-1} – 76% do total), indicando alta performance da flotação. Acredita-se que o mecanismo que acontece no processo do presente trabalho é semelhante ao apresentado por Jiang et al. (2002). Os eletrodos liberam íons Al(III) que são dissolvidos na solução, os flocos formados com as impurezas são flotados após serem capturados pelas bolhas de gás hidrogênio gerados na superfície do cátodo (JIANG et al., 2002).

O precipitado também apresentou alta concentração de alumínio (22% do total) e o caldo clarificado somente 1,9% do alumínio depositado. A eletrocoagulação foi extremamente ativa no deslocamento de moléculas, seja para o sobrenadante ou para o lodo. Após o processo foi realizada somente uma decantação simples em tubo de Imhoff, ou seja, não foi empregado nenhum tratamento especial para forçar a separação do alumínio. Nas industrias o processo de tratamento do caldo de cana-de-açúcar diminui a concentração do alumínio, uma vez que normalmente o caldo entra com 15 mg L^{-1} nas usinas e o produto final apresenta concentrações inferiores a 1 mg kg^{-1} ou até 2 mg kg^{-1} (TAKAHASHI et al., 2016). Além do mais, os resultados abrem espaço para uma otimização do processo em função do tempo, uma vez que

a concentração indica um excesso de coagulante, pois como mostrado por Tak et al (2015) quanto maior o tempo de reação, maior será o volume de coagulantes aplicados (TAK et al., 2015). A questão do volume de coagulante pode ser espelhado no tratamento de água, onde se é aplicado sulfato de alumínio e após o tratamento não há excesso de alumínio na água que segue para as residências (MATILAINEN; LINDQVIST; TUHKANEN, 2005).

Portanto, pode-se concluir parcialmente que a análise em ICP-MS fornecerá informações quanto a distribuição de alumínio nas fases formadas após os ensaios. Além disso, com a maior parte do Al(III) ficando no material flotado é importante indício de viabilidade da técnica, pois evitará problemas com o caldo seguindo no processo ou mesmo com residuais do metal no produto final. Esse problema pode ser evitado com uma etapa de decantação mais prolongada ou mediante centrifugação, uma vez que as partículas de alumínio continuaram suspensas na solução ou otimização em função do tempo.

3.3.1.5.2. Quantificação de alumínio por voltametria

O caldo de cana-de-açúcar sem tratamento apresentou 10,9 mg L^{-1} de Al^{3+}. Tais valores estão dentro dos valores normalmente encontrados de 7 a 15 mg L^{-1} (ASIKIN et al., 2018) e é um importante indício da exatidão do método. O Ensaio 3 apresentou alta concentração no caldo clarificado, assim como indicaram a análise de ICP-MS. Outra tendência semelhante foi a maior concentração de Al^{3+} no material flotado (1.619,7 mg L^{-1} - 76,8%). As questões discutidas no Item 5.2.1 em relação aos problemas com alto residual de alumínio se repetem (Tabela 7).

Tabela 7 - **Concentração de alumínio do caldo de cana-de-açúcar sem tratamento e de cada fase dos Ensaios A e B**

	Concentração de Alumínio (mg L^{-1})					
Amostra	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média	DesvPad	CV%
Caldo S/ Tratamento	11,4	10,4	10,9	10,9	0,5	5%
Ensaio 3 - Clarificado	104	108	109	107,0	2,6	2%
Ensaio 3 - Flotado	1637	1603	1619	1619,7	17,0	1%
Ensaio 3 - Precipitado	390	377	382	383,0	6,6	2%

Sendo, Rep – repetição; DesvPad – desvio padrão; CV% - coeficiente de variação; Caldo s/ tratamento – caldo de cana-de-açúcar sem tratamento.

Por fim, nos resultados de recuperação das análises de Al^{3+} no caldo de cana-de-açúcar ficaram dentro do normal que é entre 90 e 110% (Tabela 8). Além disso, a curva de calibração externa a partir de nove adições de 0,05 mL da solução padrão de Al (III) 1 mg L^{-1} teve o índice de regressão linear de 0,9922 indicando que as adições estiveram dentro da faixa linear da metodologia (Figura 23).

Tabela 8 - **Valores de recuperação do padrão adicionado (*spike*) à amostras de caldo de cana-de-açúcar que não sofreram o tratamento e dos Ensaios A e B.**

Amostra	$Esp^{1*}.c(Al^{3+})$ µg L^{-1}	$c_{adição}(Al^{3+})^{2*}$ µg L^{-1} (1)	µg L^{-1} (2)	µg L^{-1} (Méd)	Recuperação %
Caldo S/ Tratamento[3*]	143	130	136	133	93%
Ensaio 3 – Clarificado	1380	1310	1340	1325	96%
Ensaio 3 - Flotado	1150	1070	1050	1060	92%
Ensaio 3 - Precipitado	4280	4190	4010	4100	96%

Sendo, 1* – concentração esperada de Al^{3+}; 2* – concentração adicionada de Al3+ que foi medida pela metodologia; 3* – caldo de cana-de-açúcar que não recebeu o tratamento.

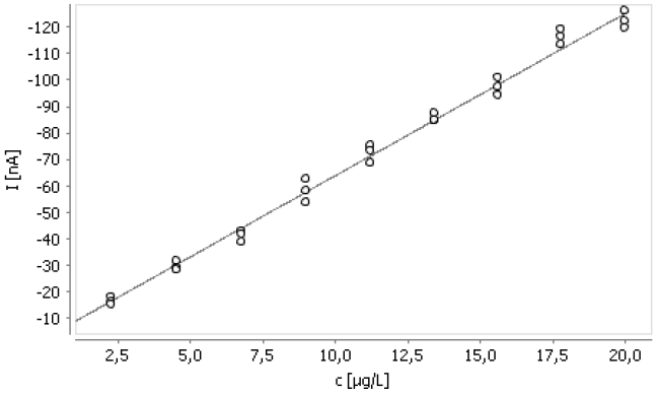


Figura 23 - **Curva de calibração externa obtida para o método de quantificação de alumínio por voltametria.**

3.3.2. Eletrocoagulação: cinética de degradação de cor do caldo de cana-de-açúcar

O planejamento fatorial fracionado indicou que a eletrocoagulação reduziu a cor e a turbidez, em especial a baixo pH (2,5), alta tensão (25 V) e mínima distância entre os eletrodos (1,0 cm). Porém nessas condições também houve redução de sacarose e aumento da concentração de AR. Dessa forma, os resultados indicaram que a tensão foi significativa e o fator que mais influenciou na redução de cor Icumsa e turbidez. As cinéticas de degradação foram realizadas para estudar mais afundo o efeito da aplicação de corrente elétrica no caldo na redução de cor (não se limitando somente a cor Icumsa) e turbidez. Enquanto que as outras variáveis foram postas de

forma a evitar a degradação sacarose (pH próximo ao natural do caldo e temperatura mais próxima do ambiente) e maximizar o efeito da tensão (menor distância entre os eletrodos).

3.3.2.1. Turbidez e cor Icumsa do caldo de cana-de-açúcar durante a cinética.

Cada tensão testada (Ensaios 35, 45, 55 e 65 V) reduziram a turbidez após uma hora (Tabela 9). A redução de turbidez foi diretamente proporcional à tensão aplicada. Ao final do Ensaio 35 V, a redução de turbidez foi de 11,9%. Esse foi o único tratamento que não apresentou redução significativa de turbidez ($p < 0.05$) ao longo do processo. Os Ensaios 45, 55 e 65 V obtiveram resultados significativos e apresentaram redução de 44,6, 83,0 e 99,7%, respectivamente. Outra tendência foi de ensaios com altas tensões (55 e 65 V) diminuirem a turbidez mais rapidamente do que tratamentos com menor tensão. Os Ensaios 55 e 65 V nos primeiros 10 min apresentaram uma redução de 81,3 e 44,8% (ambos significativos, $p < 0.05$) contra 2,4 e 1,1% dos Ensaios 45 e 35 V (nenhum deles significativos, $p < 0.05$). Além do mais, o Ensaio 45 V apresentou uma redução significativa de turbidez, apenas após 40 min de eletrocoagulação.

Esses resultados foram esperados uma vez que altas tensões significam mais coagulantes na solução e maiores taxas de coagulação. Durante a eletrocoagulação foram formados coagulantes no próprio local de reação. Os coagulantes foram materiais do eletrodo (alumínio) que foram eletricamente dissolvidos. O ânodo gerou ion metálicos e o cátodo liberou o gás hidrogênio (H_2) a qual auxiliou na floculação. Utilizando os trabalhos de Chen (2004), Holt et al. (2002) e Rein (2007) pode ser reportado que impurezas (não açúcares como proteínas, cinzas, pectinas, bagacilhos (pequenos fragmentos de fibras da cana), graxas e outros) foram decantados e flotados (HOLT et al., 2002; CHEN, 2004; REIN, 2007).

A eletrocoagulação teve uma performance melhor quando comparada a outros processo de tratamento de cana-de-açúcar, especialmente considerando o Ensaio 65 V a qual reduziu a turbidez após 1 hora em 99,7%, o que significou uma redução de 1287 NTU para 3 NTU (dados não mostrados). Rodrigues et al. (2018), usando ozônio, reduziu a turbidez por volta de 200 NTU (50% de redução) (RODRIGUES; SPERANDIO; ANDRADE, 2018). Silva et al. (2015) combinou ozônio

com tratamento térmico e reduziu de 1240 NTU para 131 NTU (redução de 89%) (SILVA; SARTORI; AGUIAR, 2015). Hamerski et al., 2011 usando carbonatação diminiu para 40 NTU (88,7% de turbidez). Eggleston et al. (2012) testou a aplicação de sacarato de cálcio e leite de cal em testes industriais e reduziu para 70 NTU (redução de 96%) e 120 NTU (redução de 95,6%), respectivamente (EGGLESTON et al., 2014). Em termos de performance, Nogueira e Venturini-Filho (2007) usando ultra e microfiltração mostraram um decréscimo superior e obtiveram uma caldo de cana-de-açúcar com 0,33 NTU (99,9%) (NOGUEIRA; VENTURINI FILHO, 2007), todavia existem alguns problemas com entupimento que limitam a implementação da técnica em escalas industriais.

Tabela 9 - **Cor Icumsa e turbidez do caldo de cana-de-açúcar (e seus respectivos desvios padrões) ao longo do tratamento eletrocoagulativo. Os valores estão porcentagem de redução (%).**

Tempo (min)	Turbidez				Cor Icumsa			
	35 V	45 V	55 V	65 V	35 V	45 V	55 V	65 V
0	0,0% ± 0,438%^{a}	0,0% ± 0,516%^{a}	0,0% ± 0,397%^{a}	0,0% ± 0,749%^{a}	0,0% ± 1,1%^{ab}	0,0% ± 1,1%^{ab}	0,0% ± 1,1%^{ab}	0,0% ± 1,3%^{ab}
10	1,1% ± 0,130%^{a}	2,4% ± 0,348%^{a}	44,8% ± 0,102%^{bcde}	81,3% ± 0,045%^{de}	2,8% ± 11,2%^{abc}	-3,0% ± 10,3%^{a}	8,8% ± 3,3%^{abcde}	10,3% ± 4,6%^{abcd}
20	3,5% ± 0,085%^{ab}	35,3% ± 0,050%^{abcd}	51,5% ± 0,102%^{bcde}	78,9% ± 0,000%^{de}	0,0% ± 5,9%^{a}	-10,0% ± 3,6%^{a}	52,2% ± 12,2%^{efg}	39,3% ± 8,3%^{bcde} ^{fg}
30	6,4% ± 0,130%^{abc}	44,9% ± 0,217%^{bcde}	48,7% ± 0,088%^{bcde}	75,7% ± 0,278%^{de}	-8,0% ± 7,2%^{a}	6,9% ± 4,3%^{abcd}	51,7% ± 1,8%^{efg}	47,1% ± 10,8%^{de} ^{fg}
40	9,3% ± 0,130%^{abc}	51,5% ± 0,050%^{bcde}	54,9% ± 0,102%^{cde}	99,9% ± 0,001%^{e}	-5,0% ± 4,5%^{a}	16,5% ± 11,5%^{abcdef}	39,7% ± 7,2%^{cdefg}	70,4% ± 1,3%^{g}
50	12,0% ± 0,345%^{abc}	49,3% ± 0,537%^{bcde}	71,4% ± 0,134%^{de}	99,9% ± 0,002%^{e}	-9,0% ± 13,3%^{a}	18,1% ± 3,0%^{abcdef}	50,9% ± 12,6%^{efg}	69,8% ± 5,9%^{g}
60	11,9% ± 0,385%^{abc}	44,6% ± 0,086%^{bcde}	83,0% ± 0,051%^{de}	99,7% ± 0,008%^{e}	-3,0% ± 2,1%^{a}	17,5% ± 40,8%^{abcdef}	52,3% ± 14,4%^{efg}	58,7% ± 1,7%^{fg}

Valores de turbidez e cor Icumsa e os seus respectivos desvios padrão com diferentes letras minúsculas diferem entre si estatisticamente pelo teste de Tukey ($p < 0.05$).

A redução de turbidez do Ensaio 65 V (99,7%) teria um ótimo reflexo em usinas de cana-de-açúcar, não apenas na qualidade dos crisstais de açúcar mas também na durabilidade dos equipamentos. Normalmente, na usina de açúcar após a clarificação, a turbidez é de aproximadamente 50 NTU. Um caldo de cana-de-

açúcar com alta tubidez tende a depositar partículas no evaporador e, assim, causando problemas com a transferência de calor. Impurezas em caldo de cana-de-açúcar também gerarão distúrbios em outros processo como a cristalização e centrifugação. E se houver persistências dessas impurezas até o término do processo, o produto final terá problemas para chegar e manter claridade necessária (REIN, 2007; EGGLESTON et al., 2014).

A eletrocoagulação também reduziu a cor Icumsa (Tabela 11). Após uma hora, os ensaios 55 e 65 V reduziram a cor Icumsa em 52,3 e 58,7%, respectivamente. Ambos os valores foram significativos ($p < 0,05$). Todavia, os ensaios 35 e 45 V não mudaram a cor estatisticamente após término do processo eletrocoagulativo. Ademais, o Ensaio 35 V apresentou flutuação da cor Icumsa ao longo do tempo, incluindo um leve aumento de 3% após 60 min.

A redução de cor Icumsa, apresentou algumas pecularidades comparado com a turbidez. O Ensaio 65 V mostrou uma redução de 73,1% de cor Icumsa após 40 min e em seguida um pequeno aumento, indicando uma estabilização (não foi significativo a diferença entre 40 e 60 min). Enquanto que os Ensaio 55 V teve uma maior redução de cor após 20 min (55,5%) seguida de uma estabilização.

Saska et al. (2010) trabalhando com técnicas convencionais usadas na indústria de cana-de-açúcar (defecação, sulfitação, carbonatação simples e dupla) atngiu reduções de 35, 47, 44 e 74% da cor Icumsa (SASKA; ZOSSI; LIU, 2010). Enquanto que Rodrigues et al. (2018) com a ozonização alcançaram redução de 57% da cor Icumsa (RODRIGUES; SPERANDIO; ANDRADE, 2018). Logo, a eficiência de remoção de cor de 53 e 70% atingidas pelos Ensaios 55 e 65 V, respectivamente, são bastante promissoras, especialmente porque o presente projeto não utilizou nenhum floculante ou aditivo, como é comumente usado pela indústria açucareira de maneira quase que obrigatória. Embora eletrólitos possam ser adicionados para aumentar a eficiência (KABDAŞLI et al., 2012; NASSEF, 2014; TAK et al., 2015), nesse trabalho não foi necessário uma vez que o caldo de cana-de-açúcar já é rico em eletrólitos (ASIKIN et al., 2018) e também possui ácido fosfórico a qual estimula a floculação com a formação de flocos melhores estruturados (THAI; MOGHADDAM; DOHERTY, 2016).

A redução de cor Icumsa nos Ensaios 55 e 65 V tiveram correlação de Pearson muito forte com a turbidez (ambos *r* de Pearson foi 0,80). O Ensaio 45 V

também obteve correlação positiva, porém menos forte (*r* = 0,66) enquanto que o Ensaio 35 V não apresentou correlação. Podemos concluir que a eletrocoagulação remove algumas partículas que influenciam na cor e na turbidez. E maiores tensões correlacionou mais a cor Icumsa e a turbidez. Altas tensões significaram maiores quantidades de gás hidrogênio na solução, consequentemente aumentando a flotação na solução. Ademais, houve um aumento de espécies monoméricas de Al^{3+} (mais flocos) na solução e portanto aumentando a capacidade de coagulação. Mais espécies monoméricas estimularam a formação de redes de flocos agregados, normalmente essa rede tem uma forma que estimular a floculação (NASSEF, 2014; TAK et al., 2015; THAI; MOGHADDAM; DOHERTY, 2016).

3.3.3. Compostos fenólicos: quantificação e impacto da eletrocoagulação

Considerando todas as cinéticas, foram quantificados três classes de compostos fenólicos: ácidos benzóicos (ácido gálico - $(HO)_3C_6H_2CO_2H$; ácido *p*-hidroxibenzoico - $HOC_6H_4CO_2H$; ácido vanílico - $HOC_6H_3(OCH_3)CO_2H$; ácido siríngico - $HOC_6H_2(OCH_3)_2CO_2H$), ácidos hidroxicinâmicos (ácido *p*-cumárico - $HOC_6H_4CH{=}CHCO_2H$; ácido ferúlico - $HOC_6H_3(OCH_3)CH{=}CHCO_2H$) e flavonas (apigenina - $C_{15}H_{10}O_5$; naringenina - $C_{15}H_{12}O_5$; quercetina 3-*O*-(6”-*O*-malonil)-β-D-glucosídica - $C_{24}H_{22}O_{15}$) (Tabela 10). Outros trabalhos como de Zhao et al. (2008) e Almeida et al. (2011) também quantificaram essas classes de compostos fenólicos em caldo de cana-de-açúcar (ZHAO et al., 2008; DUARTE-ALMEIDA et al., 2011).

A eletrocoagulação não afetou a concentração dos ácidos benzóicos, ácidos hydroxicinâmicos e flavonas constantemente. Os valores para esses três compostos flutuaram e não apresentaram um comportamento padrão constante. O Ensaio 65 V teve uma redução forte de turbidez e cor Icumsa ao longo do tempo, entretanto os ácidos benzóico e hidroxicinâmico aumentaram suas concentrações após 60 min (de 12.1 mg L^{-1} para 14.3 mg L^{-1} e de 10.5 mg L^{-1} para 11.6 mg L^{-1}). Enquanto que a apigenina reduziu de 5,4 mg L^{-1} para 4,1 mg L^{-1}. O Ensaio 55 V também obteve reduções significativas de turbidez e cor Icumsa e apresentaram um aumento de ácido benzóico (10,6 mg L^{-1} para 10,8 mg L^{-1}) e redução de flavonas (3,1 mg L^{-1} para 2,5 mg L^{-1}), entretanto ao contrário do ocorrido no Ensaio 65 V, o ácido hidroxicinâmico diminuiu após 60 min do Ensaio 55 V (de 7,5 mg L^{-1} para 7,2 mg L^{-}

^{1}). Apenas a apigenina reduziu após os tratamentos mais fortes (55 e 65 V), todavia o Ensaio mais fraco (35 V) apresentou a maior redução de apigenina (de 3,2 mg L^{-1} para 1,4 mg L^{-1}).

Analisando os compostos fenólicos isoladamente houve falta de padrão. Por exemplo, o Ensaio 65 V, inicio com 8,03 mg L^{-1} de ácido *p*-cumárico, a concentração aumentou para 8,63 mg L^{-1} após 30 min, e aumentou de novo ao final do processo (8,95 mg L^{-1}). Enquanto que o ácido ferúlico durante o Ensaio 65 V diminuiu de 2,42 mg L^{-1} para 1,16 mg L^{-1} após 30 min e finalizou com 2,63 mg L^{-1}.

Além do mais, analisando a soma das concentração de compostos fenólicos simples analisados também não foi notado uma redução. Por exemplo, o Ensaio 65 V iniciou com 28,0 mg L^{-1} e finalizou com 29,9 mg L^{-1} porém apresentou apenas 24,5 mg L^{-1} após 30 min de tratamento. O Ensaio 55 V também reduziu a concentração de compostos fenólicos simples após 30 min (de 22,0 mg L^{-1} para 19,8 mg L^{-1}) e finalizou com uma aumento (23,6 mg L^{-1}). A não redução/aumento também indicou que a polimerização de compostos fenólicos não ocorreu de forma significativa durante o processo. No caldo de cana-de-açúcar, os compostos fenólicos simples apenas influenciaram a cor após ligação com outros compostos (por exemplo, compostos aminados ou proteínas, polissacarídeos, entre outros) para formar moléculas de maior massa molecular. Portanto, o conteúdo de compostos fenólicos simples não apresentou correlação com a cor Icumsa.

