

ADRIANA CRISTINA GONÇALVES RICCI

CLARIFICAÇÃO DE CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR POR MEIO DE OZONIZAÇÃO E
PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO ELETROQUÍMICO

São Paulo

2020

ADRIANA CRISTINA GONÇALVES RICCI

CLARIFICAÇÃO DE CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR POR MEIO DE OZONIZAÇÃO E
PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO ELETROQUÍMICO

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração:

Engenharia Química

Orientador:

Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira

São Paulo

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 17 de Julho de 2020

Assinatura do autor: _____



Assinatura do orientador: _____



Catálogo-na-publicação

Ricci, Adriana Cristina Gonçalves

Clarificação de caldo de cana-de-açúcar por meio de ozonização e processo oxidativo avançado eletroquímico / A. C. G. Ricci -- versão corr. -- São Paulo, 2020.

145 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Processos oxidativos avançados 2.Ozônio 3.Caldo de cana-de-açúcar
4.Processos oxidativos avançados eletroquímicos 5.Cor ICUMSA
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Ao meu marido e aos meus pais por todo amor e carinho

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço ao plano superior divino.

Agradeço a minha família, ao meu marido e aos meus pais, por todo apoio, dedicação e companheirismo durante esse processo.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira pelo apoio desde o início, pela inclusão ao grupo, pela orientação e paciência. As críticas construtivas foram muito valiosas e de extrema importância para meu crescimento profissional.

Agradeço aos colegas do Grupo AdOx pelos ensinamentos. Agradeço especialmente a Patrícia por seu apoio, a Arlen pelos ensinamentos em HPLC.

À Prof. Dra, Idalina Viera Aoki, por ter iniciado meu doutorado e pelas orientações.

Agradeço ao Prof. Dr. Luís Augusto Martins Ruotolo pelo acolhimento no seu laboratório na UFSCAR, por todo apoio recebido para ajudar nos estudos eletroquímicos. Pela equipe disponível que me ajudou nas rotinas de laboratório.

Agradeço ao pessoal administrativo Elisete, Graça, Alexandre e Priscila pelo suporte burocrático.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro durante o doutorado

No trabalho não somente surpreenderás
o caminho do aprimoramento próprio,
mas igualmente a ginástica do espírito conferindo-te sustentação e segurança.

(Emmanuel)

Gonçalves-Ricci, Adriana Cristina. **Clarificação de caldo de cana-de-açúcar por meio de ozonização e processo oxidativo avançado eletroquímico**. 2020. 145p. Tese – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

RESUMO

Identificada com a abertura de novas fronteiras agrícolas e empregos, a indústria canavieira tornou-se um dos mais importantes setores econômicos no Brasil, gerando, além do etanol, um produto largamente consumido no país, o açúcar. A maior parte da produção de açúcar branco é baseada na clarificação do caldo de cana-de-açúcar através da sulfitação empregando dióxido de enxofre, que pode resultar na presença de resíduos sulfurados no produto final. Nesse sentido, o presente trabalho visa contribuir com processos alternativos de clarificação do caldo de cana-de-açúcar, qual seja o processo oxidativo avançado (POA) baseado na ozonização e o processo oxidativo avançado eletroquímico (POAE) empregando ânodo DSA® e cátodo de grafite. No caso da ozonização foram avaliados os efeitos do pH, temperatura e concentração de ozônio no gás alimentado ao reator; para o processo eletroquímico, avaliaram-se os efeitos da voltagem aplicada e da temperatura. As variáveis-resposta foram: redução da cor ICUMSA, remoção de compostos fenólicos, teor de sacarose remanescente e consumo energético. No primeiro estudo de ozonização, empregando 20 mg L⁻¹ de ozônio e vazão de gás de 0,6 L min⁻¹, verificou-se que as maiores remoções de cor ICUMSA ao final de 120 minutos de tratamento variaram entre 73,5% e 84,1%, para pH inicial 7 e temperaturas de 60 e 40 °C, respectivamente. Nesse caso, a maior remoção de compostos fenólicos foi de 80%. No entanto, verificou-se degradação da sacarose para pH 8 e 9. No segundo estudo de ozonização, conduzido à vazão de gás de 0,9 L min⁻¹, as maiores remoções de cor ICUMSA ao final de 60 minutos foram iguais a 75% (55 °C; 22,9 mg O₃ L⁻¹), 71,4% (33,7 °C; 14,5 mg O₃ L⁻¹) e 57,6% (55 °C; 14,5 mg O₃ L⁻¹), para as quais o consumo energético foi de 532, 442 e 642 kWh m⁻³ ordem⁻¹, respectivamente. No caso dos compostos fenólicos totais, as maiores remoções obtidas foram de 71,1% (33,7 °C; 14,5 mg O₃ L⁻¹) e 61,1% (76,2 °C; 14,5 mg O₃ L⁻¹). Não houve perdas de sacarose. Finalmente, nos experimentos eletroquímicos, a maior remoção de cor ICUMSA ao final de 50 minutos foi em torno de 35%, para 33,8 °C e 18 V ou 40 °C e 28 V; o consumo energético correspondente foi de 199 e 587 kWh m⁻³ ordem⁻¹, respectivamente. Também não foram observadas perdas de sacarose ao final da clarificação. Considerando os melhores desempenhos obtidos em cada caso, foi possível concluir que os processos não apresentaram diferenças significativas quanto ao consumo energético. Por outro lado, considerando remoções de cor iguais (35%), o processo eletroquímico apresentou consumo energético menor.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados. Ozônio. Caldo de cana-de-açúcar. Processos oxidativos avançados eletroquímicos. Cor ICUMSA.