Portanto, a eletrocoagulação não foi eficiente para reduzir compostos fenólicos simples e a consequência pode ser um problema, mesmo não afetando diretamente a cor do caldo de cana-de-açúcar. Assim como o amido e os ácidos orgânicos, a persistência de compostos fenólicos após o processo convencional (clarificação com sulfitação) afeta a qualidade do açúcar produzido (CLARKE; GODSHALL, 1988; PAYET; SING; SMADJA, 2005; WOJTCZAK; BIERNASIAK; PAPIEWSKA, 2012; WOJTCZAK; ANTCZAK; LISIK, 2014). Flavonoides são precursores da cor amarelo, enquanto que os ácidos hidroxicinâmicos (ácidos ferúlico e *p*-cumárico) estão relacionados a coloração laranja e se ambos persistirem no açúcar cristal como compostos simples, eles podem causar problemas de manutenção da claridade do açúcar, consequentemente, diminuindo a validade e o valor do produto (CLARKE; GODSHALL, 1988; LEE et al., 2018).

Tabela 10 - **Concentração e desvio padrão de compostos fenólicos individuais do caldo de cana-de-açúcar expressos em mg L^{-1} identificados durante os tratamentos de eletrocoagulação.**

Composto Fenólico mg L^{-1}	Ensaios											
	35 V			45 V			55 V			65 V		
	0 min	30 min	60 min	0 min	30 min	60 min	0 min	30 min	60 min	0 min	30 min	60 min
Ácido Gálico	1,05 ± 0,00	1,58 ± 0,06	1,60 ± 0,03	1,03 ± 0,03	0,94 ± 0,03	1,66 ± 0,00	0,59 ± 0,03	0,77 ± 0,03	0,57 ± 0,06	0,88 ± 0,00	0,39 ± 0,12	1,23 ± 0,12
Ácido *p*-Hydroxibenzoico	1,91 ± 0,00	1,43 ± 0,04	1,62 ± 0,08	1,51 ± 0,16	1,37 ± 0,04	1,03 ± 0,04	1,34 ± 0,00	1,03 ± 0,03	0,43 ± 0,00	1,57 ± 0,00	1,20 ± 0,04	0,43 ± 0,00
Ácido Siríngico	8,06 ± 0,13	7,08 ± 0,10	8,35 ± 0,04	6,13 ± 0,03	7,24 ± 0,00	6,36 ± 0,80	6,07 ± 0,06	6,93 ± 1,22	7,26 ± 0,16	7,83 ± 0,06	8,35 ± 0,16	9,89 ± 0,03
Ácido Vanílico	3,47 ± 0,03	2,09 ± 0,43	2,76 ± 0,00	1,91 ± 0,09	1,38 ± 0,39	1,78 ± 0,09	1,54 ± 0,26	0,74 ± 0,00	5,68 ± 0,30	1,84 ± 0,17	0,65 ± 0,04	2,70 ± 0,09
∑Ácido benzóico	*14,5 ± 0,16*	*12,2 ± 0,51*	*14,3 ± 0,07*	*10,6 ± 0,29*	*10, 9± 0,46*	*10,8 ± 0,93*	*9,6 ± 0,33*	*9,5 ± 1,28*	*13,9 ± 0,52*	*12,1 ± 0,23*	*10,6 ± 0,20*	*14,3 ± 0,24*
Ácido *p*-Coumarico	9,56 ± 0,06	8,15 ± 0,04	10,8 ± 0,11	6,75 ± 0,18	8,40 ± 0,05	7,95 ± 0,37	7,53 ± 0,18	7,41 ± 0,56	7,19 ± 0,11	8,03 ± 0,00	8,63 ± 0,20	8,95 ± 0,06
Ácido ferúlico	1,87 ± 0,57	1,26 ± 0,14	1,06 ± 0,14	1,87 ± 0,14	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	ND	ND	ND	2,42 ± 0,21	1,16 ± 0,00	2,63 ± 0,07
∑Ácido hidroxibenzoico	*11,4 ± 0,62*	*9,4± 0,18*	*11,9 ± 0,25*	*8,6± 0,33*	*8,4 ± 0,05*	*7,9± 0,37*	*7,5 ± 0,18*	*7,4 ± 0,56*	*7,2 ± 0,11*	*10, 5*± 0,21	*9,8 ± 0,20*	*11, 6*± 0,13
Apigenina	0,85 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,32 ± 0,04	0,00 ± 0,00	0,73 ± 0,06	0,41 ± 0,13	0,00 ± 0,00	1,64 ± 0,04	1,03 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Naringenina	2,35 ± 0,00	2,31 ± 0,11	1,36 ± 1,40	2,37 ± 0,03	2,45 ± 0,03	2,29 ± 0,03	2,37 ± 0,03	2,5 ± 0,11	2,45 ± 0,08	2,99 ± 0,06	3,14 ± 0,17	3,01 ± 0,08
Quercetina-o-glucosidíca	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,80 ± 0,02	0,00 ± 0,00	1,07 ± 0,00
∑Flavonoides	*3,2 ± 0,00*	*2,3 ± 0,00*	*1,4 ± 1,4*	*2,4 ± 0,03*	*2,8 ± 0,07*	*2,3 ± 0,03*	*3,1 ± 0,08*	*2,9 ± 0,24*	*2,5 ± 0,08*	*5,4* ± 0,12	*4,2* ± 0,17	*4,1* ± 0,08
Fenólicos Simples	29,1 ± 0,78	23,9 ± 0,57	27,5 ± 0,18	21,6 ± 0,64	22,1 ± 0,58	21,1 ± 0,93	22,0 ± 0,74	19,8 ± 2,08	23,6 ± 0,71	28,0 ± 0,56	24,5 ± 0,57	29,9 ± 0,45

ND – não detectado.
∑ - soma das concentrações de ácido benzóico, hidroxibenzoico e flavonoides

Por outro lado, os composto fenólicos totais apresentaram uma redução de acordo com a tensão aplicada. Assim como para a turbidez e cor Icumsa, os

compostos fenólicos totais tiveram maiores reduções em ensaios com maiores tensões. Os Ensaios 65, 55, 45 e 35 V apresentaram reduções de 35,2, 27,5, 19,4 e 12,7%, respectivamente, após 60 min (Tabela 11). Ademais, os Ensaios 55 e 65 V tiveram correlação de Pearson de 0,84 e 0,85, enquanto que o Ensaio 45 V de 81%. É importante notar que o Ensaio 65 V, a turbidez foi praticamente zerada após uma redução de 99,7%, mas a cor Icumsa teve uma redução de 69,3% indicando que componentes coloidais como compostos fenólicos não foram removidos completamente durante o processo e isso foi mostrado após a análise de compostos fenólicos totais. Esses resultados indicam a influência de compostos fenólicos complexos (cadeias longas), uma vez que os compostos fenólicos simples não correlacionaram com a cor Icumsa.

Tabela 11 - **Concentração e desvio padrão de compostos fenólicos totais em porcentagem de redução (%) durante a cinética de degradação do caldo de cana-de-açúcar tratada pelo processo eletrocoagulativo.**

Tempo (min)	Comspostos Fenólicos Totais (% de redução)			
	35 V	45 V	55 V	65 V
0	0,0% ±1,2%^{ab}	0,0% ± 0,6%^{ab}	0,0% ± 0,1%^{ab}	0,0% ± 0,1%^{ab}
10	9,1% ± 1,0%^{abcd}	-15% ± 2,4%^{a}	11,9% ± 1,8%^{bcde}	19,2% ± 0,4%^{bcdef}
20	17,0% ± 0,9%^{bcdef}	5,5% ± 1,9%^{abcd}	20,6% ± 1,5%^{bcdefg}	17,0% ± 2,4%^{bcdef}
30	12,4% ± 0,6%^{bcde}	9,7% ± 2,1%^{bcde}	15,8% ± 1,4%^{bcdef}	30,1% ± 1,2%^{efgh}
40	5,5% ± 0,3%^{abcd}	20,0% ± 2,4%^{bcdefg}	24,4% ± 2,2%^{cdefgh}	45,7% ± 1,5%^{h}
50	4,0% ± 0,3%^{abc}	24,1% ± 0,5%^{cdefgh}	26,2% ± 0,6%^{cdefgh}	42,2% ± 2,1%^{gh}
60	12,7% ± 0,6%^{bcde}	19,4% ± 4,9%^{bcdef}	27,5% ± 0,5%^{defgh}	35,2% ± 1,5%^{fgh}

Os valores de compostos fenólicos totais e os desvios padrões seguidas de diferentes letras maiúsculas são estatisticamente diferente estatisticamente pelo teste de Tukey ($p < 0.05$).

3.3.4. Evolução cromática do caldo de cana-de-açúcar durante a cinética de degradação de cor

Durante a eletrocoagulação todos os tratamentos tiveram um padrão similar de aumento de luminosidade. Ensaios com maiores tensões tiveram aumentos maiores de L*. Esses valores foram proporcionais com a cor Icumsa, turbidez e compostos fenólicos total. O Ensaio 65 V teve um aumento maior e mais rápido em

relação aos outros ensaios e quase não houve mudanças no Ensaio 35 V (Figura 24). Portanto, L* apresentou que a eletrocoagulação cumpriu seu objetivo primário de clarificação do caldo de cana-de-açúcar. Como mencionado acima para cor Icumsa, a maior tensão significou mais flocos e aumentos mais significantes de luminosidade (NASSEF, 2014).

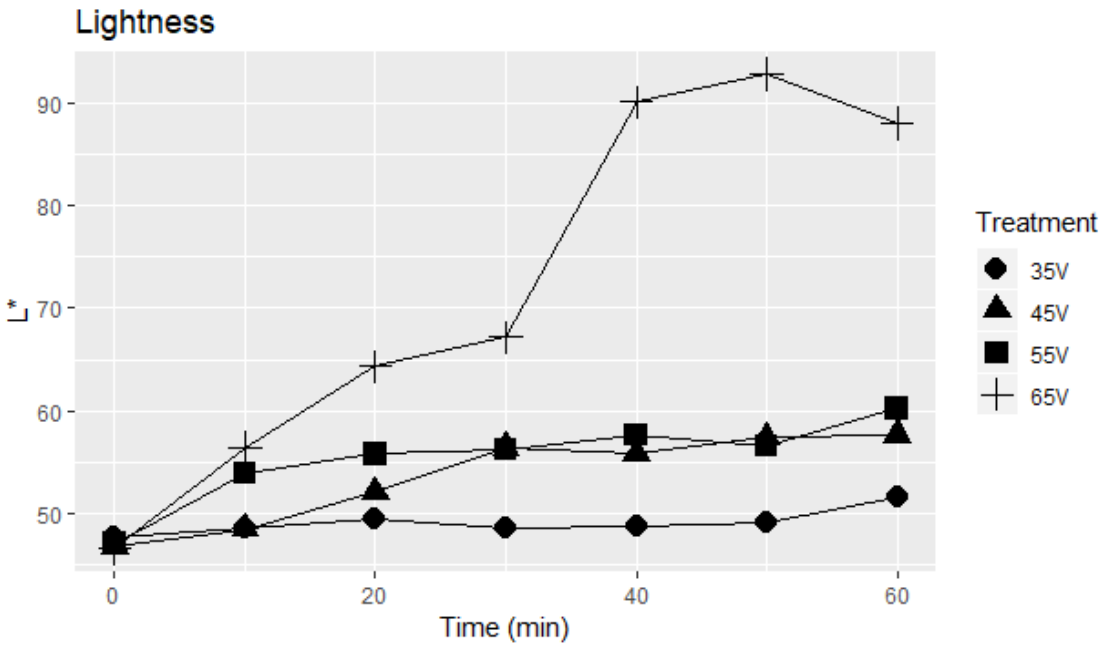


Figura 24 - **Evolução da luminosidade do caldo de cana-de-açúcar ao longo da cinética de degradação da cor.**

Por outro lado, a tonalidade e o croma não evoluiram similarmente em todos os tratamentos. Houve uma evolução semelhante à claridade (ou seja, aumento através do processo de eletrocoagulação) para C^*_{ab} nos Ensaios 35, 45 e 55 V. O C^*_{ab} nos Ensaios 35, 45 e 55 V mostraram um aumento no croma ao longo das cinéticas, consequentemente, a correlação de Pearson foi muito forte entre L* e C^*_{ab} nesses ensaios (0,99, 0,98 e 0,94, respectivamente). Todavia, o Ensaio 65 V apresentou uma estabilização a partir de 20 min até o final e para esse Ensaio a correlação de Pearson com C^*_{ab} foi inferior (r = 0,79) (Figura 25).

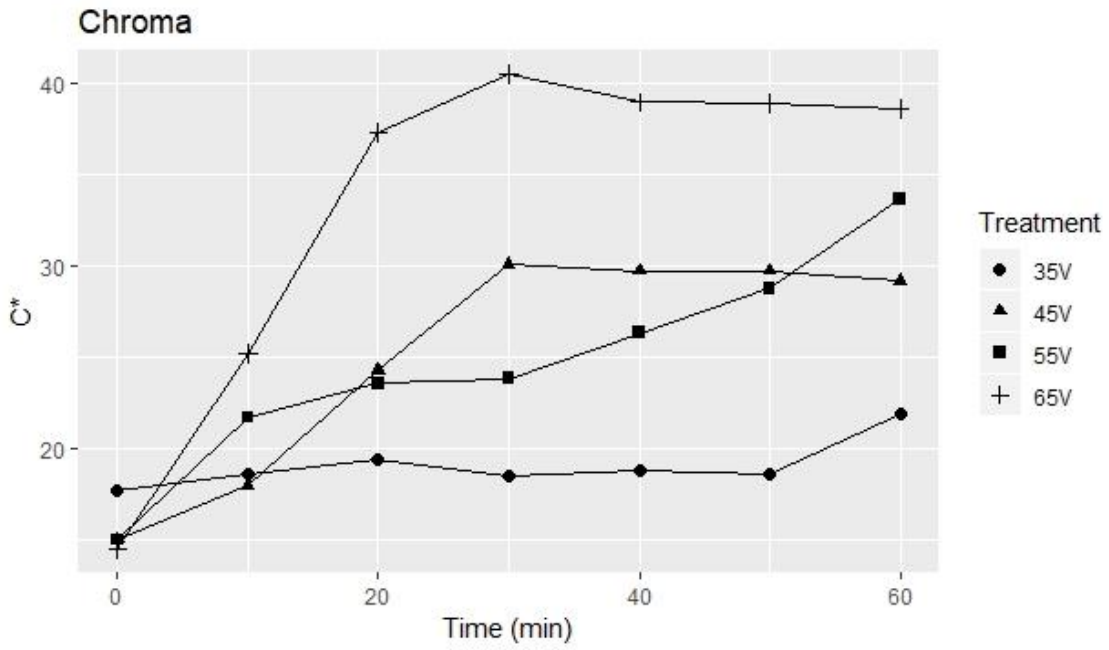


Figura 25 - **Evolução do croma ao longo dos ensaios eletrocoagulativos do caldo de cana-de-açúcar durante a cinética de degradação da cor.**

Para a evolução da tonalidade, os Ensaios 35, 45 e 55 V não tiveram diferença significativa durante a eletroocoagulação com todas as amostras tendo valores positivos de a* e b* e permanecendo no primeiro quadrante do plano (a*b*) (Figura 26). Todavia, o Ensaio 65 V apresentou mudanças significativas a partir de 50 min, uma vez que as amostras migraram do 1º para o 2º quadrante do plano (a*b*, ou seja a* positivo e b* negativo) (Figura 26 d). Mudanças no h_{ab} indicaram mudança de pigmentação a partir de 50 min, portanto durante o Ensaio 65 V alguns pigmentos do caldo de cana-de-açúcar podem ter sido coagulados e removidos do caldo de cana-de-açúcar tratado. Essa conclusão abre um amplo horizonte porque essa remoção potencialmente impactará não apenas o tratamento de caldo de cana-de-açúcar, mas também a coloração do açúcar cristal e sua estabilização ao longo do tempo, uma vez que a composição de pigmentos influencia durante o armazenamento (LEE et al., 2018).

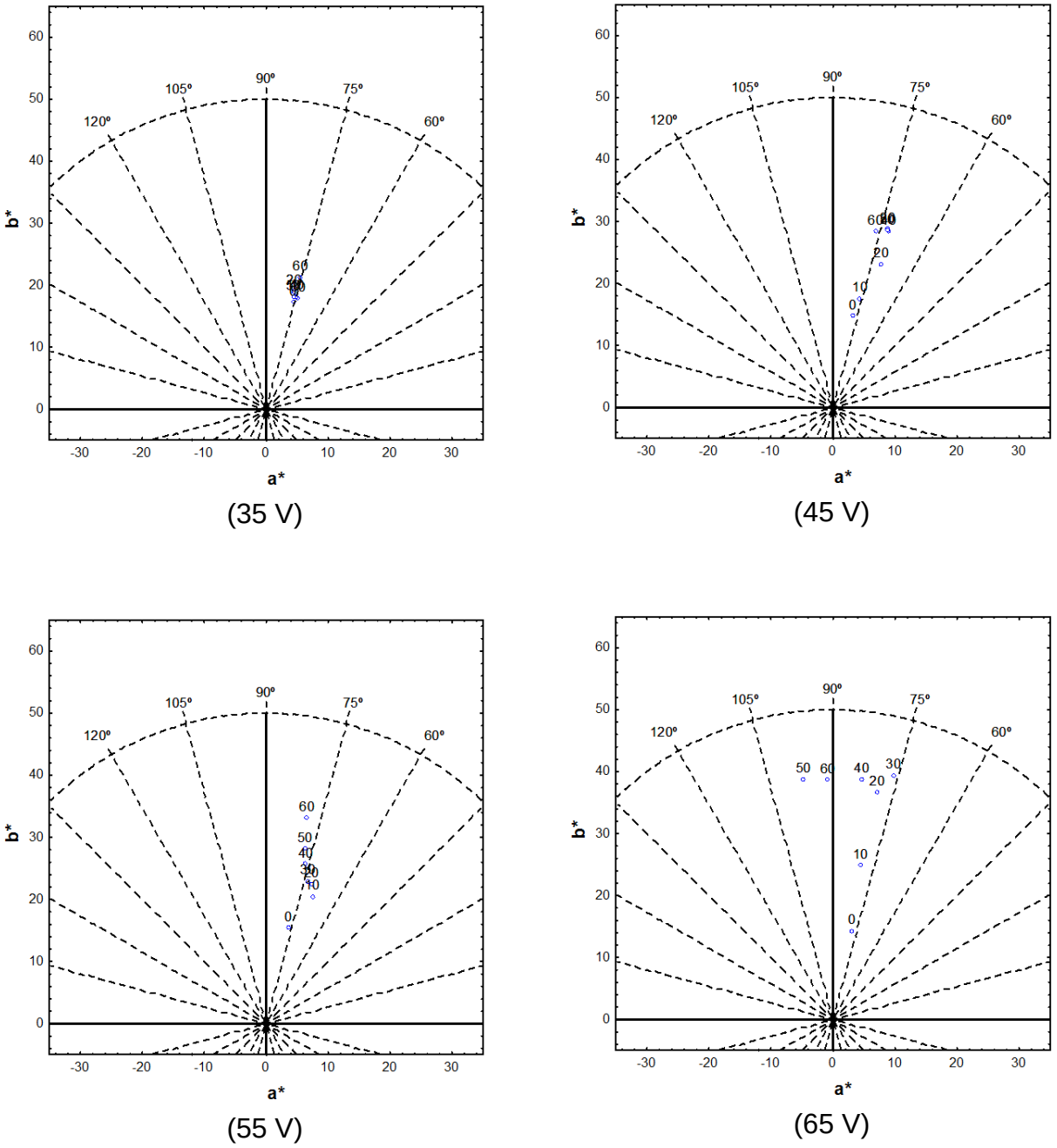


Figura 26 - **Evolução da tonalidade do caldo de cana-de-açúcar ao longo do processo eletrocoagulativo através do plano (a*b*).**

A média de diferença de cor (ΔE^*_{ab}) também foi calculado para monitorar os ensaios. Valores acima de 3 unidades CIELAB podem ser distinguidos pelo olho humano (RODRÍGUEZ-PULIDO et al., 2013). Os Ensaios 45, 55 e 65 V tiveram uma média de distância de cor para cada ponto de 3,7, 4,2 e 12,1 respectivamente. Todos os tratamentos (exceto pelo Ensaio 35 V) tiveram alterações visíveis e foram proporcionais a tensão aplicada. Durante o processo, os Ensaios 45 e 55 V tiveram comportamento similar, embora o Ensaio 55 V apresentou mudanças mais rápidas

de cor. Após 10 min a diferença foi quase 3 vezes maior para o Ensaio 55 V do que o Ensaio 45 V (9,4 contra 3,4 unidades CIELAB), todavia ao final, ambos tiveram valores semelhantes (a diferença entre eles foi de apenas 0,5 unidade CIELAB). O Ensaio 65 V teve forte diferença e apresentou três saltos. Nos primeiros 10 min, o ΔE^*_{ab} foi 14,5 unidades CIELAB, enquanto que entre 20 e 30 min e entre 30 e 40 min foram 14,5 e 23,5 unidades CIELAB. No Ensaio 65 V após 30 min, se iniciaram as mudanças de tonalidade, enquanto que o L* seguiu aumentando.

3.4. Conclusão

O estudo da eletrocogulação através do planejamento fatorial fracionado indicou que a tensão e a distância entre os eletrodos possuem efeito positivo na redução de cor Icumsa e turbidez, porém também está correlacionado a redução de sacarose. O fatorial fracionado também indicou a possibilidade de temperaturas maiores e pH extremos serem capazes de influenciar na degradação de sacarose.

A análise da concentração de alumínio apresentou que a maior parte do Al^{3+} se direcionou para a fase flotada (76%) enquanto que o lodo também apresentou concentrações expressivas do metal (22%). O caldo clarificado ficou com menor propoção, porém com uma concentração que potencialmente poderia comprometer o restante do processo de fabricação de açúcar e também apresentar resíduos no produto final. Por fim, o resultado indicou que devido a distribuição favorável da concentração de Al (III) uma otimização em função do tempo e/ou associação com outras técnicas poderia solucionar o problema da concentração residual no caldo clarificado..

O estudo cinético da eletrocoagulação indicou que o processo foi capaz de reduzir significativamente a cor Icumsa, turbidez e a concentração de compostos fenólicos. Maiors tensões aplicadas atingiram melhores resultados de clarificação. Entretanto, todos os tratamentos não influenciaram na concentração de fenólicos simples analisados nesse trabalho. A colorimetria triestímulos apresentou alguns comportamentos que foram além das análises tecnológicas, incluindo que o tratamento com maior tensão (Ensaio 65 V - cinética) mudou a pigmentação do caldo de cana-de-açúcar e teve uma estabilização do croma. Esses resultados podem ser úteis para a indústria, uma vez que ele permitem correlacionar a

qualidade com diferentes parãmetros de cor e, finalmente, melhorar a clarificação como um todo com ajustes finos de acordo com diferentes situações.

Referências

AGUILAR, F. et al. Safety of aluminium from dietary intake - Scientific Opinion of the Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Food Contact Materials (AFC). **EFSA Journal**, v. 6, n. 7, p. 1–34, 2008.

AOAC. **AOAC: Official methods of analysis**. 15th. ed. Arlington: Association of Official Analytical Chemist, INC., 1990. v. 1

ASHA, G.; KUMAR, B. Comparison of Aluminum and Iron Electrodes for COD Reduction from Coffee Processing Wastewater by Electrocoagulation Process. **Journal of Scientific Research and Reports**, v. 9, n. 7, p. 1–10, 2016.

ASIKIN, Y. et al. Compositions, taste characteristics, volatile profiles, and antioxidant activities of sweet sorghum (*Sorghum bicolor* L.) and sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) syrups. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 12, n. 2, p. 884–891, 2018.

CERQUEIRA, A. A.; MARQUES, M. R. da C.; RUSSO, C. Avaliação do processo eletrolítico em corrente alternada no tratamento de água de produção. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 59–63, 2011.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11–41, 2004.

CLARKE, M. A.; GODSHALL, M. A. Chemistry and processing of sugarbeet and sugarcane. v. 5, p. 406, 1988.

CODEX ALIMENTARIUS. **Codex Standard for Sugars**. [s.l: s.n.].

CONSECANA. **Instruction Manual of Consecana**. 6th. ed. [s.l: s.n.]

COYAGO-CRUZ, E. et al. Antioxidants (carotenoids and phenolics) profile of cherry tomatoes as influenced by deficit irrigation, ripening and cluster. **Food Chemistry**, v. 240, p. 870–884, 2018.

DAVIS, S. B. 2001_davis_THE CHEMISTRY OF COLOUR REMOVAL.pdf. **Proceeding South African Sugar Technology**, n. 75, p. 328–336, 2001.

DE SOUZA OLIVEIRA, R. P. et al. Use of sugar cane vinasse to mitigate aluminum toxicity to saccharomyces cerevisiae. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 57, n. 3, p. 488–494, 2009.

DUARTE-ALMEIDA, J. M. et al. Phenolic composition and antioxidant activity of culms and sugarcane (Saccharum officinarum L.) products. **Food Chemistry**, v. 125, n. 2, p. 660–664, 2011.

EGGLESTON, G. et al. Improved Control of Sucrose Losses and Clarified Juice Turbidity with Lime Saccharate in Hot Lime Clarification of Sugarcane Juice and other Comparisons with Milk of Lime. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 38, n. 1, p. 311–325, 2014.

EGGLESTON, G.; VERCELLOTTI, J. R. Degradation of sucrose, glucose and fructose in concentrated aqueous solutions under constant pH conditions at elevated temperature. **Journal of Carbohydrate Chemistry**, v. 19, n. 9, p. 1305–1318, 2000.

EMAMJOMEH, M. M.; SIVAKUMAR, M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 5, p. 1663–1679, 2009.

FAJARDO, A. S.; MARTINS, R. C.; QUINTA-FERREIRA, R. M. Treatment of a Synthetic Phenolic Mixture by Electrocoagulation Using Al, Cu, Fe, Pb, and Zn as Anode Materials. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 47, p. 18339–18345, 2014.

FLORES, N. et al. Treatment of olive oil mill wastewater by single electrocoagulation with different electrodes and sequential electrocoagulation/electrochemical Fenton-based processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 347, p. 58–66, 2018.

GARCIA-SEGURA, S. et al. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 801, n. July, p. 267–299, 2017.

GORDILLO, B. et al. Comprehensive colorimetric study of anthocyanic copigmentation in model solutions. Effects of pH and molar ratio. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 11, p. 2896–2905, 2012.

GORDILLO, B. et al. Application of Differential Colorimetry To Evaluate Anthocyanin–Flavonol–Flavanol Ternary Copigmentation Interactions in Model Solutions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, n. 35, p. 7645–7653, 2015.

HAMERSKI, F. et al. Clarificação do caldo de cana-de-açúcar por carbonatação - ensaios preliminares. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 33, n. 3, p. 337–341, 2011.

HODGE, J. E. Dehydrated Foods, Chemistry of Browning Reactions in Model Systems. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 1, n. 15, p. 928–943, out.1953.

HOLT, P. K. et al. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 211, n. 2–3, p. 233–248, 2002.

ICUMSA. **Icumsa: GS1/3-7 (2011)**. [s.l: s.n.]

ILHAN, F. et al. Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1–3, p. 381–389, 2008.

JIANG, J. Q. et al. Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment. **Water Research**, v. 36, n. 16, p. 4064–4078, 2002.

KABDAŞLI, I. et al. Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review. **Environmental Technology Reviews**, v. 1, n. 1, p. 2–45, 2012.

KOBYA, M.; CAN, O. T.; BAYRAMOGLU, M. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 100, n. 1–3, p. 163–178, 2003.

LEE, J. S. et al. Comparative study of the physicochemical, nutritional, and antioxidant properties of some commercial refined and non-centrifugal sugars. **Food Research International**, v. 109, p. 614–625, 2018.

MATILAINEN, A.; LINDQVIST, N.; TUHKANEN, T. Comparison of the Effiency of Aluminium and Ferric Sulphate in the Removal of Natural Organic Matter During Drinking Water Treatment Process. **Environmental Technology**, v. 26, n. 8, p. 867–876, 2005.

MBANJWA, C. F.; DEPPA, N.; PILLAY, K. Evaluation of hydrogen peroxide at huletts refinery: Preliminary results. **Proceedings of the South African Sugar Technology Association**, v. 83, p. 488–494, 2010.

METROHM. **Determination of aluminum by adsorptive stripping voltammetry**. [s.l: s.n.].

MILLER, G. L. Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. **Analytical Chemistry**, v. 31, n. 3, p. 426–428, 1959.

MILLOUR, S. et al. Simultaneous analysis of 21 elements in foodstuffs by ICP-MS after closed-vessel microwave digestion: Method validation. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 24, n. 1, p. 111–120, 2011.

NARIYAN, E.; SILLANPÄÄ, M.; WOLKERSDORFER, C. Electrocoagulation treatment of mine water from the deepest working European metal mine – Performance, isotherm and kinetic studies. **Separation and Purification Technology**, v. 177, p. 363–373, 2017.

NASSEF, E. R. M. Removal of polyaromatic hydrocarbons from waste water by electrocoagulation. **Journal of Petroleum and Gas Engineering**, v. 5, n. 3, p. 32–42, 2014.

NOGUEIRA, A. M. P.; VENTURINI FILHO, W. G. Clarificação de caldo de cana por micro e ultrafiltração: comprovação de viabilidade técnica em experimentos preliminares. **Journal of Food Technology**, v. 10, n. 1, p. 57–62, 2007.

PAYET, B.; SING, A. S. C.; SMADJA, J. Assessment of antioxidant activity of cane brown sugars by abts and dpph radical scavenging assays: determination of their polyphenolic and volatile constituents. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 26, p. 10074–10079, 2005.

PRAJAPATI, A. K. et al. Electrocoagulation treatment of rice grain based distillery effluent using copper electrode. **Journal of Water Process Engineering**, v. 11, p. 1–7, 2016.

REIN, P. **Cane sugar engineering**. [s.l.] Bartens, 2007.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**. Campinas: Casa do Pão Editora, 2005.

RODRIGUES, R.; SPERANDIO, L. C. C.; ANDRADE, C. M. G. Investigation of color and turbidity in the clarification of sugarcane juice by ozone. **Journal of Food Process Engineering**, v. 41, n. 3, p. e12661, 2018.

RODRÍGUEZ-PULIDO, F. J. et al. Analysis of food appearance properties by computer vision applying ellipsoids to colour data. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 99, p. 108–115, 2013.

SARTORI, J. A. de S. et al. Sugarcane Juice Clarification by Hydrogen Peroxide: Predictions with Artificial Neural Networks. **International Journal of Food Engineering**, v. 13, n. 2, 2017.

SASKA, M.; ZOSSI, S.; LIU, H. Colour behaviour in cane juice clarification by defecation, sulfitation and carbonation. **Proceeding International Society of Sugar Cane Technology**, v. 1112, n. 137, p. 26–33, 2010.

SILVA, W. S.; SARTORI, J. A. S.; AGUIAR, C. L. Combination effect of ozone and heat treatment for the color reduction in sugarcane juice. **Chmical and Process Engineering Research**, v. 35, p. 75–83, 2015.

SOLOMON, S. et al. Post-harvest deterioration of sugarcane and chemical methods to minimize sucrose losses. **Sugar Tech**, v. 8, n. 1, p. 74–78, 2006.

SONG, P. et al. Electrocoagulation treatment of arsenic in wastewaters: A comprehensive review. **Chemical Engineering Journal**, v. 317, p. 707–725, 2017.

SOUZA, F. L. et al. Removal of algae from biological cultures: a challenge for electrocoagulation? **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 91, n. 1, p. 82–87, 1 jan. 2016.

STAHL, T.; TASCHAN, H.; BRUNN, H. Aluminium content of selected foods and food products. **Environmental Sciences Europe**, v. 23, n. 1, p. 1–11, 2011.

TAK, B. yul et al. Optimization of color and COD removal from livestock wastewater by electrocoagulation process: Application of Box-Behnken design (BBD). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p. 307–315, 2015.

TAKAHASHI, M. et al. Composition, Taste, Aroma, and Antioxidant Activity of Solidified Noncentrifugal Brown Sugars Prepared from Whole Stalk and Separated Pith of Sugarcane (*Saccharum officinarum* L.). **Journal of Food Science**, v. 81, n. 11, p. C2647–C2655, 2016.

THAI, C. C. D.; MOGHADDAM, L.; DOHERTY, W. O. S. The influence of impurities on calcium phosphate floc structure and size in sugar solutions. **Journal of Food Engineering**, v. 181, p. 20–27, 2016.

VALENTE, G. de F. S. et al. The efficiency of electrocoagulation using aluminum electrodes treating wastewater from a dairy industry. **Ciência Rural**, v. 45, n. 9, p. 1713–1719, 2015.

WOJTCZAK, M.; ANTCZAK, A.; LISIK, K. Starch Content in Various Types of Cane Sugars as a Criterion of Quality and Authenticity. **International Journal of Food Properties**, v. 17, n. 3, p. 610–616, 2014.

WOJTCZAK, M.; BIERNASIAK, J.; PAPIEWSKA, A. Evaluation of microbiological purity of raw and refined white cane sugar. **Food Control**, v. 25, n. 1, p. 136–139, 2012.

WONG, W. W. K. et al. Dietary exposure to aluminium of the Hong Kong population. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v. 27, n. 4, p. 457–463, 2010.

YADAV, A. K. et al. Removal of various pollutants from wastewater by electrocoagulation using iron and aluminium electrode. **Desalination and Water Treatment**, v. 46, n. 1–3, p. 352–358, 2012.

ZAIED, M.; BELLAKHAL, N. Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2–3, p. 995–1000, 2009.

ZHAO, Z. et al. Simultaneous determination of ten major phenolics acids in sugarcane by a reversed phase HPLC method. **Zuckerindustrie**, v. 133, n. 8, p. 503–507, 2008.

4. ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODOS DE FERRO ASSOCIADO A UTILIZAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NA CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR

RESUMO

O objetivo do capítulo foi a avaliação da capacidade de clarificação do caldo de cana-de-açúcar pela eletrocoagulação com eletrodos de ferro e seu impacto na descontaminação do caldo e fermentação. Também se objetivou avaliar a combinação da eletrocoagulação com a peroxidação e peroxi-oxidação. Foi executado um planejamento fatorial completo 2^3 com pontos axiais e três repetições dos pontos centrais, totalizando 17 ensaios. Sua interpretação utilizou a metodologia da superfície de resposta. Os fatores avaliados foram: pH inicial, corrente aplicada e tempo de reação. As respostas foram açúcares redutores (AR) e turbidez. Nas condições ótimas (pH 4,9; 0,77 A e 29 min), houve diminuição da turbidez em 92%, sem grandes variações nos teores de AR. O consumo de eletrodos foi de 1,5 kg de eletrodo por m^3 de material tratado, valores não muito maiores do que encontrado na literatura. As condições otimizadas ainda foram capazes de reduzir a carga microbiana do caldo de cana-de-açúcar, por outro lado não houve variação no processo fermentativo. A combinação da eletrocoagulação com a aplicação externa de peróxido de hidrogênio reduziu em mais de 80% a absorbância a 420 nm, porém sem impacto na turbidez e a aumento de AR de até 40%. O estudo dos *scannings* indicaram que a eletrocoagulação e o peróxido atuaram na redução de compostos fenólicos. Por fim, não foi possível otimizar a peroxi-eletrocoagulação devido a falta de eletrodos de qualidade.

Palavras-chave: Clarificação do caldo de cana-de-açúcar; Eletroquímica; Otimização; Redução microbiana

ABSTRACT

Electrocoagulation with iron electrodes associated to hidrogen peroxide in the sugarcane juice clarification

This chapter aimed to evaluate sugarcane juice clarification by electrocoagulation with iron electrodes ans their impact on microbial decontamination and fermentation. It was also aimed to evaluate the combination of electrocoagulation with peroxidation and peroxi-coagulation. It was executed a complete factorial design 2^3 with axial points and three central points repetition. The factors were initial pH, current and time. The outputs were turbidity reduction and reducing sugars (RS) concentration. In the optimal condition (pH 4,9; 0,77 A e 29 min), there were 92% turbidity reduction, without higher variation in RS content. The

electrode consumption was 1,5 kg of anode per m³ of treated material, this value was not too many different from other works. The optmal condition were capable of microbial reduction from sugarcane juice too, there is no variation of fermentation. The combination of electrocoagulation with external application of hydrogen peroxide reduced more than 80 % of absorbcane at 420 nm, however there were no impact on turbidty and the RS content increase up to 40%. The scanning showed electrocoagulation and H_2O_2 reduced phenolic compounds. Then, it was not possible optimize peroxi-electrocoagulation due the lack of quality electrodes.

Keywords: Sugarcane juice clarification; Electrochemistry; Optimization; Microbial reduction

4.1. Introdução

A eletrocoagulação com eletrodos de ferro também possui diversas aplicações bem sucedidas que trazem boas expectativas para aplicação na clarificação do caldo de cana-de-açúcar. Moussa et al. (2017) em sua revisão bibliográfica traz como exemplos a redução da demanda química e biológica de oxigênio (DQO e DBO), sólidos solúveis totais (SST), sulfetos, cor, turbidez, amonia e outros de resíduos de diferentes origens. O tratamento eletrocoagulativo com ferro atende a indústrias têxtil, as refinarias petroquímicas e de óleo, a indústria de alimentos (granjas, matadouros, laticínios), as estações de tratamento de água e a indústria de papel e celulose (MOUSSA et al., 2017). Existem ainda aplicações na descontaminação microbiológica durante o tratamento (LAKSHMANAN; CLIFFORD; SAMANTA, 2009; DELAIRE et al., 2016)

Os eletrodos de ferro possuem algumas vantagens em relação ao alumínio. Em resíduos da indústria têxtil, os eletrodos de ferro se mostraram superiores na eficiência energética de remoção de DQO e turbidez das impurezas. Para a mesma quantidade de DQO removida em 10 min, foram necessários uma densidade de corrente entre 80 e 100 A/m^2 para os eletrodos de ferro, enquanto que os de alumínio necessitaram 150 A/m^2. Consequentemente, o consumo de energia foi menor para o ferro (KOBYA; CAN; BAYRAMOGLU, 2003). Tais vantagens estão relacionadas com os mecanismos de ação do ferro. Uma das teorias relaciona o tamanho do cátion com a capacidade de remoção e, nesse caso, o cátion Fe^{3+} possui 10 a 30 µm, enquanto que o cation de alumínio tem 0,05 a 1 µm (HOLT et al., 2002).

Durante o processo com ferro ocorre polimerização dos coágulos, assim como ocorre para os eletrodos de alumínio. Podem ser produzidos $Fe(OH)^{2+}$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$, $Fe(OH)_4^{-}$, $Fe(H_2O)^{2+}$, $Fe(H_2O)_5OH^{2+}$, $Fe(H_2O)_4(OH)^{2+}$, $Fe(H_2O)_8(OH)_2^{4+}$, $Fe_2(H_2O)_6(OH)_4^{2+}$. O tipo de espécie formada dependerá do pH do meio, concentração de ions e tipo dos íons que podem ser Fe(II) ou Fe(III) (KATAL; PAHLAVANZADEH, 2011; GARCIA-SEGURA et al., 2017). O Fe(III) possui maior valência que o Fe(II) dessa forma ele é preferível no processo e dessa forma o $Fe(OH)_3$ é o coagulante preferido do processo (GARCIA-SEGURA et al., 2017). Um dos mecanismos de ação com maior ocorrência no uso do ferro é a complexação. Nesse caso a superfície carregada negativamente das impurezas são complexadas pela adsorção de espécies de ferro altamente positiva, formando assim os agregados. O conjuntos de vários agregados formam os flocos que sedimentam no lodo (YAVUZ; ÖGÜTVEREN, 2018).

Ademais a utilização de eletrodos de ferro abre espaço para combinação da eletrocoagulação com a reação de Fenton, uma vez que o metal poderá servir não apenas como coagulantes, mas também de catalizador da dissociação do peróxido de hidrogênio e consequente formação do radical hidroxila ($^{\bullet}OH$). A combinação dos métodos eletrocoagulativos e oxidativos podem ocorrer através da aplicação externa ou produção *in situ* do peróxido de hidrogênio (BRILLAS; CASADO, 2002; NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012; HE; ZHOU, 2017; NORDIN et al., 2019). Na cadeia da cana-de-açúcar alguns trabalhos foram publicados, porém para o tratamento de vinhaça e utilizando o eletro-Fenton (geração *in situ* de H_2O_2 e aplicação externa de sais férricos) (DAVILA; MACHUCA; MARRIANGA, 2011; DAVID; ARIVAZHAGAN; TUVAKARA, 2015; HOARAU et al., 2018). Enfim, em 2013 foi publicada uma patente no Estados Unidos que visa a redução de DQO através de electroflotação/oxidação utilizando eletrodos de aço e com aplicação externa de peróxido de hidrogênio (MARTINEZ; CABRALES; RINCON, 2013).