Gonçalves-Ricci, Adriana Cristina. **Clarification of sugarcane juice through ozonation and an advanced electrochemical oxidative process**. 2020. 145p. Tese – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

ABSTRACT

The sugarcane industry has become one of the most important economic sectors in Brazil, generating, in addition to ethanol, a product widely consumed in the country, sugar. Most of the white sugar production is based on the clarification of sugarcane juice through sulfitation using sulfur dioxide, which can result in the presence of sulfur residues in the final product. In this context, the present work aims to contribute with alternative sugarcane juice clarification processes, namely the advanced oxidative process (AOP) based on ozonation, and the advanced electrochemical oxidative process (AEOP) using the DSA[®] anode and graphite cathode. For ozonation, the effects of pH, temperature and ozone concentration in the gas fed to the reactor were evaluated; for the electrochemical process, the effects of applied potential and temperature were investigated. The response variables were the reduction in the ICUMSA color, removal of phenolic compounds, remaining sucrose content and energy consumption. In the first ozonation study, carried out with 20 mg L⁻¹ of ozone and a gas flow of 0.6 L min⁻¹, it was found that the largest ICUMSA color removals after 120 minutes of treatment varied between 73.5% and 84.1%, for initial pH 7 and temperatures of 60 and 40 °C, respectively. In this case, the highest removal of phenolic compounds achieved was 80%. However, sucrose degradation was observed at pH 8 and 9. In the second ozonation study, using a gas flow rate of 0.9 L min⁻¹, the largest ICUMSA color removals after 60 minutes were 75% (55 °C; 22.9 mg O₃ L⁻¹), 71.4% (33.7 °C; 14.5 mg O₃ L⁻¹) and 57.6% (55 °C; 14.5 mg O₃ L⁻¹), for which the energy consumption was 532, 442 and 642 kWh m⁻³ order⁻¹, respectively. In the case of total phenolic compounds, the largest removals obtained were 71.1% (33.7 °C; 14.5 mg O₃ L⁻¹) and 61.1% (76.2 °C; 14.5 mg O₃ L⁻¹). There were no sucrose losses. Finally, the largest removal of ICUMSA color achieved in the electrochemical experiments, at the end of 50 minutes was around 35%, for 33.8 °C and 18 V or 40 °C and 28 V; the corresponding energy consumption was 199 and 587 kWh m⁻³ order⁻¹, respectively. No sucrose losses were observed following clarification. Considering the best performances obtained in each case, it was possible to conclude that both processes did not present significant differences regarding energy consumption. On the other hand, considering equal color removals (35%), the electrochemical process showed lower energy consumption.