Assim como discutido na eletrocoagulação com eletrodos de alumínio, existe a preocupação na degradação de sacarose, seja pelo processo eletrocoagulativo somente ou em combinação com a peroxidação. Outro cuidado deve existir quanto ao impacto do ferro residual. Embora não seja tóxico como o alumínio (GARCIA-SEGURA et al., 2017), altas concentrações podem impactar no desempenho do processo de fabricação de açúcar ou na utilização do caldo para fermentação (outro

destino comum do caldo de cana-de-açúcar) (POEL; SCHIWECK; SCHWARTZ, 1998).

Portanto, o objetivo do capítulo foi a avaliação da capacidade de clarificação do caldo de cana-de-açúcar pela eletrocoagulação com eletrodos de ferro. Assim como foram avaliados o efeito do processo na descontaminação do caldo e também se o residual de ferro foi capaz de influenciar a fermentação. O capítulo ainda discute as implicações de se combinar a peroxidação (aplicação externa de peróxido) à eletrocoagulação. Por fim, buscou realizar a peroxi-coagulação pareando um eletrodo de carbono com ferro.

4.2. Material e métodos

4.2.1. Estruturação do *layout* do reator da eletrocoagulação com eletrodos de ferro

Os experimentos de eletrocoagulação com eletrodos de ferro foram executados em reator similar ao apresentado no Item 3.2.1 (Figura 27). Porém as dimensões dos eletrodos (duas chapas de ferro com 320 mm × 20 mm × 2 mm) e a fonte de energia (DC regulada Hf-3205S com tensão de trabalho de 0 a 32 V e corrente de 0 a 5 A, Hikari Ferramentas - Figura 24) foram diferentes.

Figura 27 - **Fonte de energia DC regulada Hf-3205S (Hikari Ferramentas) utilizada para fornecimento de corrente nos ensaios de eletrocoagulação com eletrodos de ferro.**

4.2.2. Delineamento experimental – Eletrocoagulação

Os parâmetros que influenciam no processo eletrocoagulativo foram avaliados através de um planejamento fatorial completo 2^3 com pontos axiais e três repetições dos pontos centrais, totalizando 17 ensaios. Sua interpretação utilizou a metodologia da superfície de resposta, consequentemente, foi possível modelar um sistema complexo, avaliando múltiplos e simultâneos fatores (TAK et al., 2015). Os fatores avaliados foram: pH inicial, corrente aplicada e tempo de reação. A distribuição dos 17 ensaios é apresentafa na Tabela 12. Os intervalos avaliados foram baseados em testes preliminares que indicaram queda no desempenho eletrocoagulativo após 30 min de reação e aplicação de corrente acima de 2 A. O pH de trabalho foi próximo ao natural do caldo de cana-de-açúcar (entre 4,5 e 7,0) para evitar degradações de sacarose. A temperatura de trabalho e a distância entre os eletrodos foram mantidas constantes em 25 ºC e 1 cm, respectivamente.

As respostas foram açúcares redutores (AR) e turbidez (conforme metodologias descritas nos Itens 3.2.3.2.2. e 3.2.3.2.3., respectivamente). Em ambos os casos os resultados foram discutidos em porcentagem de redução. Dessa forma foram realizados 17 ensaios (Tabela Y). Ao final do experimento foi determinado um modelo de otimização na redução de turbidez e que não alterasse os teores de AR. Utilizando as condições otimizadas foram avaliados a concentração residual de ferro no caldo de cana-de-açúcar tratado. A análise foi terceirizada ao Laboratório de Fertilizantes, Corretivos e Resíduos Orgânicos localizado no Departamento de Ciência do Solo da ESALQ-USP. A metodologia utilizada para essa análise utilizou espectrofotômetro de absorção atômica extraído em água.

Com as condições otimizadas também foram avaliados: o consumo dos eletrodos, a capacidade de descontaminação (bactérias e fungos totais) do caldo de cana-de-açúcar e o impacto do tratamento na fermentação do caldo clarificado.

As análises de variância e de regressão foram realizadas utilizando o software estatístico Minitab17. Todas as análises do planejamento fatorial parcial foi com significância de 5%.

Tabela 12 - **Delineamento fatorial fracionado 2^{5-1} para avaliação da eletrocoagulação com eletrodos de alumínio. A tabela contém os valores codificados (-1, +1, 0, -α e + α) e entre parênteses os valores reais.**

Ensaios	Tempo (min)	pH	Corrente (A)
1	-1 (14)	-1 (4,6)	-1 (0,80)
2	+1 (26)	-1 (4,6)	-1 (0,80)
3	-1 (14)	+1 (6,4)	-1 (0,80)
4	+1 (26)	+1 (6,4)	-1 (0,80)
5	-1 (14)	-1 (4,6)	+1 (1,70)
6	+1 (26)	-1 (4,6)	+1 (1,70)
7	-1 (14)	+1 (6,4)	+1 (1,70)
8	+1 (26)	+1 (6,4)	+1 (1,70)
9	-α (10)	0 (5,5)	0 (1,25)
10	+α (30)	0 (5,5)	0 (1,25)
11	0 (20)	-α (4,0)	0 (1,25)
12	0 (20)	+α (7,0)	0 (1,25)
13	0 (20)	0 (5,5)	-α (0,50)
14	0 (20)	0 (5,5)	+α (2,00)
15	0 (20)	0 (5,5)	0 (1,25)
16	0 (20)	0 (5,5)	0 (1,25)
17	0 (20)	0 (5,5)	0 (1,25)

4.2.2.1. Análise da descontaminação microbilógica da eletrocoagulação

Utilizando as condições ótimas de redução de turbidez, foi analisada a capacidade de descontaminação microbilógica da eletrocoagulação com eletrodos de ferro. Foram realizadas as contagens de bactérias mesófilas totais e fungos e bolores totais antes e após os ensaios.

Para a contagem de bactérias mesófilas totais foi utilizado o meio de cultura ágar padrão para contagem (APC). Foi realizada a diluição seriada em solução salina (0,85% de NaCl) das amostras do pré e pós tratamento. Cada diluição foi repetida três vezes. Após distribuir 100 µL da solução diluida na placa de Petri com meio APC, foi utilizado a alça de Drigalski para espalhamento e uniformização de distribuição. Por fim, após a incubação das placas a 35 ºC por 48 horas, foi realizada a contagem de colônias. Os resultados foram expressos em unidades formadoras de colônia por mL de caldo de cana-de-açúcar (UFC mL^{-1}) (BRAZILIAN HEALTH REGULATORY AGENCY (ANVISA), 2001; LAVINAS et al., 2006).

Para a análise de bolores e leveduras foi utilizado o meio ágar batata dextrose (ABD) acidificado com ácido tartárico até pH 3,5. Também foi realizada a diluição seriada em solução salina (0,85% de NaCl) e distribuição de 100 µL da solução. A incubação das placas após o espalhamento foi a 30 ºC por 72 horas. Os

resultados também foram expressos em UFC mL^{-1} (BRAZILIAN HEALTH REGULATORY AGENCY (ANVISA), 2001; LAVINAS et al., 2006).

Em ambas as contagens microbiológicas foram realizados a análise de variância (ANOVA), teste de Shapiro-Wilk para constatar a normalidade dos dados e o teste t-student para determinar a significância da diferença entre as médias. Todos os testes foram com 5% de significância. O software estatístico foi o pacote R.

4.2.2.2. Impacto da eletrocoagulação na fermentação

Uma das vantagens da utilização dos eletrodos de ferro em comparação com o alumínio está na alta toxicidade dos íons Al^{3+}. O Al^{3+} presente no mosto de fermentação provoca redução na viabilidade das leveduras, nos níveis de trealose na célula (relacionada a resistência das leveduras a condições de stress) e na taxa de fermentação. Por outro lado o ferro é considerado essencial na ação de diversas enzimas da levedura incluindo ação na síntese de DNA e respiração e deve estar no substrato a ser fermentado (DANCIS et al., 1992). Mesmo assim, o excesso do metal pode levar dificuldades na regulação e assim o ferro livre na célula pode reagir com o oxigênio e gerar radicais hidroxilas e, consequentemente, gerando danos a célula (SCHILKE et al., 1999).

A levedura utilizada foi a *Saccharomyces cerevisiae* que é amplamente utilizada pelo setor sucroenergético na prodrução de etanol. A linhagem é a Fleischmann que também possui grande utilização, muito embora seja originalmente destinada a fabricação de pães (CHERUBIN, 2003).

Foram pesados 20 g de levedura prensada e foram adicionados em torno de 10 mL de água destilada esterilizada à levedura, formando o pé de cuba que foi deixado *overnight* em estufa a 30 ºC para ativar a levedura. Antes de iniciar a fermentação, mediu-se o volume do pé de cuba (em torno de 25 mL) e foi completado com o caldo tratado e controle, o volume total do mosto para 200 mL (CHERUBIN, 2003). Inicialmente o caldo não tratado estava com 13,7 ºBrix e o tratado com 13,2 º Brix. A fermentação teve duração de 8 h, a temperatura de 30 ºC e rotação de 50 rpm. A cada 2 h, foram coletados 5 mL do vinho e pipetados em tubos Falcons previamente pesados. A amostra foi centrifugada a 1.600 *g* por 10 min, o sobrenadante foi coletado para leitura do teor de sólidos solúveis totais (º

Brix) em refratômetro de bancada, enquanto que o precipitado era pesado para determinação da biomassa. Também a cada 2 h, foram coletados 1000 µL do mosto para quantificação da viabilidade celular, brotamento e número de células de leveduras por coloração diferencial com eritrosina. A contagem de células foi feita em câmara de Neubauer (160 retículos) e com auxílio de microscópio óptico Coleman em aumento de 400 x. A determinação da viabilidade celular (VC), taxa de brotamento (TB) e população (POP) seguiu a utilização das Equações 10, 11 e 12, respectivamente (NOBRE, 2005).

VC (% de células vivas) = nº de células vivas × 100 ÷ nº de células contadas (10)

TB (%) = nº de brotos × 100 ÷ nº de células contadas (11)

POP (UFC mL^{-1}) = nº de células vivas × (1/0,00025) × diluição × 10^3 ÷ TRC (12)

Sendo TRC igual ao total de retículos contados da câmara de Neubauer.

4.2.3. Delineamento experimental – Eletrocoagulação associado a adição externa de peróxido de hidrogênio

Utilizando as condições otimizadas da eletrocoagulação com eletrodos de ferro, foram realizados quatro ensaios para avaliar o impacto da combinação da aplicação externa do peróxido de hidrogênio. As concentrações de H_2O_2 aplicadas foram de acordo com o trabalho realizado no Laboratório Hugot de Tecnologia do Açúcar a qual foi publicado na revista *Journal of Food Processing and Preservation* (SARTORI et al., 2015). Assim, foram testados três concentrações de H_2O_2 (500, 1.000 e 10.000 ppm), mantidas por 30 min em agitação constante de 100 rpm e sob temperatura ambiente (25 ºC). Após os ensaios foram analisados a AR (conforme metodologia descrita no Item 3.2.3.2.2.), turbidez (Item 3.2.3.2.2.) e a absorbância a 420 nm. Também foi realizado *scanning* das amostras nos intervalos (200 a 700 nm) utilizando espectrofotômetro (UV mini-1240, Shimadzu, Japão), cubeta com 10 mm de caminho óptico e água destilada como referência.

Os resultados de AR, turbidez e absorbância a 420 nm, foram discutidos em porcentagem de redução. Foi realizado a análise de variância (ANOVA), teste de normalidade Shapiro-Wilk e o teste de Tukey para diferenciação entre as médias.

Ademais, com os resultados dos *scannings* foram realizadas as análises de cluster para determinação de agrupamentos homogêneos entre os tratamentos, seguido de uma análise descritiva de cada um dos clusteres formados para visualizar quais comprimentos de onda foram significativos (ou seja mais influenciados) durante os tratamentos. Todos os testes foram realizados a 5% de significância. O pacoote estatístico R foi o software de análise.

4.2.4. Estruturação do *layout* do reator de peroxi-coagulação

Foi utiilzado um balão de 3 saídas com volume útil de 1 L como o reator das reações de peroxi-coagulação. Na maior saída localizado na posição central foram introduzidos os dois eletrodos, sendo um deles uma chapa de ferro e o outro de carbono. Os dois eletrodos foram conectados a um transformador Powerstat type 116 (Superior Electric, Connecticut-EUA) para definição da tensão de trabalho (0-120 V; 15 A). As outras duas bocas do reator foram utilizados para aplicação de oxigênio (proveniente de cilindro de O_2) e coleta de amostras (Figura 24). O oxigênio foi disperso pelo reator através de filtro de admissão de fase móvel semelhante ao ilustrado na Figura 25.

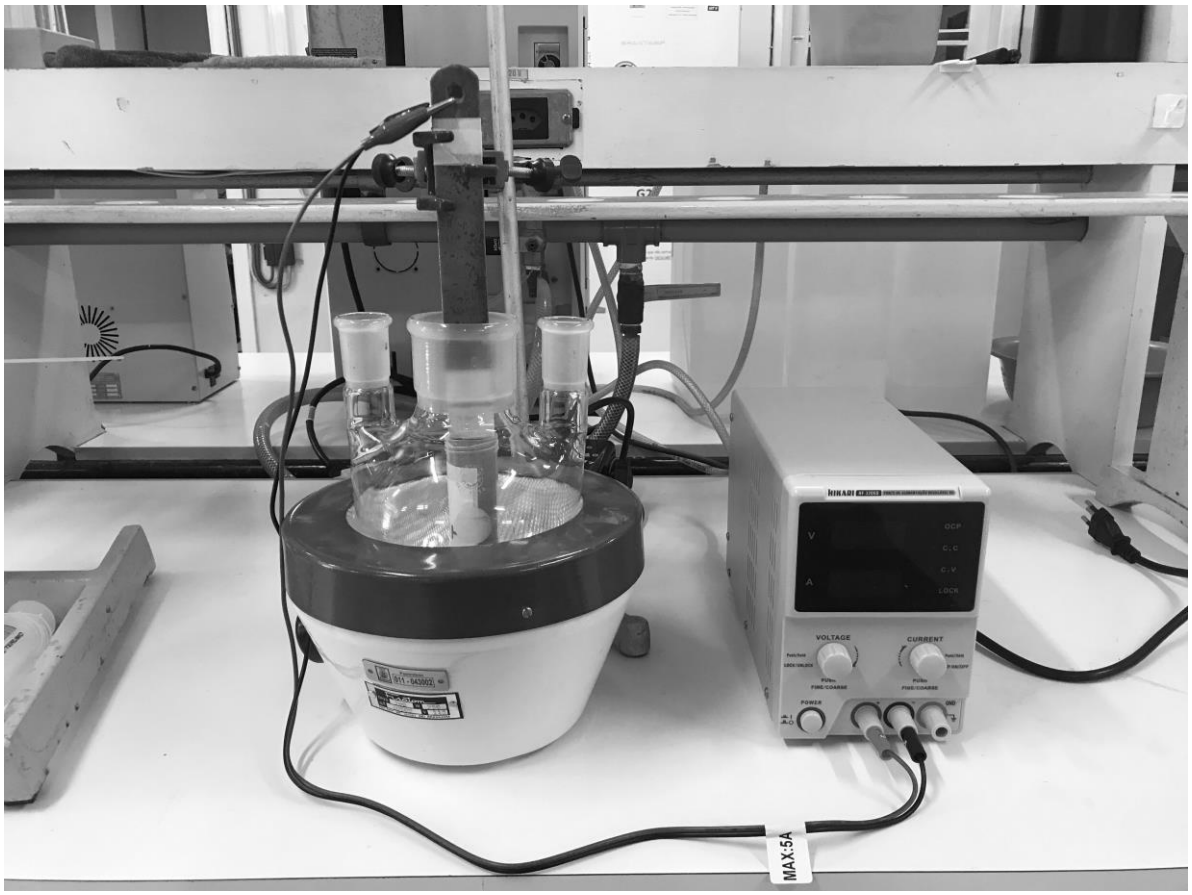


Figura 28 - **Reator de peroxi-coagulação. Sendo que as entradas livres foram utilizadas para aplicação do oxigênio e a outra para coleta de amostras.**

Figura 29 – **Filtro de admissão de fase móvel utilizado para aplicação de oxigênio na solução.**

4.2.5. Delineamento experimental da peroxi-coagulação

Inicialmente foram realizados análises preliminares com água de torneira (com condutividade de 0,75 mS cm^{-2}). Os parâmetros avaliados na geração de peróxido de hidrogênio foram analisados mediante um planejamento fatorial completo 2^3. Os fatores testados foram: pH, oxigênio dissolvido em água antes dos ensaios (mg L^{-1}) e tensão (V). A determinação da faixa de pH (entre 3 e 7) se baseaou no estímulo da geração de peróxido de hidrogênio eletroquimicamente em

condições de acidez. Previamente aos ensaios, a água foi oxigenada por um período máximo próximo de 30 min para avaliar se o nível inicial de O_2 influencia na concentração de H_2O_2 gerado. As tensões de trabalho foram elevadas devido a baixa condutividade da água. Dessa forma, foram performados 11 ensaios, sendo três combinações dos pontos centrais (Tabelas 13 e 14). O tempo de todos os ensaios foi de 1 hora e o volume de água tratada de 750 mL. A resposta avaliada foi geração de peróxido de hidrogênio e a temeratura.

As análises de variância e de regressão foram realizadas utilizando o software estatístico Minitab17. Todas as análises do planejamento fatorial parcial foi com significância de 5%.

Tabela 13 **- Parâmetros do planejamento fatorial do teste preliminar do Eletro-Fenton.**

Parâmetros	**-1**	**0**	**+1**
pH	3	5	7
Oxigênio dissolvido (mg L^{-1})	9	12	15
Tensão (V)	55	65	75

Os valores da coluna **-1**, **0** e **+1** são os pontos mínimos, centrais e máximos, respectivamente.

Tabela 14 - **Ensaios do planejamento fatorial do teste preliminar do Eletro-Fenton.**

Ensaios	**pH**	**O_2 Dissolvido (mg L^{-1})**	**Tensão (V)**
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

4.2.5.1. Determinação de peróxido de hidrogênio na solução

A quantidade de H_2O_2 gerado foi monitorado pelo método da permanganimetria (BACCAN et al., 2001). Inicialmente 25 mL de solução de oxalato de sódio 0,05 mol L^{-1} foi diluido com 25 mL de água destilada. Em seguida, 40 mL de ácido sulfúrico 0,02 mol L^{-1} foi adicionado e a solução foi homogeneizada e aquecida 60 ºC. Em seguida foi titulado o permanganto de potássio ($KMnO_4$ 0,2 mol

L^{-1}). O volume consumido na titulação até a viragem (cor rosada persistente) foi utilizado na padronização do KMnO4 através da Equação 13.

$$f = M \div V \times 0{,}0334986 \quad (13)$$

Sendo que, f = fator de correção; M = massa do oxalato de cálcio, em gramas; V = volume da solução de $KMnO_4$ 0,02 mol L^{-1} consumida durante a titulação em mL.

Após a reação de eFenton, foram coletados 35 mL das amostras e adicionados em erlenmeyer. Em seguida foram adicionados 8 mL de ácido sulfúrico 0,02 mol L^{-1}. Após homogeneização se iniciou a titulação com permanganato de potássio 0,2 mol L^{-1}. O volume consumido de $KMnO_4$ até a viragem (até obtenção de uma leve cor rosa púrpura) foi utilizado na determinação de peróxido de hidrogênio em g L^{-1} conforme Equação 14:

$$H_2O_2\ (g\ L^{-1}) = (A \times f \times 170{,}08) \div V \quad (14)$$

Sendo A = volume da solução de $KMnO_4$ 0,2 mol L^{-1} gasto na titulação em mL; f = fator de correção do $KMnO_4$ 0,2 mol L^{-1}; V = volume de amostra utilizado na titulação.

4.3. Resultados

4.3.1. Otimização da eletrocoagulação com eletrodos de ferro

A eletrocoagulação com eletrodos de ferro foi avaliada utilizando o planejamento fatorial completo 2^3 com três repetições dos pontos centrais. Foi notado que com exceção do Ensaio 13, todos os outros apresentaram redução de turbidez acima de 50%. Enquanto que não houve reduções de açúcares redutores superiores a 18% (Tabela 15).