Keywords: Advanced oxidative processes. Ozone. Sugarcane juice. Advanced electrochemical oxidative processes. ICUMSA color.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição típica do caldo de cana-de-açúcar	24
Tabela 2 - Diferentes eletrodos com respectivo voltagem de oxidação e seu componente ativo. Fonte: Comninellis (2008); Panizza (2006).	49
Tabela 3 - Parâmetros operacionais do ozonizador	56
Tabela 4 - Caracterização físico-química do caldo de cana-de-açúcar 1	57
Tabela 5 - Condições do planejamento experimental para estudo da ozonização do caldo de cana-de-açúcar (caldo 1).....	58
Tabela 6 - Caracterização físico-química do caldo de cana-de-açúcar 2	59
Tabela 7 - Condições do planejamento experimental para estudo da ozonização do caldo de cana-de-açúcar (caldo 2)	59
Tabela 8 - Parâmetros operacionais eletroquímicos	62
Tabela 9 - Condições do planejamento experimental para estudo da degradação eletroquímica do caldo de cana-de-açúcar 2.....	63
Tabela 10 - Valores reais e codificados das variáveis independentes (temperatura e pH) e valores das respostas (remoção porcentual de cor ICUMSA e concentração de sacarose, ambas ao final de 120 min), para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 1	75
Tabela 11 - ANOVA da regressão para a resposta remoção porcentual de cor ICUMSA ao final de 120 minutos de tratamento (Y_1). As variáveis codificadas X_1 e X_2 correspondem à temperatura e pH, respectivamente	76
Tabela 12 - ANOVA da regressão para a resposta concentração de sacarose ao final de 120 minutos de tratamento (Y_2). As variáveis codificadas X_1 e X_2 correspondem à temperatura e pH, respectivamente	78
Tabela 13 - Valores reais e codificados das variáveis independentes (temperatura e concentração de ozônio no gás à entrada do reator) e valores das respostas (remoções percentuais de cor ICUMSA e de compostos fenólicos, ambas ao final de 60 min) para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 2	95
Tabela 14 - ANOVA da regressão para a resposta remoção porcentual de compostos fenólicos ao final de 120 minutos de tratamento (Y_1). As variáveis codificadas X_1 e X_2 correspondem à temperatura e à concentração de ozônio no gás à entrada do reator, respectivamente.....	96
Tabela 15 - ANOVA da regressão para a resposta remoção porcentual de cor ICUMSA ao final de 60 minutos de tratamento (Y_2). As variáveis codificadas X_1 e X_2 correspondem à temperatura e à concentração de ozônio no gás à entrada do reator, respectivamente.....	100

Tabela 16 - Valores reais e codificados das variáveis independentes (temperatura e voltagem aplicada) e valores das respostas (remoção porcentual de cor ao final de 50 min e taxa específica de remoção de cor, k) para os experimentos eletroquímicos com o caldo de cana-de-açúcar 2..... 115

Tabela 17 - ANOVA da regressão para a resposta remoção porcentual de cor ICUMSA ao final de 50 minutos de tratamento (Y_1). As variáveis codificadas X_1 e X_2 correspondem à temperatura e a voltagem aplicada, respectivamente 116

Tabela 18 - ANOVA da regressão para a taxa específica de remoção de cor ICUMSA (Y_2). As variáveis codificadas X_1 e X_2 correspondem à temperatura e a voltagem aplicada, respectivamente... 120

Tabela 19 - Cor ICUMSA inicial, final e resultados de consumo energético por unidade de volume por ordem de grandeza de cor ICUMSA removida, para os experimentos de clarificação do caldo de cana-de-açúcar 2 por meio de processo eletroquímico..... 127

Tabela 20 - Cor ICUMSA inicial, final e resultados de consumo energético por unidade de volume por ordem de grandeza de cor ICUMSA removida, para os experimentos de clarificação do caldo de cana-de-açúcar 2 por meio do processo de ozonização..... 127

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas dos flavonoides encontradas no caldo de cana-de-açúcar. Fonte: Nguyen (2013)	26
Figura 2 - Alguns compostos fenólicos encontrados no caldo de cana-de-açúcar. Fonte: Nguyen (2013).....	27
Figura 3 - Compostos polifenólicos encontrado no caldo de cana-de-açúcar. Fonte: Nguyen (2013)	28
Figura 4 - Fluxograma simplificado do processo de fabricação do açúcar	31
Figura 5 - Estruturas de ressonância da molécula do ozônio. Fonte: Ullman (1991)	36
Figura 6 - Rotas reacionais de oxidação durante a ozonização. Fonte: adaptado de Ullman (2000)	37
Figura 7 - Reações com ozônio por via molecular direta. Fonte: Adaptado de Davis (1998)	38
Figura 8 - Reação de cicloadição com o ozônio. Fonte: Beltrán (2004)	39
Figura 9 - Reações envolvidas na oxidação de ácido gálico por ozônio. Fonte: Sartori <i>et al</i> (2017)	41
Figura 10 - Ataque eletrolítico a sistemas aromáticos. Fonte: Silva (2006)	42
Figura 11 - Representação esquemática dos possíveis processos oxidativos avançados eletroquímicos. Fonte: Adaptado de Ghanbari (2016)	50
Figura 12 - Fluxograma simplificado do aparato experimental. (A) (válvula 2 fechada); (B) válvula 2 aberta.....	56
Figura 13 - Experimentos do planejamento composto central com $\alpha = \sqrt{2}$	58
Figura 14 - Experimentos do planejamento composto central com $\alpha = \sqrt{2}$	60
Figura 15 - Esquema simplificado do equipamento empregado nos experimentos eletroquímicos	61
Figura 16 - Aparato experimental empregado nos experimentos eletroquímicos	61
Figura 17 - Vista explodida da célula eletroquímica com os encaixes para os eletrodos.....	62
Figura 18 - Experimentos do planejamento composto central com $\alpha = \sqrt{2}$	63

Figura 19 - Remoção porcentual de cor ICUMSA para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 1. A) Exps. 1 e 3. B) Exps. 2 e 4. C) Exps. 5, 6 e ponto central. Para o ponto central, tem-se remoção de $(53,9 \pm 6,5)\%$. Condições: vazão de gás, $0,6 \text{ L min}^{-1}$; concentração de O_3 no gás alimentado ao reator, 20 mg L^{-1} . Cor ICUMSA inicial de $(40280 \pm 7929) \text{ UI}$67

Figura 20 - Remoção porcentual de cor ICUMSA para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 1. A) Exps. 1 e 2. B) Exps. 3 e 4. C) Exps. 7, 8 e ponto central. Para o ponto central, tem-se remoção de $(52,8 \pm 0,5)\%$. Condições: vazão de gás, $0,6 \text{ L min}^{-1}$; concentração de O_3 no gás alimentado ao reator, 20 mg L^{-1} . Cor ICUMSA inicial de $(40280 \pm 7929) \text{ UI}$68

Figura 21 - Remoção porcentual de compostos fenólicos para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 1. A) Exps. 1 e 3. B) Exps. 2 e 4. C) Exps. 5, 6 e ponto central. Para o ponto central, tem-se remoção de $(65,5 \pm 5,8)\%$. Condições: vazão de gás, $0,6 \text{ L min}^{-1}$; concentração de O_3 no gás alimentado ao reator, 20 mg L^{-1} . Concentração inicial de compostos fenólicos de $(510,3 \pm 59,1) \text{ mg GAL L}^{-1}$70

Figura 22 - Remoção porcentual de compostos fenólicos para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 1. A) Exps. 1 e 2. B) Exps. 3 e 4. C) Exps. 7, 8 e ponto central. Para o ponto central, tem-se remoção de $(65,5 \pm 5,8)\%$. Condições: vazão de gás, $0,6 \text{ L min}^{-1}$; concentração de O_3 no gás alimentado ao reator, 20 mg L^{-1} . Concentração inicial de compostos fenólicos de $(510,3 \pm 59,1) \text{ mg GAL L}^{-1}$72

Figura 23 - Evolução da concentração de sacarose para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 1. A) Exps. 1 e 3. B) Exps. 2 e 4. C) Exps. 5, 6 e ponto central. Concentração final de sacarose para o ponto central de $(88,0 \pm 2,0) \text{ g L}^{-1}$. Condições: vazão de gás, $0,6 \text{ L min}^{-1}$; concentração de O_3 no gás alimentado ao reator, 20 mg L^{-1} . Concentração inicial de sacarose de $(160,0 \pm 0,5) \text{ gL}^{-1}$73

Figura 24 - Evolução da concentração de sacarose para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 1. A) Exps. 1 e 2. B) Exps. 3 e 4. C) Exps. 7, 8 e ponto central. Concentração final de sacarose para o ponto central de $(88,0 \pm 2,0) \text{ g L}^{-1}$. Condições: vazão de gás, $0,6 \text{ L min}^{-1}$; concentração de O_3 no gás alimentado ao reator, 20 mg L^{-1} . Concentração inicial de sacarose de $(160,0 \pm 0,5) \text{ gL}^{-1}$74