Tabela 15 – **Resultados dos 17 ensaios (E.) do planejamento fatorial fracionado 2^3. Os parâmetros foram tempo - X1, pH - X2 e corrente - X3. E os resultados foram redução de turbidez - Y1 e variação de açúcares redutores - Y2.**

E.	Tempo (min) X_1	pH X_2	Corrente (A) X_3	Redução Turbidez (%) Y_1		Variação AR (%) Y_2	
				Real	Predito	Real	Predito
1	-1 (14)	-1 (4,6)	-1 (0,80)	37	35	106	104
2	+1 (26)	-1 (4,6)	-1 (0,80)	92	88	94	94
3	-1 (14)	+1 (6,4)	-1 (0,80)	42	39	122	119
4	+1 (26)	+1 (6,4)	-1 (0,80)	90	83	90	90
5	-1 (14)	-1 (4,6)	+1 (1,70)	95	95	114	111
6	+1 (26)	-1 (4,6)	+1 (1,70)	89	85	86	86
7	-1 (14)	+1 (6,4)	+1 (1,70)	89	87	127	124
8	+1 (26)	+1 (6,4)	+1 (1,70)	73	68	82	80
9	-α (30)	0 (5,5)	0 (1,25)	58	57	129	133
10	+α (10)	0 (5,5)	0 (1,25)	77	85	88	88
11	0 (20)	-α (4,0)	0 (1,25)	90	91	91	92
12	0 (20)	+α (7,0)	0 (1,25)	73	79	97	99
13	0 (20)	0 (5,5)	-α (0,50)	41	46	94	95
14	0 (20)	0 (5,5)	+α (2,00)	81	83	90	93
15	0 (20)	0 (5,5)	0 (1,25)	88	87	85	85
16	0 (20)	0 (5,5)	0 (1,25)	88	87	85	85
17	0 (20)	0 (5,5)	0 (1,25)	88	87	85	85

A metodologia da superfície de resposta, quando analisada com os pontos axiais permite avaliar o comportamento quadrático das variáveis independentes. A análise de variância da redução de turbidez do modelo indicou que as variáveis lineares tempo (*p*-valor = 0,001) e corrente (*p*-valor < 0,000) foram significativas, assim como as variáveis quadráticas desses dois fatores (p-valor = 0,016 e 0,003 para tempo × tempo e corrente × corrente, respectivamente). O pH testado não foi significativo linearmente (*p*-valor = 0,073) ou quadraticamente (*p*-valor = 0,739). Inclusive, as interações tempo × pH (*p*-valor = 0,337) e corrente × pH (*p*-valor = 0,191) também não influenciaram na variação de turbidez. Enquanto que a interação tempo × corrente (*p*-valor < 0,000) se mostrou significativa.

O gráfico de efeito das variáveis (Figura 30) indicou que com o decorrer do tempo houve maior redução de turbidez, porém pouco depois dos 20 min de reação, começa haver uma queda de desempenho. A corrente aplicada apresentou comportamento semelhante, ou seja, maiores correntes tendem a apresentar melhores desempenhos na redução da turbidez, porém, aplicações acima de ± 1,5 A tendem a possuir um desempenho inferior. Variações no pH não apresentaram grandes mudanças no desempenho do processo, todavia foi notado uma diminuição na redução de turbidez a medida que o pH diminui. Foi notado que ao longo do

processo, o pH da solução subiu em duas ou três unidades dependendo do tempo de reação e da corrente aplicada. Isso porque a geração de H_2 no cátodo leva a liberação de 2 OH^- (GARCIA-SEGURA et al., 2017). Assim, o intervalo de pH testado variou aproximadamente entre 4 e 10. Essa é justamente a faixa onde ocorre maior estimulo para a geração de $Fe(OH)_3$ que é a espécie que possui melhor desempenho coagulativo. Inclusive, entre os pHs 6,2 e 9,6 o Fe(III) na solução está todo na forma de $Fe(OH)_3$. Essa predominância de um tipo de coagulante justifica a baixa variabilidade causada pelo pH (GARCIA-SEGURA et al., 2017). Enfim, o aumento no pH inicial da reação também sugere uma maior queda de rendimento, já que a tendência é que o pH da solução suba acima de 9,6 e consequentemente caia o rendimento coagulativo com a redução na proporção de $Fe(OH)_3$.

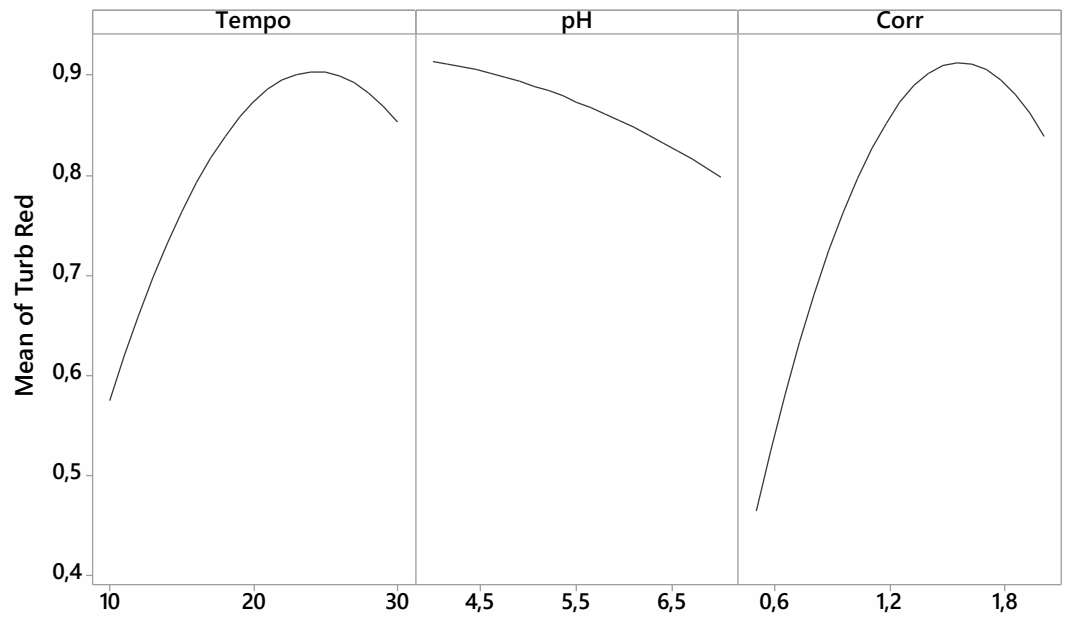


Figura 30 - **Efeito médio dos fatores não combinados para redução de turbidez. Os valores dos eixo X indicam os pontos máximos e mínimos testados para cada fator (Tempo – min; pH e Corr – A), enquanto que o eixo Y são os valores médios da redução de turbidez (Turb Red).**

Onde, *Mean of Turb Red* é a média de redução de turbidez (valores em decimal). Corr é a corrente aplicada em A.

O gráfico de interações auxilia no entendimento do comportamento da eletrocoagulação, uma vez que permite observar a combinação dos fatores dois a dois (Figura 31). Fixando os valores de pH em 4, 5,5 e 7, foi notado que ao longo do tempo existiu uma tendência de aumento sensível da redução de turbidez, sendo que o desempenho foi inversamente proporcional ao valor de pH, ou seja, o pH 4 tendeu a ter um melhor desempenho, enquanto que o 7 o pior. Analisando a

interação entre tempo e corrente foi mostrado que a corrente de 2 A tendeu a apresentar altíssima redução de turbidez já com 10 min, porém com uma queda brusca ao longo do tempo. A aplicação de 0,5 A apresentou um efeito totalmente inverso do 2 A ao passo que nos primeiro 10 min praticamente não há redução (valor se inicia abaixo de 0,0) e aproximadamente com 30 min o resultado tendeu ao seu máximo (em torno de 80%). A corrente 1,25 A foi intermediária, uma vez que, com 10 min se espera uma redução próxima de 50% e com o passar do tempo, ela também tende a uma redução de 80%. Por fim, foi notado um efeito que a interação do pH com a corrente não mostrou grandes amplitudes, em especial com 0,5 e 1,25 A. Interessante notar que houve uma expectativa de redução de desempenho do 2 A em pH mais neutro.

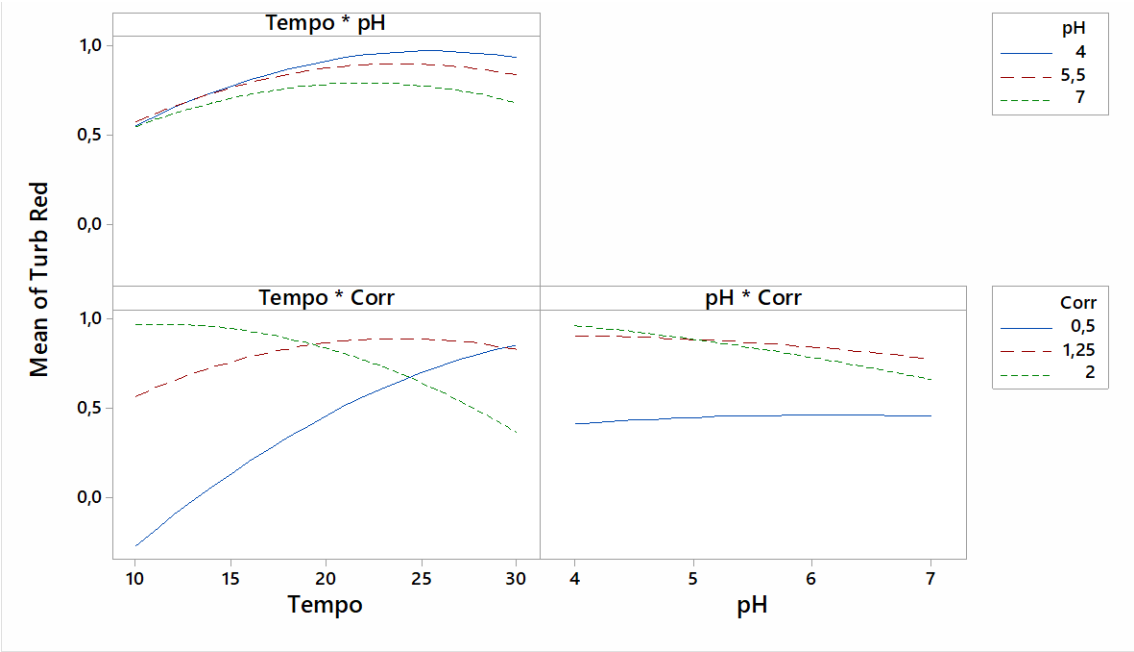


Figura 31 - **Gráfico de interação dos fatores na redução de turbidez. Onde Corr significa corrente.**

O gráfico de contorno indica as regiões ótimas de redução de turbidez ao combinar dois fatores. Na interação entre pH e tempo as maiores reduções foram alcançadas com pH abaixo de 5,5 e a partir de 20 min de reação (Figura 32 a). Combinando a corrente aplicada e o tempo foi notado que quanto maior a corrente, menor o tempo exigido para atingir bons resultados, inclusive o gráfico indica que a melhor faixa de redução da turbidez (acima de 80%) pode ser atingida com a corrente máxima (2,0 A) e o menor tempo (10 min) ou a menor corrente (0,5 A) e o

maior tempo (30 min). Finalmente, ao combinar o pH e a corrente houve uma faixa ótima mais restrita que abrangeu tensões correntes acima de 1,5 A e pH abaixo de 4,5.

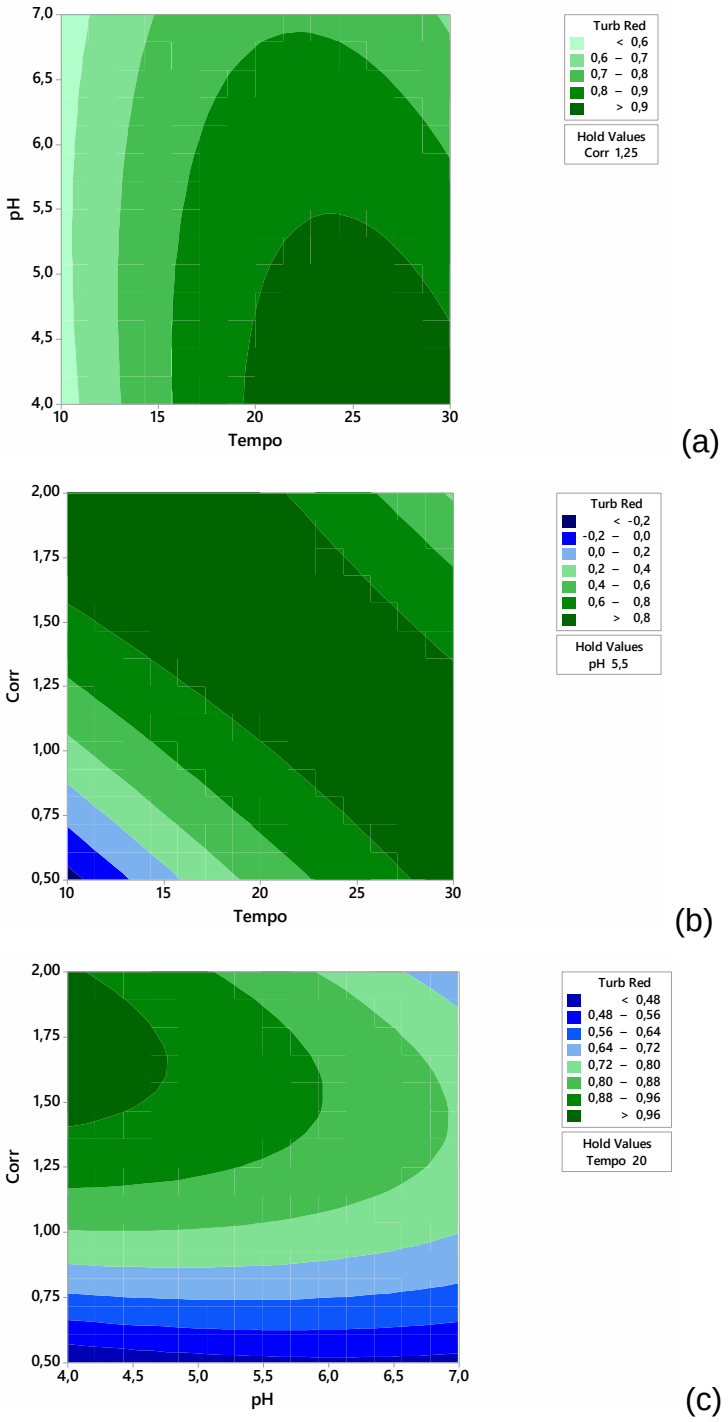


Figura 32 - **Gráfico de contorno do desempenho do processo na redução de turbidez (valores em decimais). Combinação entre: (a) tempo e pH; (b) corrente (Corr) e tempo; (c) Corr e pH.**

A equação de regressão indicou alto R^2 (95,75%) e R^2ajustado (90,28%), indicando que os valores experimentais foram bem modelados. A Tabela 15 indica

que os valores previstos pela Equação 15 (para os valores reais das variáveis independentes) são próximas do real. Nenhum Ensaio apresentou desvio superior a 7,8 % e somente os Ensaios 4, 8, 10 e 12 tiveram desvio acima de 5 %.

$$\text{Turb Red} = -3{,}43 + 0{,}1728 \times \text{Tempo} + 0{,}225 \times \text{pH} + 2{,}820 \times \text{Corr} - 0{,}001599 \times \text{Tempo*Tempo} - 0{,}0078 \times \text{pH*pH} - 0{,}3961 \times \text{Corr*Corr} - 0{,}00410 \times \text{Tempo*pH} - 0{,}05789 \times \text{Tempo*Corr} - 0{,}0767 \times \text{pH*Corr} \quad (15)$$

Sendo, Turb Red = redução de turbidez; Corr = corrente em A; * indicativo de multiplicação.

Analisando o comportamento dos resultados de AR, foi notado que houve ensaios com teor de AR superior (valores acima de 1,0) e inferior (abaixo de 1,0) ao inicial. Uma hipótese é que inicialmente a concentração de AR aumentou devido a inversão de sacarose e depois a medida que o processo avançou, houve também redução desses açúcares (Tabela 15). O processo de otimização buscará condições em que a concentração de AR varie pouco.

As variáveis lineares tempo e pH foram significativas com *p*-valor menor que 0,000 e igual a 0,027, respectivamente, enquanto que a corrente não foi significativa (*p*-valor de 0,419). Nas interações quadráticas houve o mesmo comportamento com pH × pH e tempo × tempo significativos (*p*-valor igual a 0,003 e menor que 0,000, respectivamente), e corrente × corrente não significativo (*p*-valor = 0,008). Por fim, as interações tempo × pH e tempo × corrente influenciaram na concentração de AR (*p*-valor igual a 0,003 e 0,009, respectivamente), enquanto que a combinação pH × corrente não foi significativa (*p*-valor = 0,723).

O gráfico de efeito das variáveis (Figura 33) indicou que o tempo de reação foi a variável que mais influenciou na concentração de AR. pH e corrente apresentaram uma tendência de menores quantidades de AR nos valores medianos, ou seja, 5,5 e 1,2 A, respectivamente. Todavia como não houve grande amplitude, pode ser interpretado que ambos os fatores analisados isoladamente pouco influiram no processo.

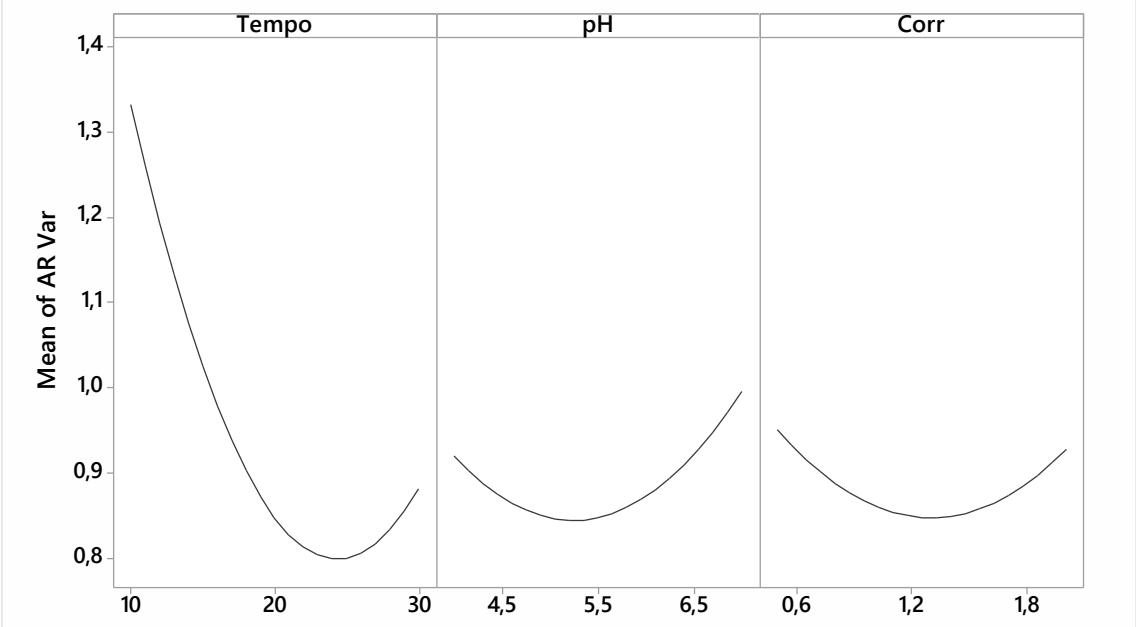


Figura 33 - **Efeito médio dos fatores não combinados para variação de AR. Os valores dos eixo X indicam os pontos máximos e mínimos testados para cada fator (Tempo – min; pH e Corr – A), enquanto que o eixo Y são os valores médios da variação de AR (Turb Red).**

O gráfico de interação (Figura 34) entre os fatores novamente auxiliou na interpretação do comportamento da variável dependente (AR) em função do isolamento de uma das variáveis independentes. Fixando os valores de pH (em 4, 5,5 e 7) e analisando a combinação com o tempo (de maneira independente a corrente aplicada) foi notada uma tendência de diminuição da concentração de AR a medida que o processo avançou. O pH 7 com 10 min de reação apresentou maior concentração de AR do que os pH 5,5 e 4. O pH 4 apresentou menores variações de AR e isso é uma importante informação, uma vez que o que se busca no processo é exatamente isso. Ao fixar os valores de corrente em 0,5, 1,25 e 2 A (para qualquer pH) em função do tempo do processo foi notado que o máximo de corrente aplicado (2 A) teve maiores concentrações de AR em 10 min e apresentou também maior amplitude de variação, ao passo que 0,5 A teve um comportamento mais suave de variação. Novamente vale destacar que do ponto de vista dos açúcares redutores, o comportamento da tensão de 0,5 A foi a considerada ideal, uma vez que pouco se alterou das concentrações de açúcares. Desconsiderando o tempo de reação e variando a corrente em função do tempo, não foi possível observar diferentes comportamentos.