Figura 25 - Diagrama de Pareto para a remoção porcentual de cor ICUMSA ao final de 120 minutos77

Figura 26 - Superfície de resposta para a remoção porcentual de cor ICUMSA ao final de 120 minutos78

Figura 27 - Gráfico de contorno para a remoção porcentual de cor ICUMSA ao final de 120 minutos79

Figura 28 - Diagrama de Pareto para a concentração de sacarose ao final de 120 minutos.....81

Figura 29 - Superfície de resposta para a concentração de sacarose ao final de 120 minutos	82
Figura 30 - Gráfico de contorno para a concentração de sacarose ao final de 120 minutos	83
Figura 31 - Remoção porcentual de cor ICUMSA para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 2 A) Exps. 1 e 3. B) Exps. 2 e 4. C) Exps. 5, 6 e ponto central. Para o ponto central, tem-se remoção de $(57,6 \pm 1,5)\%$. Condições: vazão de gás, $0,9 \text{ L min}^{-1}$; pH 5,5. Cor ICUMSA inicial de $(34222 \pm 2048) \text{ UI}$	85
Figura 32 - Remoção porcentual de cor ICUMSA para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 2 A) Exps. 1 e 2. B) Exps. 3 e 4. C) Exps. 7, 8 e ponto central. Para o ponto central, tem-se remoção de $(57,6 \pm 1,5)\%$. Condições: vazão de gás, $0,9 \text{ L min}^{-1}$; pH 5,5. Cor ICUMSA inicial de $(34222 \pm 2048) \text{ UI}$	87
Figura 33 - Remoção porcentual de compostos fenólicos para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 2 A) Exps. 1 e 3. B) Exps. 2 e 4. C) Exps. 5, 6 e ponto central. Para o ponto central, tem-se remoção de $(50,5 \pm 0,6)\%$. Condições: vazão de gás, $0,9 \text{ L min}^{-1}$; pH 5,5. Concentração inicial de compostos fenólicos de $(595,6 \pm 88,4) \text{ mg GAL L}^{-1}$	89
Figura 34 - Remoção porcentual de compostos fenólicos para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 2 A) Exps. 1 e 2. B) Exps. 3 e 4. C) Exps. 7, 8 e ponto central. Para o ponto central, tem-se remoção de $(50,5 \pm 0,6)\%$. Condições: vazão de gás, $0,9 \text{ L min}^{-1}$; pH 5,5. Concentração inicial de compostos fenólicos de $(595,6 \pm 88,4) \text{ mg GAL L}^{-1}$	91
Figura 35 - Evolução da concentração de sacarose para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 2 A) Exps. 1 e 3. B) Exps. 2 e 4. C) Exps. 5, 6 e ponto central. Para o ponto central, tem-se: concentração inicial de sacarose de $(180,1 \pm 0,1) \text{ g L}^{-1}$ e concentração final de $(179,0 \pm 2,1) \text{ g L}^{-1}$. Condições: vazão de gás, $0,9 \text{ L min}^{-1}$; pH 5,5. Concentração inicial de sacarose de $(180,1 \pm 0,2) \text{ g L}^{-1}$	93
Figura 36 - Evolução da concentração de sacarose para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 2. A) Exps. 1 e 2. B) Exps. 3 e 4. C) Exps. 7, 8 e ponto central. Para o ponto central, tem-se: concentração inicial de sacarose de $(180,1 \pm 0,1) \text{ g L}^{-1}$ e concentração final de $(179,0 \pm 2,1) \text{ g L}^{-1}$. Condições: vazão de gás, $0,9 \text{ L min}^{-1}$; pH 5,5. Concentração inicial de sacarose de $(180,1 \pm 0,2) \text{ g L}^{-1}$	94
Figura 37 - Diagrama de Pareto para a remoção porcentual de compostos fenólicos ao final de 60 minutos	97
Figura 38 - Superfície de resposta para a remoção porcentual de compostos fenólicos ao final de 60 minutos	98
Figura 39 - Gráfico de contorno para a remoção porcentual de compostos fenólicos ao final de 60 minutos	99
Figura 40 - Diagrama de Pareto para a remoção porcentual de cor ICUMSA ao final de 60 minutos	101

Figura 41 - Superfície de resposta para a remoção porcentual de cor ICUMSA ao final de 60 minutos	102
Figura 42 - Gráfico de contorno para a remoção porcentual de cor ICUMSA ao final de 60 minutos	103
Figura 43 - Medidas de viscosidade para o caldo de cana-de-açúcar ozonizado ao longo do tempo de tratamento para os Exp. 8, 5 e 4.....	104
Figura 44 - Medidas de tensão superficial viscosidade para a água e para o caldo de cana-de-açúcar ozonizado nas condições do Exp. 5 (33,7°; 14,5 mg L ⁻¹ de O ₃) realizado com o caldo 2	105
Figura 45 - Dose de ozônio consumida em relação à remoção porcentual de cor ICUMSA para cada condição experimental. Experimento de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 2	106
Figura 46 - Remoção porcentual de cor ICUMSA para os experimentos eletroquímicos empregando o caldo de cana-de-açúcar 2. A) Exps. 1 e 3. B) Exps. 2 e 4. C) Exps. 5, 6 e central. Para o ponto central, tem-se remoção de (31,5 ± 0,5)%. Cor ICUMSA inicial de (39259 ± 2222) UI.....	108
Figura 47 - Remoção porcentual de cor ICUMSA para os experimentos eletroquímicos empregando o caldo de cana-de-açúcar 2. A) Exps. 1 e 2. B) Exps. 3 e 4. C) Exps. 7, 8 e central. Para o ponto central, tem-se remoção de (31,5 ± 0,5)%. Cor ICUMSA inicial de (39259 ± 2222) UI.....	109
Figura 48 - Evolução da concentração de compostos fenólicos para os experimentos eletroquímicos empregando o caldo de cana-de-açúcar 2. A) Exps. 1 e 3. B) Exps. 2 e 4. C) Exps. 5, 6 e ponto central. Para o ponto central tem-se: concentração inicial de compostos fenólicos de (602 ± 16,6) mg GAL L ⁻¹ ; concentração final de (695,2 ± 61,8) mg GAL L ⁻¹ . Concentração inicial de compostos fenólicos de (610,3 ± 47,1) mg GAL L ⁻¹	111
Figura 49 - Evolução da concentração de compostos fenólicos para os experimentos eletroquímicos empregando o caldo de cana-de-açúcar 2. A) Exps. 1 e 2. B) Exps. 3 e 4. C) Exps. 7, 8 e ponto central. Para o ponto central tem-se: concentração inicial de compostos fenólicos de (602 ± 16,6) mg GAL L ⁻¹ ; concentração final de (695,2 ± 61,8) mg GAL L ⁻¹ . Concentração inicial de compostos fenólicos de (610,3 ± 47,1) mg GAL L ⁻¹	112
Figura 50 - Evolução da concentração de sacarose para os experimentos eletroquímicos empregando o caldo de cana-de-açúcar 2. A) Exps. 1 e 3. B) Exps. 2 e 4. C) Exps. 7, 8 e ponto central. Para o ponto central, tem-se: concentração inicial de sacarose de (180 ± 0,02) g L ⁻¹ e concentração final de (178,5 ± 2,3) g L ⁻¹ . Concentração inicial de concentração de sacarose de (180 ± 0,1) g L ⁻¹	113
Figura 51 - Evolução da concentração de sacarose para os experimentos eletroquímicos empregando o caldo de cana-de-açúcar 2. A) Exps. 1 e 3. B) Exps. 2 e 4. C) Exps. 7, 8 e ponto central. Para o ponto central, tem-se: concentração inicial de sacarose de (180 ± 0,02) g L ⁻¹ e concentração final de (178,5 ± 2,3) g L ⁻¹ . Concentração inicial de concentração de sacarose de (180 ± 0,1) g L ⁻¹	114

Figura 52 - Diagrama de Pareto para a remoção porcentual de cor ao final de 50 minutos	117
Figura 53 - Superfície de resposta para remoção porcentual de cor ICUMSA ao final de 50 minutos	118
Figura 54 - Gráfico de contorno para a remoção porcentual de cor ICUMSA ao final de 50 minutos	119
Figura 55 - Diagrama de Pareto para a taxa específica de remoção de cor ICUMSA	121
Figura 56 - Superfície de resposta para taxa específica de remoção de cor ICUMSA (k, min^{-1})	122
Figura 57 - Gráfico de contorno para a taxa específica de remoção de cor ICUMSA (k, min^{-1})	122
Figura 58 - Medidas de viscosidade para o caldo de cana-de-açúcar tratado eletroquimicamente para os Exp. 4, 9 e ponto ótimo (29 °C, 24 V) para a remoção porcentual de cor	123
Figura 59 - Medidas de tensão superficial viscosidade para a água e para o caldo de cana-de-açúcar tratado eletroquimicamente nas condições do Exp. 4	124
Figura 60 - Densidade de corrente em relação à remoção porcentual de cor ICUMSA para cada condição experimental.....	125