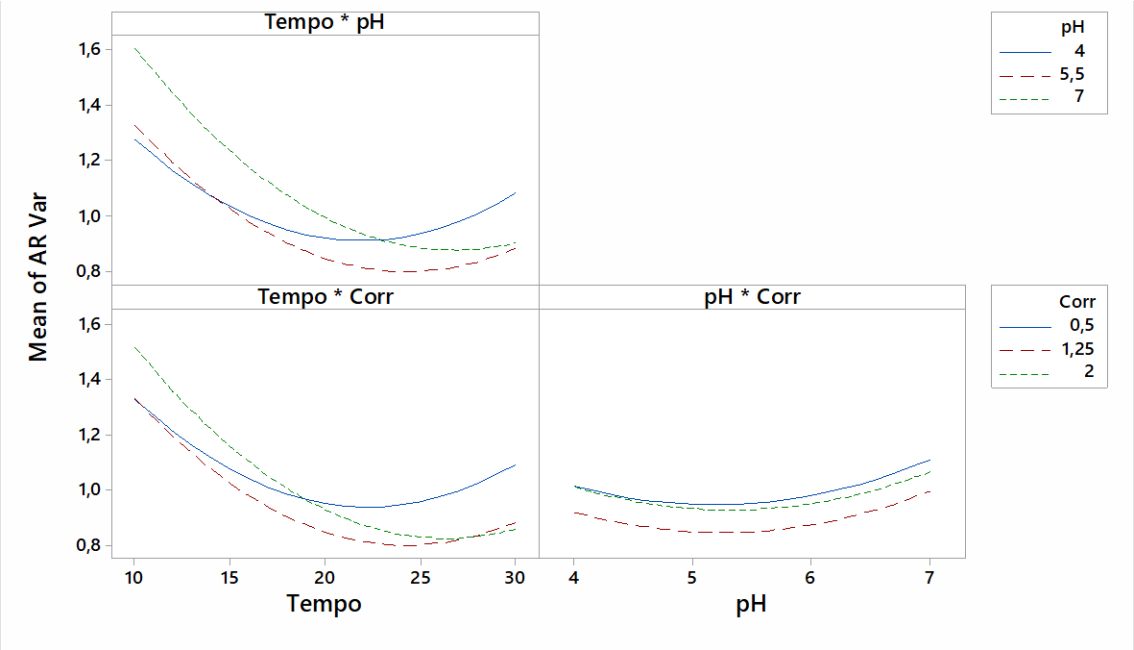


Figura 34 - **Gráfico de interação dos fatores na variação da concentração de AR. Onde Corr significa corrente.**

Como o objetivo do processo não foi encontrar as concentrações mínimas ou máximas de AR, a interpretação dos gráficos de contorno é diferente para a redução de turbidez (onde se buscava a maior eficiência de remoção). Nesse caso os valores extremos (mínimo ou máximo) da concentração de AR são condições a serem evitadas. Por exemplo, no gráfico de interação entre pH e tempo (Figura 35 a), foi notado que os valores mínimos de AR foram alcançados com pH inicial de 5,5 e após 25 min de reação. Apesar do pH inicial de 5,5 ser favorável para a não degradação, ao longo do processo eletrocoagulativo com eletrodos de Ferro o pH da solução aumenta e assim gerando degradação (GARCIA-SEGURA et al., 2017). Da mesma forma, através da Figura 35 b e 35 c foi notado que combinações próximas de 1,5 A acima de 25 min e 1,25 A com pH 5,5, apresentaram valores mínimos de AR, respectivamente. Todos esses exemplos de condições não são vantajosos para o processo, uma vez que ele visa manter as concentrações de AR inalteradas.

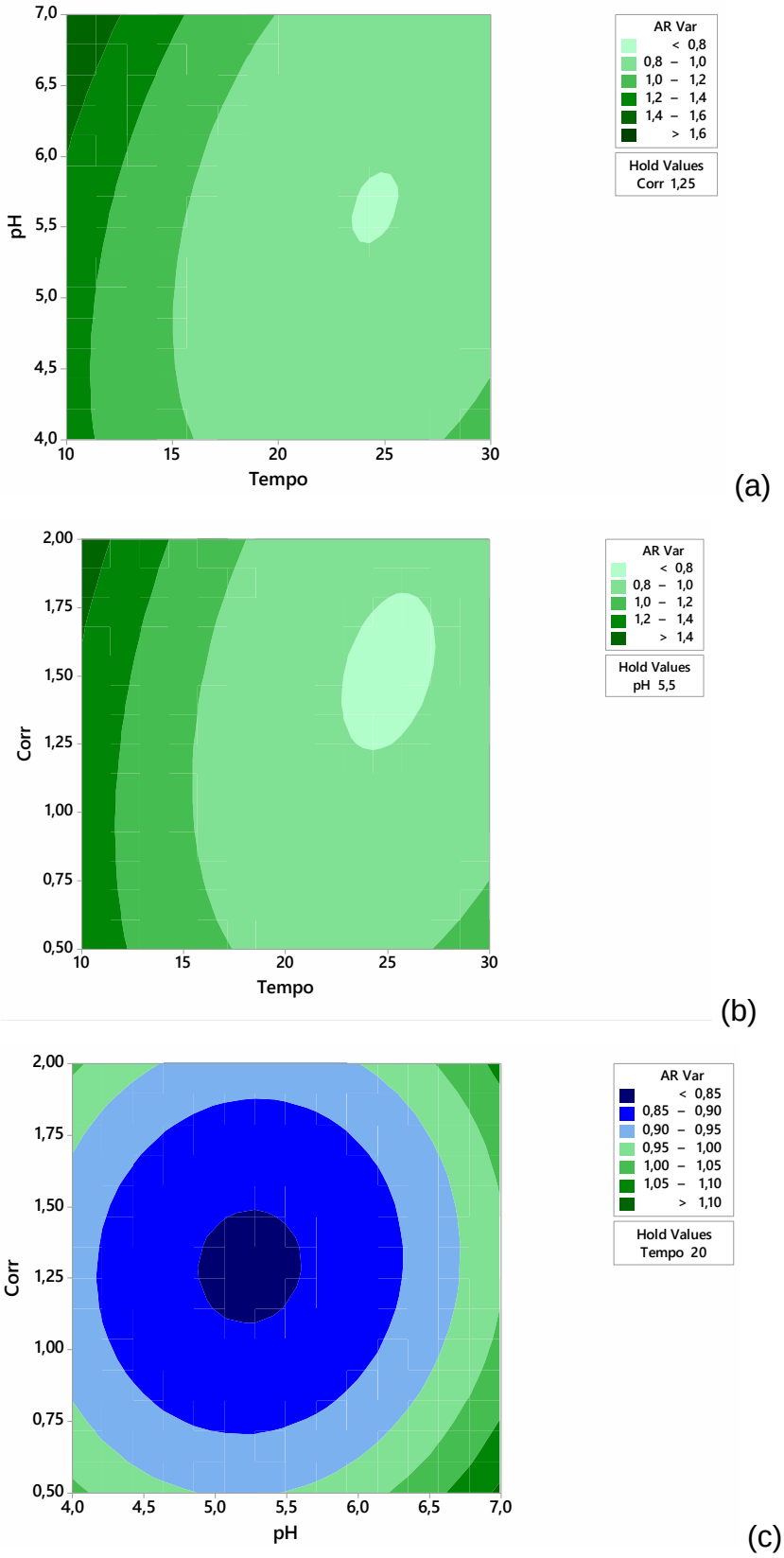


Figura 35 - **Gráfico de contorno do desempenho do processo na redução de turbidez (valores em decimais). Combinação entre: (a) tempo e pH; (b) corrente (Corr) e tempo; (c) Corr e pH.**

Assim como apresentado na análise de redução de turbidez, o modelo para a variação de AR teve alta correlação com os resultados reais. O R^2 e R^2ajustado

foram altos, 98,4 e 96,34%, respectivamente. Nenhum valor predito teve desvio acima de 5% em relação ao real, sendo que o Ensaio 9 foi o único com diferença acima de 4%. A Equação 16 apresenta o modelo de regressão para a variação de AR no processo eletrocoagulativo.

$$AR\ Var = 2{,}609 - 0{,}0624\ Tempo - 0{,}333\ pH - 0{,}091\ Corr + 0{,}002599\ Tempo*Tempo + 0{,}0490\ pH*pH + 0{,}1643\ Corr*Corr - 0{,}00845\ Tempo*pH - 0{,}01412\ Tempo*Corr - 0{,}0096\ pH*Corr \quad (16)$$

Sendo, AR Var = variação da concentração de AR no processo eletrocoagulativo; Corr = corrente em A; * indicativo de multiplicação.

A partir dos modelos de predição da redução de turbidez e da concentração de AR, foi obtido as condições ótimas de reação. Os alvos foram a maior redução possível de turbidez com variações mínimas do AR. De acordo com a análise de otimização, a eletrocoagulação deve se iniciar com o caldo de cana-de-çúcar a pH 4,9, sendo aplicado uma corrente de 0,773 A e a duração do processo deve ser de 29 min. De acordo com os modelos de turbidez e AR (Equações 15 e 16, respectivamente) é predito que haverá uma redução de 92% da turbidez, enquanto que o AR deve se manter em 100%. Foram realizados três ensaios de verificação do ótimo e os valores encontrados foram uma redução de 91% da turbidez e 97% de AR em função do valor inicial. Como os desvios foram pequenos, considera-se que a otimização foi bem sucedida. Outro ponto positivo foi a baixa concentração residual de ferro no caldo clarificado. Houve um aumento de apenas 0,01% (aproximadamente 0,03 g L^{-1}) em relação a concentração original.

Paralelamente foram realizados monitoramento do consumo do ânodo. Para tal foi calculado o volume de corrente aplicado no ensaio que foi de 5,5 mA/cm². Por se tratar de uma corrente contínua, somente o ânodo perder massa ao longo do processo e o mesmo teve uma redução em média de 0,30% que equivaleu a 1,5 kg de eletrodo por m^3 de material tratado da sua massa após os Ensaios Otimizados. A redução da massa do ânodo foi ligeiramente alta se comparado com outros trabalhos. Por exemplo, Katal e Pahlavanzadeh (2011) apresentaram um consumo de eletrodos de Ferro de 1,4 kg m^{-3}, porém com aplicação de 70 mA cm^2, os autores também trabalharam com uma duração de 30 min e o material tratado era um

efluente da industria de papel. Não houve aumento na massa do cátodo, indicando que a deposição de sais não foi significativa. A tensão de trabalho foi bem menor do que a utilizada para eletrodos de alumínio e ficou em torno de 9 V (variando cerca de ± 0,5 V ao longo do Ensaio) tendo relações com o menor consumo de energia (HAKIZIMANA et al., 2017). Esse ganho de otimização foi associado a utilização da nova Fonte de Alimentação.

4.3.2. Descontaminação microbiológica por eletrocoagulação

Utilizando as condições ótimas de processo (pH 4,9; corrente 0,773 A e 29 min) foi avaliado a capacidade da eletrocoagulação reduzir a carga microbiológica. Após os ensaios as populações de bactérias foram reduzidas completamente enquanto que os fungos apresentaram uma diminuição expressiva.

A contagem de bactérias mesófilas totais do caldo de cana-de-açúcar sem tratamento foi de 2,53 x 10^{-4} UFC mL^{-1}. Após o tratamento, o caldo apresentou concentração inferior a 10 UFC mL^{-1}. A redução foi expressiva e superior a alcançada durante o tratamento do caldo no processo de fabricação do açúcar (OGANDO, 2015) com a vantagem de não necessitar alterar a temperatura do processo. Na indústria, embora o aumento de temperatura auxilie na eliminação de microrganismos e aumento da velocidade de decantação, o aquecimento também é causador de reduções das concentrações de sacarose, além de representar um maior gasto energético (EGGLESTON et al., 2014).

Delaire et al. (2016) atingiram valores semelhantes de redução ao tratar águas de lencóis freáticos contaminados com *Escherichia coli*. De acordo com os pesquisadores as melhores condições de trabalho foram conquistadas em pH mais ácidos devido ao tipo de espécie química do coagulante formado durante a eletrocoagulação (DELAIRE et al., 2015). Como o pH do processo otimizado é 4,9, acredita-se que essa condição além de auxiliar na redução da turbidez e manutenção de AR, contribuiu para a eliminação de bactérias. A eletrocoagulação com eletrodos de ferro atua em duas frentes na redução da população de bactéria: (1) através da formação de flocos Fe-bactéria e (2) em função da formação de oxidantes que possuem o Fe(II) como catalizador (Figura 36) (DELAIRE et al., 2015). Sendo o mecanismo de interação entre ferro e bactéria a ligação de grupos fosfatos

na parede celular bacteriana com os coágulos de Fe(III) (Figura 37) (DELAIRE et al., 2016). Ogando (2015) mostrou que existem diferentes espécies de bactérias que estão presentes na cana-de-açúcar, independente desse fato, o desempenho semelhante da eletrocoagulação na redução da população de bactérias se deve ao fato de não haver distinção de desempenho sejam as bactérias predominantemente Gram-positivas ou Gram-negativas (OGANDO, 2015; DELAIRE et al., 2016).

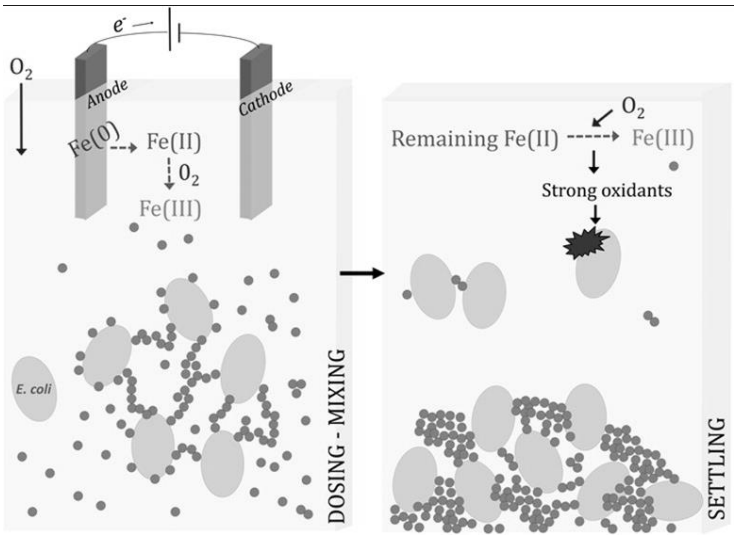


Figura 36 – **Mecanismos de redução de bactérias por eletrocoagulação proposto por Delaire et al. (2015)** (DELAIRE et al., 2015)**.**

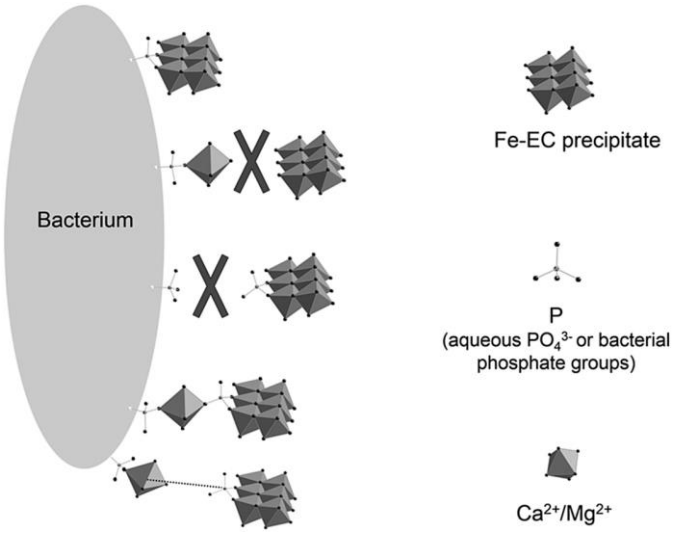


Figura 37 – **Mecanismo de interação proposto por Delaire et al. (2016) entre as bactérias e os coágulos de Fe gerados pela eletrocoagulação (Fe-EC)** (DELAIRE et al., 2016)**.**

A população de bolores e leveduras reduziu de 4,33 x 10^4 UFC mL^{-1} para 6 x 10^1 UFC mL^{-1}. A redução novamente foi superior ao alcançado no processo de

fabricação de açúcar (OGANDO, 2015). Como apresentado na introdução do presente capítulo, embora leveduras sejam capazes de absorver o Fe(III) e utilizá-los durante seu metabolismo ou deixá-los inerte por complexação, o excesso do metal pode catalizar reações de oxidação no interior das céulas (SCHILKE et al., 1999). Outro fator de diminuição dos fungos foi o aprisionamento de células fúngicas por flocos gerados durante a eletrocoagulação.

Portanto, as condições ótimas da eletrocoagulação com eletrodos de ferro foram capazes de alcançar reduções expressivas nos contaminantes microbiológicos do caldo de cana-de-açúcar tornando o processo ainda mais completo.

4.3.3. Fermentação de caldo de cana-de-açúcar tratado por eletrocoagulação

Foi executado um Ensaio Ótimo do tratamento eletrocoagulativo (pH 4,9; corrente 0,773 A e 29 min) para testar o impacto do processo na fermentação. Ao lado do açúcar e da energia, o etanol é um dos principais produtos do setor sucroenergético. A maioria das industrias de cana-de-açúcar no Brasil possuem fabrica de açúcar e destilaria. Inclusive, a etapa de clarificação do caldo é integrado para as duas produções, diferenciando somente a intensidade do tratamento (mais forte para o açúcar e mais brando para o etanol).

Comparando a fermentação do caldo de cana-de-açúcar não tratado e eletrocoagulado, notou-se que não houve diferença do comportamento da viabilidade celular, concentração de leveduras, produção de biomassa e redução de sólidos solúveis totais (Brix). A viabilidade das células de levedura foram próximas de 100% ao longo de todo o processo para os dois ensaios, enquanto que o número de brotos e de células mortas foi próximo de 0.

A concentração de células também tiveram comportamentos semelhantes comparando a fermentação com caldo tratado e não tratado. Do início ao fim do processo a quantidade de células não se alteraram (Figura 38). Por outro lado a biomassa apresentou duas reduções ao longo do processo, após 2 e 8 h. Inclusive houve diferença significativa na biomassa em favor do caldo tratado entre 2 e 6 h, porém sem que houvesse reflexo no consumo de açúcares (Figura 39). Por fim,

houve um grande consumo de açúcares nas primeiras quatro horas e uma estabilização na segunda metade da fermentação (Figura 40).