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

POA - Processo oxidativo avançado

POAE - Processo oxidativo avançado eletroquímico

BDD - Eletrodo de diamante dopado com boro (*boron dopped diamond*)

DSA - Eletrodo dimensionalmente estável (*dimensionally stable anode*)

EPH - Eletrodo padrão de hidrogênio

NTU - Unidade nefelométrica de turbidez (*nephelometric turbidity unit*)

Brix - Escala numérica que mede a quantidade de sólidos solúveis (entenda-se basicamente como açúcar ou sacarose)

ICUMSA - International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis

LISTA DE SÍMBOLOS

A - Absorbância

B - Caminho óptico

C_{O_3} - Concentração molar de ozônio

ϵ - Coeficiente de absorção molar

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	22
2.1 OBJETIVO GERAL.....	22
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1 CENÁRIO NACIONAL DA CANA-DE-AÇÚCAR E PRODUÇÃO DO AÇÚCAR..	23
3.2 COMPOSIÇÃO E CARACTERÍSTICAS DA CANA-DE-AÇÚCAR E DO CALDO	23
3.3 COMPOSTOS FORMADORES DE COR	25
3.3.1 Clorofilas e carotenoides	25
3.3.2 Flavonoides	25
3.3.3 Compostos fenólicos	26
3.3.4 Compostos polifenólicos	27
3.3.5 Compostos nitrogenados	28
3.4 COMPOSTOS FORMADORES DE COR PRODUZIDOS DURANTE O PROCESSAMENTO DO AÇÚCAR	29
3.4.1 Melaninas	29
3.4.2 Melanoidinas	29
3.4.3 Compostos aromáticos	29
3.4.4 Caramelos	29
3.4.5 Escurecimento enzimático e não enzimático	30
3.5. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO AÇÚCAR	30
3.6 CLARIFICAÇÃO DO CALDO	32
3.6.1 Sulfitação	33
3.6.2 Caleagem	33
3.6.3 Fosfatação	34
3.7 MÉTODOS ALTERNATIVOS PARA CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA- DE-AÇÚCAR.....	35
3.7.1 Carbonatação	35
3.7.2 Separação por membranas	35
3.7.3 Processos oxidativos avançados (POA)	36
3.8 OZÔNIO E REAÇÕES ENVOLVIDAS NA OZONIZAÇÃO	36

3.8.1 Propriedades físicas do ozônio	36
3.8.2 Mecanismos de reações com o ozônio	37
3.8.2.1 Oxidação direta.....	37
3.8.2.1.1 Cicloadição	39
3.8.2.1.2 Reações de substituição eletrofílica.....	41
3.8.2.3 Oxidação indireta.....	42
3.8.3 Transferência de massa em processos de ozonização	44
3.8.4 Aplicação do ozônio no processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar e de sucos	45
3.9 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS ELETROQUÍMICOS	47
3.9.1 Eletrodos	48
3.9.2 Eletroxidação	49
3.9.2.1 Oxidação anódica com eletrólise direta e eletrogeração de radicais hidroxila.....	50
3.9.2.2 Oxidante eletrogerado: geração de H ₂ O ₂ e processo eletro-Fenton	52
3.9.3 Clarificação de caldo de cana-de-açúcar por processos eletroquímicos	54
4. MATERIAIS E MÉTODOS	54
4.1 REAGENTES	54
4.2 MÉTODOS	55
4.2.1 Experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar	55
4.2.1.1 Planejamento experimental para os ensaios de ozonização.....	57
4.2.2. Experimentos eletroquímicos	60
4.2.2.1 Planejamento experimental	62
4.3 MÉTODOS ANALÍTICOS	63
4.3.1 Concentração de ozônio no gás	63
4.3.2 Concentração de compostos fenólicos	64
4.3.3 Cromatografia líquida de alta eficiência para análise da sacarose	64
4.3.4 Cor ICUMSA (UI)	65
4.4 ANÁLISES REOLÓGICAS	65
4.4.1 Viscosidade	65
4.4.2 Tensão Superficial	65
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1 CLARIFICAÇÃO DE CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR POR MEIO DE OZONIZAÇÃO	66
5.1.1 Estudo dos efeitos do pH e temperatura	66
5.1.1.1 Remoção de cor ICUMSA.....	66
5.1.1.2 Remoção de compostos fenólicos.....	69