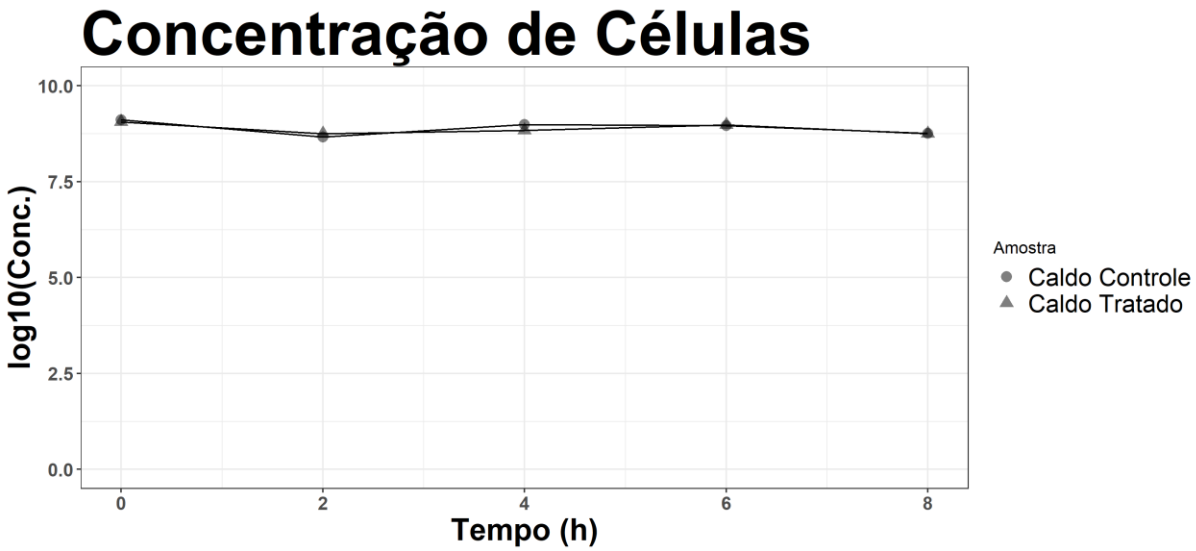


Figura 38 – **Concentração de células de levedura ao longo do processo de fermentação comparando o caldo controle e o tratado por eletrocoagulação com eletrodos de ferro.**

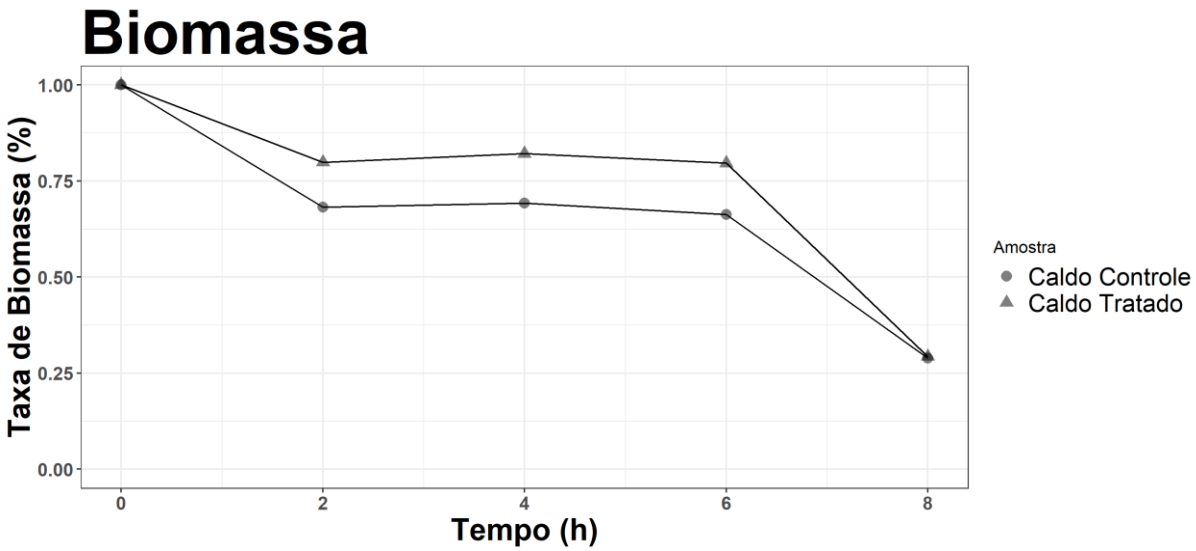


Figura 39 – **Porcentagem de biomassa ao longo do processo de fermentação comparando o caldo controle e o tratado por eletrocoagulação com eletrodos de ferro.**

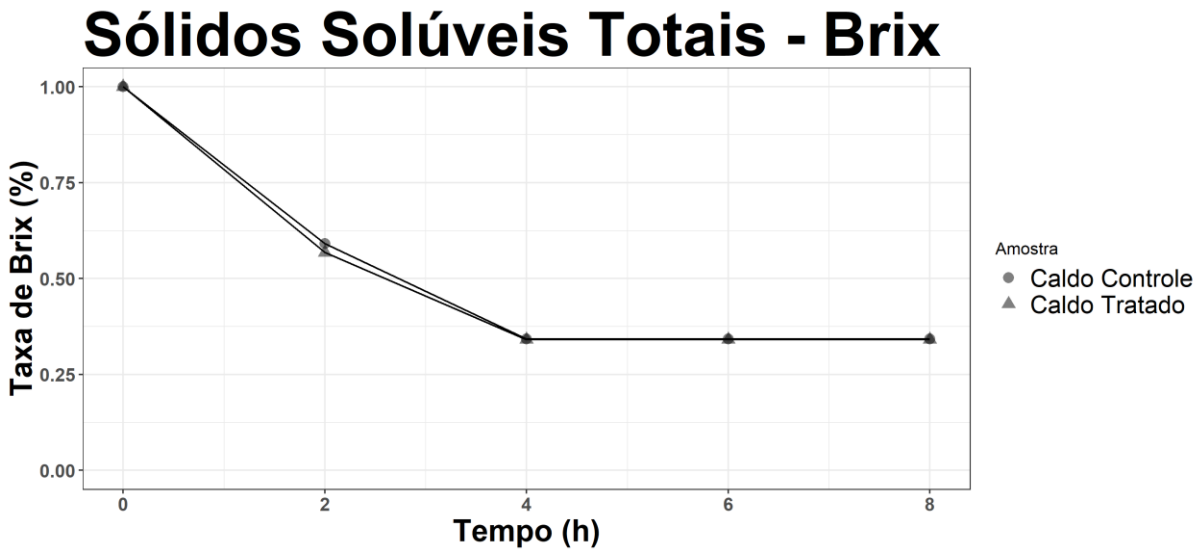


Figura 40 – **Consumo de sólidos solúveis totais (em % de Brix) ao longo do processo de fermentação comparando o caldo controle e o tratado por eletrocoagulação com eletrodos de ferro.**

Potencialmente, o ferro poderia agir acelerando a produção de biomassa uma vez que ele possui papel fundamental como co-enzima no ciclo do ácido cítrico (STEHLIK-TOMAS et al., 2003). Todavia, as concentrações residuais de ferro após o tratamento (0,01% superior ao inicial, cerca de 0,03 g L^{-1}) não se mostraram suficientemente capaz de impactar positivamente a fermentação. Stehlik-Tomas et al. (1999) conseguiu melhorar o desempenho e a biomassa das leveduras ao adicionar 0,8 g L^{-1} de ferro, porém o autor também associou esse ganho ao fato da fermentação ser em anaraerobiose. Da mesma forma, as concentrações de Fe não foram grandes o suficiente para causar problemas de catalizar oxidações indesejadas no interior da célula e muito provavelmente o conteúdo deve ter se acumulado no vacúolo (RAGUZZI; LESUISSE; CRICHTON, 1988; GAENSLY et al., 2011). Por fim, uma possibilidade de trabalho futuro seria o enriquecimento de leveduras com ferro via eletrocoagulação agregando valor ao processo.

4.3.4. Efeito da aplicação externa de peróxido de hidrogênio em caldo de cana-de-açúcar tratado por peróxido de hidrogênio

Na etapa de clarificação do caldo de cana-de-açúcar durante a fabricação de açúcar cristal branco existe uma fase de óxido-redução (parte da função da sulfitação) e outra de coagulação (combinação da caleagem com a decantação)

(REIN, 2007). A utilização de peróxido de hidrogênio em combinação com a eletrocoagulação tem a função de otimizar a purificação do caldo. Seria uma forma também de aproveitar o ferro residual que se acumula após a eletrocoagulação já que ele atuaria como catalizador da reação de Fenton (NEYENS; BAEYENS, 2003).

A aplicação de peróxido de hidrogênio foi testada após tratamento do caldo pelo processo eletrocoagulativo com eletrodos de ferro sob condições otimizadas. Vale destacar que as condições ótimas apresentaram concentrações de AR e redução de turbidez condizente com os modelos das Equações 15 e 16.

A peroxidação não contribuiu para a redução da turbidez após o processo eletrocoagulativo (Tabela 16). Os ensaios apresentaram uma grande redução na turbidez após a eletrocoagulação e um ligeiro aumento depois da aplicação de peróxido de hidrogênio. A diferença mínima significativa foi de 1,3%, dessa forma as reduções de turbidez após a eletrocogulação foram superiores as reduções finais (em relação ao início) pós peroxidação, com exceção do ensaio de 1.000 ppm, a qual não houve diferença significativa entre os dois processos de tratamento. O aumento da turbidez (ou queda da redução) para o Ensaio que aplicou 10.000 ppm se deve a capacidade de precipitação de compostos solúveis pelo peróxido de hidrogênio somado ao fato do H_2O_2 não apresentar propriedades coagulativas (SARTORI et al., 2015).

Entretanto, o efeito da peroxidação no conteúdo de açúcares redutores foi bastante notável. Aumentos na concentração do H_2O_2 na solução reduziu de forma expressiva os açúcares. Ao final dos Ensaios 500, 1000 e 10000 ppm, as concentrações de AR foram 89, 79 e 39% em relação ao inicial (Tabela 16). Todos eles difereriam estatisticamente entre si e em relação aos valores pós-coagulação. A reação de Fenton foi bastante agressiva e não seletiva, portanto houve degradação independente do composto (NEYENS; BAEYENS, 2003). Essa seria uma desvantagem e uma dificuldade da aplicação de processos oxidativos no tratamento do caldo de cana-de-açúcar.

Por fim, a aplicação de H_2O_2 também apresentou diferença significativa em relação a eletrocoagulação para a absorbância (Abs) a 420 nm. Interessante notar que as reduções alcançadas da Abs a 420 nm após a eletrocogulação foram bastante expressivas inclusive comparado com o desempenho dos eletrodos de alumínio conforme demonstrado no capítulo anterior e no artigo publicado na *Food*

Research International por Ogando et al. (2019) (OGANDO, 2015; OGANDO et al., 2019b). Utilizando eletrodos de alumínio, a maior redução de cor Icumsa alcançada foi de 70%, enquanto que no presente Capítulo se alcançou redução de 78%. Após a peroxidação, a Abs 420 nm reduziu 89% para o Ensaio 10.000 ppm e 87% para os Ensaios 500 e 1.000 ppm. Fica evidente que o custo benefício do Ensaio 10.000 ppm não foi positivo, uma vez que, para reduzir mais 8% em Abs 420 nm, foram perdidos 58% da concentração de AR, indicando uma alta taxa de degradação provocada pelo processo cobinado. Por outro lado, a eletrocoagulação do Ensaio 500 ppm reduziu 9% do AR e aumentou a redução de Abs 420 nm em 9%. Essa diferença em custo benefício é que ditará a concentração de peróxido a ser utilizada. Devido a alta descontaminação orgânica da eletrocoagulação, acredita-se que o efeito do peróxido tenha subido tendo consequencias positivas (diminuição da cor) e negativas (não seletividade dos açúcares).

Tabela 16 – **Concentração de açúcares redutores (AR) e taxas de redução de turbidez (%) e cor (%) após o tratamento eletrocoagulativo combinado com a peroxidação. Os Ensaios foram nomeados de acordo com a concentração de peróxido de hidrogênio aplicado. Letras distintas na mesma coluna indicam que houve diferença significativa entre as médias com significância a 5%.**

Ensaio	Etapa	Variação de AR (%)	Redução de Turbidez (%)	Redução de Abs 420 nm (%)
500 ppm	Zero	100 [a]	0 [c]	0 [d]
500 ppm	Eletrocoagulação	97 [a]	95 [a]	78 [c]
500 ppm	Peroxidação	89 [b]	93 [b]	87 [b]
1000 ppm	Zero	100 [a]	0 [c]	0 [d]
1000 ppm	Eletrocoagulação	97 [a]	95 [a]	78 [c]
1000 ppm	Peroxidação	79 [c]	94 [a]	87 [b]
10000 ppm	Zero	100 [a]	0 [c]	0 [d]
10000 ppm	Eletrocoagulação	97 [a]	94 [a]	77 [c]
10000 ppm	Peroxidação	39 [d]	92 [b]	89 [a]

O comportamento mais detalhado da relação absorbância × comprimento de onda foi abordado pelos *Scannings*. Inicialmente foi executada uma análise multivariada (análise de componentes principais, do inglês *Principal Component Analysis - PCA*). A primeira interpretação possível foi de que as amostras se dividiram de acordo com o tratamento. Foi notado que as amostras sem tratamento se concentraram no segundo quadrante da PCA, enquanto que os outros se concentrou entre o 3º e o 4º quadrante. As amostras eletrocoaguladas formaram um cluster no 4º quadrante, enquanto que as peroxidadas se concentraram no 3º

quadrante. Somente as amostras do Tratamento 500 ppm se dividiu entre 3º e 4º quadrante, indicando que não houve diferenças expressivas entre a eletrocogulação e a peroxidação com 500 ppm de H_2O_2, isso porque a quantidade não foi suficiente para aumentar a distância entre as amostras na análise discriminatória.

Além do agrupamento, a análise de PCA permitiu avaliar quais comprimentos de onda foram os mais influentes na variabilidade dos dados. Comparando as três etapas dos três tratamentos, os intervalos de comprimento de onda que mais contribuiram para a variabilidade ficaram entre 281 e 316 nm, e também, entre 411 e 445 nm. Os dois intervalos foram os protagonistas da Dim 1 da PCA, que explicou 98,1% da variabilidade entre as amostras. Na eletrocoagulação com eletrodos de alumínio foi mostrado que o processo altera a concentração de compostos fenólicos (OGANDO et al., 2019a) e pelo que tudo indica o uso de eletrodos de ferro apresentou o mesmo comportamento, uma vez que boa parte dos compostos fenólicos possuem máximo de absorção entre 265 e 335 nm (RODRÍGUEZ-DELGADO et al., 2001). Por exemplo, a vanilina e outros compostos que possuem o grupo carboxil apresentam máxima absorbância a 290 nm. Se esses compostos estiverem ligados a moléculas com C=O existe a maior tendência de apresentar pico de absorção na faixa de 280 e 300 nm, já que o grupo C=O sozinho apresenta pico em 290 nm. Grupos presentes em compostos fenólicos, como os anéis aromáticos tendem a puxar a absorção máxima para próximo da faixa entre 280 e 290 nm. Logo, a presença desses grupos na solução influenciará no valor exato de máxima absorção. A presenca de grupos como –COOH, –OH, and $–OCH_3$ possuem efeito oposto e auxiliam no deslocamento do pico de absorção para longe de 290 nm (AL ARNI et al., 2010). A outra faixa que contribuiu para a variabilidade engloba o comprimento de onda 420 nm. Esse comprimento de onda possui alta participação nas análises de cana-de-açúcar. O caldo possui uma coloração amarelada a qual é representada (pelo menos em partes) pelo 420 nm (CLARKE; GODSHALL, 1988), tanto que a metodologia oficial determinada pelo Icumsa utiliza esse comprimento de onda (Figura 41).

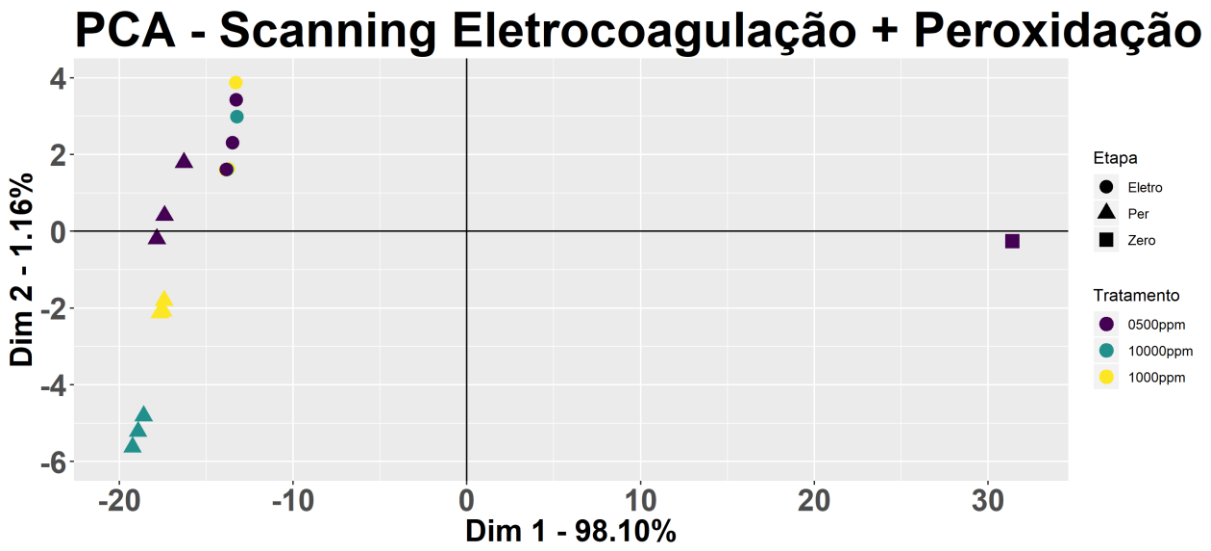


Figura 41 - Análise de componentes principais entre as diferentes combinações entre eletrocoagulação e peroxidação.

Em seguida, foi realizada uma segunda PCA (Figura 42) para avaliar quais comprimentos de onda diferiram entre o tratamento eletrocoagulativo e a peroxidação. Primeiramente, foi notado que as etapas de eletrocogulação se concentraram nos dois primeiros quadrantes, enquanto todas as amostras peroxidadas ficaram nos 2 últimos quadrantes. A principal faixa que descreveu a contribuição da variabilidade ficou entre 435 e 490 nm, que engloba o intervalo de absorção do Fe^{2+} que é de 450 a 650 nm. Além do mais, esse intervalo também indica a complexação e posterior formação de quelatos entre o ferro e compostos fenólicos (ANDJELKOVIĆ et al., 2006).

Dessa forma, foi notado que a peroxidação foi efetiva na redução da Abs a 420 nm, porém também provocou queda significativa na concentração de açúcares. A turbidez não foi influenciada pela peroxidação, de qualquer forma, somente com a eletrocoagulação já houve grande redução de sólidos em suspensão. Por fim, o comportamento do scanning das amostras sem tratamento, eletrocoaguladas e peroxidadas evidenciaram diferença entre si na absorção de luz no comprimento de onda que normalmente é utilizado para determinação de cor do caldo (420 nm) e também na faixa correlacionada com compostos fenólicos (próxima de 290 nm). Por fim, as amostras de material eletrocoagulado e peroxidado se distinguiram em especial na faixa de absorção máxima do ferro, reforçando o papel decisivo do metal na purificação do caldo de cana-de-açúcar.

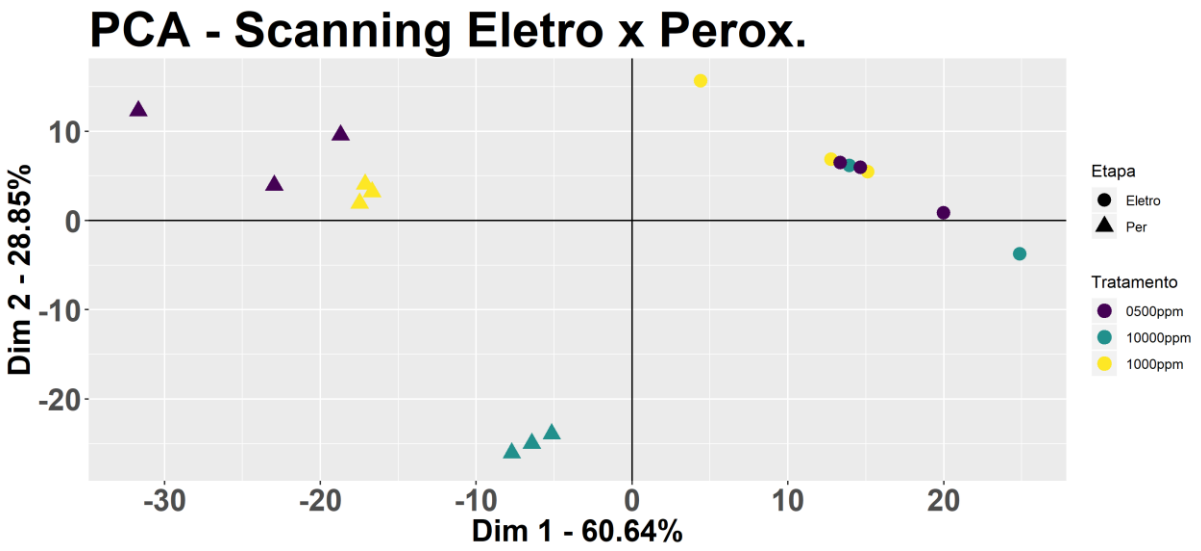


Figura 42 - **Análise de componentes principais entre as diferentes combinações entre eletrocoagulação e peroxidação.**

4.3.5. Peroxi-eletrocoagulação – Ensaios preliminares de viabilidade do reator

De forma geral, a geração de peróxido de hidrogênio foi baixa em todos os ensaios do planejamento fatorial 2^3 (Tabela 17). Somente o ensaio 7 (pH = 3; 75 V e 15 mg L^{-1} de O_2 pré-dissolvido) superou a concentração de 1 mg L^{-1} de H_2O_2. As baixas concentrações de H_2O_2 foram insuficientes para impactar na cor do caldo de cana-de-açúcar. Trabalhando com peroxidação em caldo de cana-de-açúcar, Sartori et al. (2014) notaram que não houve alteração da cor Icumsa ao aplicar 5.000 mg L^{-1} de H_2O_2. Enquanto que no Item 4.3.4. foi apresentado redução extra de 9% da absorbância a 420 nm utilizando 500 mg L^{-1} de H_2O_2.

Maiores tensões e pH mais baixos tiveram a tendência de elevar a geração de H_2O_2. Ao passo que o O_2 dissolvido antes do tratamento não se mostrou muito influente (Figura 43). Todavia, as concentrações de peróxido foram tão baixas que mesmo com sob alta tensão não se mostrou significativa (Figura 44 a). Por outro lado, a tensão foi significativa no aumento da temperatura (Figura 44 b). Ou seja, a aplicação de corrente elétrica na água induziu mais o aumento de temperatura do que a geração de peróxido de hidrogênio. Ademais, as temperaturas atingidas ao longo das reações é preocupante dada a suscetibilidade da sacarose ser degradada através de reações não enzimáticas quando exposta a temperaturas elevadas (próxima de 80º C) por um longo período de tempo (MARTINS; JOGEN; VAN BOEKEL, 2001).

Tabela 17 - **Quantidade de peróxido de hidrogênio gerado (mg L^{-1}) e temperatura (ºC) durante os ensaios do planejamento fatorial 2^3 dos ensaios preliminares de EletroFenton.**

Ensaio	H_2O_2 (mg L^{-1})	Temperatura (°C)
1	0,62	48
2	0,09	48
3	0,89	76
4	0,18	72
5	0,27	59
6	0,09	44
7	1,33	79
8	0,18	66
9	0,18	46
10	0,09	50
11	0,09	59

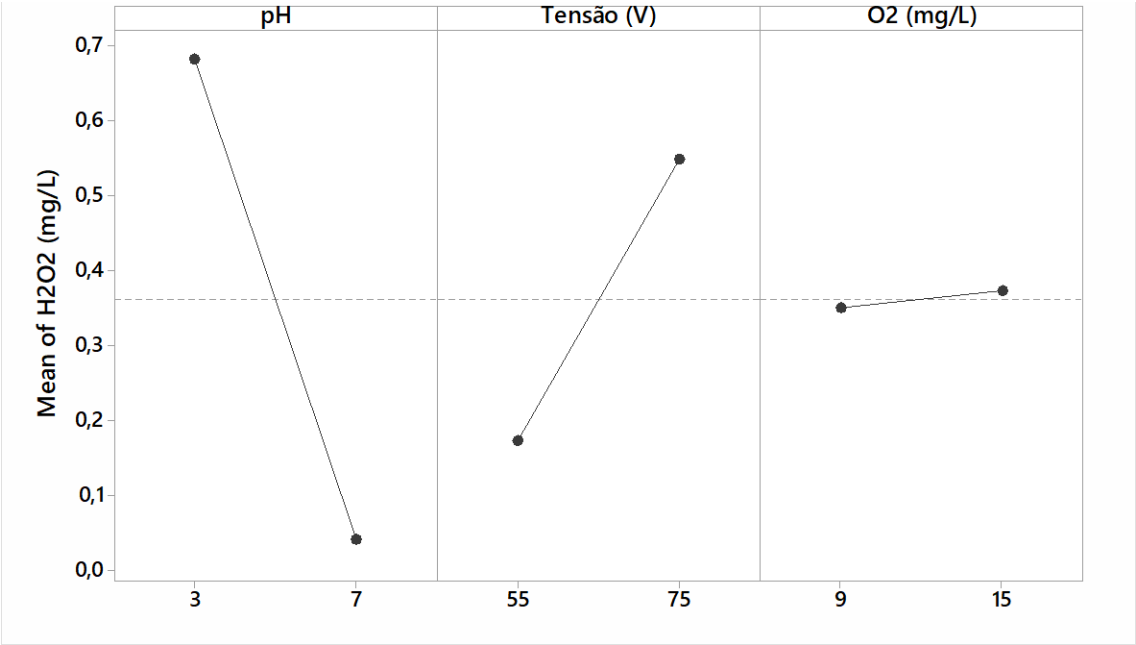
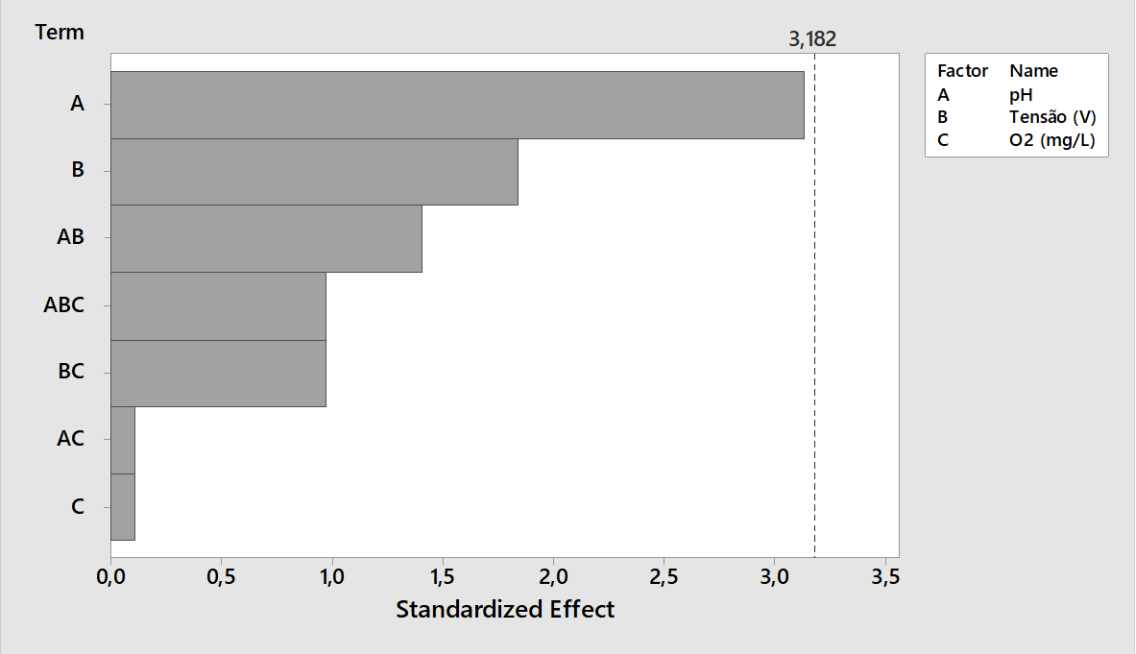


Figura 43 – Efeito médio dos fatores não combinados para geração de H_2O_2. Os valores dos eixo X indicam os pontos máximos e mínimos testados para cada fator (pH, tensão e oxigênio dissolvido), enquanto que o eixo Y são os valores médios da geração de peróxido de hidrogênio.

(a)



(b)

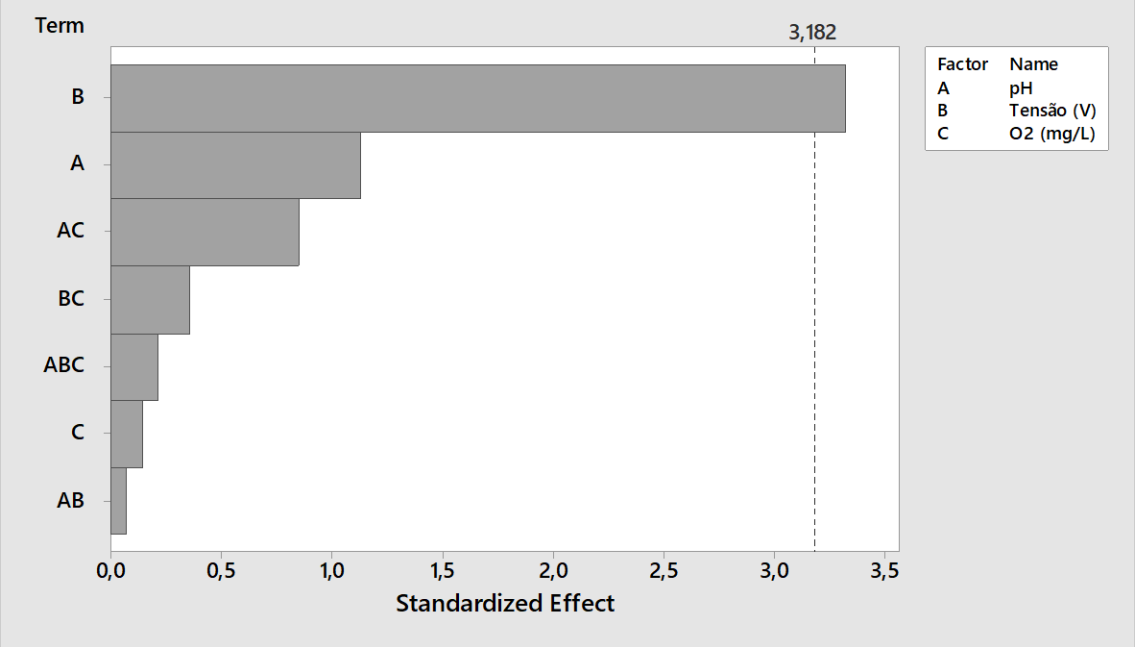


Figura 44 - **Gráfico de Pareto indicando os fatores significativos na geração de peróxido de hidrogênio (a) e no aumento da temperatura (b).**

Baseado nos resultados do experimento fatorial 2^3, outros testes foram realizados visando aumentar a geração de peróxido de hidrogênio. Após a adição de NaCl (1 g L^{-1}) a condutividade da água da torneira a pH 3 subiu de 0,72 mS cm^{-1} para 2,58 mS cm^{-1}. Ao se aplicar uma tensão de 75 V, a temperatura subiu para mais de 60 ºC em menos de 3 min. Trabalhando com a mesma matriz (pH 3; 2,58 mS cm^{-1}) e com uma tensão de 55 V notou-se uma elevação menos rápida da

temperatura, porém após 20 min optou-se por parar o ensaio devido a temperatura estar superior a 80 ºC. O aumento de temperatura não foi acompanhada pela geração de H_2O_2., uma vez que o ensaio que combinou 55 V, pH 3 e 2,58 mS cm^{-1} produziu somente 0,89 mg L^{-1} de peróxido de hidrogênio.

Por fim, foram realizados testes com caldo de cana-de-açúcar, todavia novamente o aumento da temperatura impossibilitou a utilização. Ademais, quase não foi perceptível mudança no aspecto do caldo o efeito da aplicação de tensão.

4.4. Conclusão

A eletrocoagulação com eletrodos de ferro possibilitou diminuir a turbidez do caldo de cana-de-açúcar em 92%, sem que houvesse grandes variações nos teores de açúcares redutores. Nas condições ótimas foi notado um consumo de eletrodos de 1,5 kg de eletrodo por m^3 de material tratado, valores não muito maiores do que encontrado na literatura. As condições otimizadas ainda foram capazes de reduzir a carga microbiana do caldo de cana-de-açúcar, no caso de bactérias houve uma redução de 2,53 x 10^4 UFC mL^{-1} para menos de 10 UFC mL^{-1} enquanto que para fungos foi de de 4,33 x 10^4 UFC mL^{-1} para 6 x 10^1 UFC mL^{-1}. Por outro lado não houve melhoria no processo fermentativo e o desempenho foi semelhante ao caldo sem tratamento.

A combinação da eletrocoagulação com a aplicação externa de peróxido de hidrogênio reduziu em mais de 80% a absorbância a 420 nm, porém não houve melhorias na turbidez e a concentração de AR chegou a 40% do início do processo. O estudo das varreduras das absorbâncias indicaram que a eletrocoagulação e o peróxido atuaram na redução de compostos fenólicos, além da redução no comprimento na faixa dos 420 nm (conjunto de compostos que formam a cor do caldo). Enquanto que a eletrocoagulação se distinguiu da peroxidação no efeito na faixa dos comprimentos de onda que abrangem a complexação do Ferro com compostos fenólicos.

Por fim, não foi possível otimizar a peroxi-eletrocoagulação (geração de peróxido *in situ* associada a eletrocoagulação com ferro) devido a falta de otimização dos eletrodos.

Referências

AL ARNI, S. et al. Study of Aromatic Compounds Derived from Sugarcane Bagasse. Part I: Effect of pH. **Chemical Engineering & Technology**, v. 33, n. 6, p. 895–901, 2010.

ANDJELKOVIĆ, M. et al. Iron-chelation properties of phenolic acids bearing catechol and galloyl groups. **Food Chemistry**, v. 98, n. 1, p. 23–31, 2006.

BACCAN, N. et al. **Quimica analitica quantitativa elementar**. [s.l.] Edgard Blucher, 2001.

BRAZILIAN HEALTH REGULATORY AGENCY (ANVISA). **Resolução-RDC Nº12, de 02 de janeiro de 2001**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/RDC_12_2001.pdf/15ffddf6-3767-4527-bfac-740a0400829b>. Acesso em: 19 fev. 2019.

BRILLAS, E.; CASADO, J. Aniline degradation by Electro-Fenton® and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 47, n. 3, p. 241–248, 2002.

CHERUBIN, R. A. **Efeitos da viabilidade da levedura e da contaminação bacteriana na fermentação alcoólica**. 2003. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” - Universidade de São Paulo, 2003.

CLARKE, M. A.; GODSHALL, M. A. Chemistry and processing of sugarbeet and sugarcane. v. 5, p. 406, 1988.

DANCIS, A. et al. Ferric reductase of *Saccharomyces cerevisiae*: Molecular characterization, role in iron uptake, and transcriptional control by iron. **Biochemistry**, v. 89, p. 3869–3873, 1992.

DAVID, C.; ARIVAZHAGAN, M.; TUVAKARA, F. Decolorization of distillery spent wash effluent by electro oxidation (EC and EF) and Fenton processes: A comparative study. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 121, p. 142–148, 2015.

DAVILA, J. A.; MACHUCA, F.; MARRIANGA, N. Treatment of vinasses by electrocoagulation–electroflotation using the Taguchi method. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 22, p. 7433–7436, 2011.

DELAIRE, C. et al. Escherichia coli Attenuation by Fe Electrocoagulation in Synthetic Bengal Groundwater: Effect of pH and Natural Organic Matter. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 16, p. 9945–9953, 2015.

DELAIRE, C. et al. Bacteria attenuation by iron electrocoagulation governed by interactions between bacterial phosphate groups and Fe(III) precipitates. **Water Research**, v. 103, p. 74–82, 2016.

EGGLESTON, G. et al. Improved control of sucrose losses and clarified juice turbidity with lime saccharate in hot lime clarification of sugarcane juice and other comparisons with milk of lime. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 38, n. 1, p. 311–325, 2014.

GAENSLY, F. et al. Iron enriched Saccharomyces cerevisiae maintains its fermenting power and bakery properties. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, n. 4, p. 980–983, 2011.

GARCIA-SEGURA, S. et al. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 801, p. 267–299, 2017.

HAKIZIMANA, J. N. et al. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. **Desalination**, v. 404, p. 1–21, 2017.

HE, H.; ZHOU, Z. Electro-Fenton process for water and wastewater treatment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 21, p. 2100–2131, 2017.

HOARAU, J. et al. Sugarcane vinasse processing: Toward a status shift from waste to valuable resource. A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 24, p. 11–25, 2018.

HOLT, P. K. et al. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 211, n. 2–3, p. 233–248, 2002.

KATAL, R.; PAHLAVANZADEH, H. Influence of different combinations of aluminum and iron electrode on electrocoagulation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater. **Desalination**, v. 265, n. 1–3, p. 199–205, 2011.

KOBYA, M.; CAN, O. T.; BAYRAMOGLU, M. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 100, n. 1–3, p. 163–178, 2003.

LAKSHMANAN, D.; CLIFFORD, D. A.; SAMANTA, G. Ferrous and ferric ion generation during iron electrocoagulation. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 10, p. 3853–3859, 2009.

LAVINAS, F. C. et al. Estudo da Estabilidade química e microbiológica do suco de caju in natura armazenado em diferentes condições de estocagem. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 4, 2006.

MARTINS, S. I. F. S.; JOGEN, W. M. F. .; VAN BOEKEL, M. A. J. S. A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. **Trends in Food Science Technology**, v. 11, p. 364–373, 2001.

MOUSSA, D. T. et al. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 186, p. 24–41, 2017.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1–3, p. 33–50, 2003.

NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. **Desalination**, v. 299, p. 1–15, 2012.

NOBRE, T. D. P. **Viabilidade celular de Saccharomyces cerevisiae cultivada em associação com bactérias contaminantes da fermentação alcoólica**. 2005. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" - Universidade de São Paulo, 2005.

NORDIN, N. et al. Elucidating the effects of different photoanode materials on electricity generation and dye degradation in a sustainable hybrid system of photocatalytic fuel cell and peroxi-coagulation process. **Chemosphere**, v. 214, p. 614–622, 2019.

OGANDO, F. I. B. **Estudo da Degradação térmica de Sacarose e da Contaminação Microbiológica no processo de Fabricação de Açúcar**. 2015. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" - Universidade de São Paulo, 2015.

OGANDO, F. I. B. et al. Removal of phenolic, turbidity and color in sugarcane juice by electrocoagulation as a sulfur-free process. **Food Research International**, v. 122, p. 643-652, 2019.

POEL, P. W. van der (Pieter W.; SCHIWECK, H. (Hubert); SCHWARTZ, T. K. **Sugar technology : beet and cane sugar manufacture**. [s.l.] Verlag Dr Albert Bartens KG, 1998.

RAGUZZI, F.; LESUISSE, E.; CRICHTON, R. R. Iron storage in *Saccharomyces cerevisiae*. **FEBS Letters**, v. 231, n. 1, p. 253–258, 1988.

REIN, P. **Cane sugar engineering**. [s.l.] Bartens, 2007.

RODRÍGUEZ-DELGADO, M. A. et al. Separation of phenolic compounds by high-performance liquid chromatography with absorbance and fluorimetric detection. **Journal of Chromatography A**, v. 912, n. 2, p. 249–257, 2001.

SARTORI, J. A. de S. et al. 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**, v. 39, n. 6, p. 1826–1831, 2015.

SCHILKE, B. et al. Evidence for a conserved system for iron metabolism in the mitochondria of *Saccharomyces cerevisiae*. **Cell Biology**, v. 96, p. 10206–10211, 1999.

STEHLIK-TOMAS, V. et al. Uptake of iron by yeast cells and its impact on biomass production. **Acta Alimentaria**, v. 32, n. 3, p. 279–287, 2003.

TAK, B. YUL et al. Optimization of color and COD removal from livestock wastewater by electrocoagulation process: Application of Box-Behnken design (BBD). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p. 307–315, 2015.

YAVUZ, Y.; ÖGÜTVEREN, B. Treatment of industrial estate wastewater by the application of electrocoagulation process using iron electrodes. **Journal of Environmental Management**, v. 207, p. 151–158, 2018.

5. CONCLUSÕES

Independente do eletrodo testado, alumínio ou ferro, a eletrocoagulação foi eficiente na purificação do caldo de cana-de-çaúcar.

A eletrocoagulação com eletrodos de alumínio atingiu altos valores de remoção de turbidez e cor Icumsa. Ensaios com maiores tensões (75 V) diminuiram a turbidez em até 99,9% e a cor Icumsa em 70,4%. Todavia, utilizando o planejamento fatorial fracionado foi possível observar que altas tensões foram também responsáveis por degradação de sacarose e aumento de açúcares redutores. A remoção de cor Icumsa teve alta correlação com as concentrações de compostos fenólicos (coeficiente de Pearson acima de 0,8). Por fim, os eletrodos de alumínio apresentaram um residual do metal no caldo clarificado (57,2 mg kg^{-1}),, porém baixa proporção (1,9%) em relação as outras duas fases, o que garante o seu potencial de uso.

A eletrocoagulação com eletrodos de ferro em condições experimentais ótimas (pH 4,9, corrente de 0,773 A por 29 min) apresentaram capacidade de redução de 92% da turbidez, sem alteração significativa de AR. Em condições ótimas, o uso de eletrodos de ferro apresentaram capacidade de descontaminação de bactérias (2,53 x 10^4 UFC mL^{-1} para menos de 10 UFC mL^{-1}) e fungos (4,33 x 10^4 UFC mL^{-1} para 6 x 10^1 UFC mL^{-1}), além de não influenciar negativamente a fermentação. A associação do processo com a peroxidação aumentou a capacidade de redução de cor (redução entre 87 e 89% da absorbância à 420 nm) porém apresentou forte redução de açúcares de acordo com as concentraçõs de H_2O_2 (entre 11 e 61% de redução).