5.1.1.3	Concentração de sacarose	72
5.1.1.4	Análise estatística: remoção porcentual de cor ICUMSA e concentração de sacarose remanescente	75
5.1.2	Estudo dos efeitos da concentração de ozônio e temperatura	83
5.1.2.1	Remoção de cor ICUMSA.....	83
5.1.2.2	Remoção de compostos fenólicos.....	87
5.1.2.3	Concentração de sacarose	92
5.1.2.4	Análise estatística: remoções porcentuais de cor ICUMSA e de compostos fenólicos	95
5.1.2.5	Análises de tensão superficial e de viscosidade para o caldo de cana-de-açúcar ozonizado.....	103
5.1.2.6	Comparação da dose de ozônio consumido para remoção de cor ICUMSA para cada condição experimental.....	105
5.2	CLARIFICAÇÃO DE CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR POR MEIO DE PROCESSO ELETROQUÍMICO	106
5.2.1	Remoção de cor ICUMSA.....	106
5.2.2	Concentração de compostos fenólicos.....	110
5.2.3	Concentração de sacarose	112
5.2.4	Análise estatística: remoção porcentual de cor ICUMSA e taxa específica de remoção de cor	115
5.2.5	Análises de tensão superficial e de viscosidade para o caldo de cana após os ensaios eletroquímicos	123
5.2.6	Relação da remoção de cor com o gasto energético.....	124
5.3	COMPARAÇÃO DO CONSUMO ENERGÉTICO: OZONIZAÇÃO E PROCESSO ELETROQUÍMICO	125
6.	CONCLUSÕES.....	128
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130
APÊNDICE A	- Gráficos referentes ao planejamento da Tabela 4	136
APÊNDICE B	- Gráficos referentes ao planejamento da Tabela 6	138
APÊNDICE C	- Gráficos referentes ao planejamento da Tabela 7	140

1. INTRODUÇÃO

A cana-de-açúcar é encontrada e cultivada em países subtropicais e tropicais do planeta e pertence à família *Saccharum* (MATSUOKA *et al.*, 2005). É a matéria-prima para produção de açúcar e álcool. No primeiro caso, a produção global, ao longo de um período de dez anos, prevê um crescimento na produção de 2,1% ao ano em média, com produção estimada de 210 milhões de toneladas por ano até 2025 (UDOP, 2019).

Para obtenção do açúcar, primeiramente o caldo resultante da moagem da cana deve passar por um processo prévio de tratamento, que tem como objetivo eliminar parte das impurezas (terra, bagacilho e materiais corantes). O objetivo do processo clarificação é obter o caldo claro, limpo e mantendo sua viscosidade. Para tanto, devem ser degradados componentes responsáveis pela cor, tais como compostos fenólicos, aminas e clorofila, com mínima decomposição de sacarose. O tratamento do caldo é dividido em oito etapas, entre as quais se encontra a sulfitação, que é o método mais utilizado atualmente para clarificar o caldo de cana. Trata-se do tratamento do caldo com dióxido de enxofre (SO₂) até atingir pH 4,2-4,3, continuando o tratamento com cal. Por outro lado, existe uma crescente preocupação com a presença de sulfito nos alimentos devido à dificuldade em quantificar com precisão a quantidade ingerida diariamente e à associação de seu consumo aos riscos à saúde do consumidor (RODRIGUES; SPERANDIO; ANDRADE, 2018), que podem se manifestar de alguma forma, como problemas respiratórios e problemas gástricos.

Diante desse panorama, alguns processos alternativos à sulfitação já são utilizados, entre eles: carbonatação, que consiste em adicionar solução de Ca(OH)₂ e gás carbônico ao caldo de cana; separação por membranas; uso de resina de troca iônica, entre outros. Além desses, há também a possibilidade de aplicar novas tecnologias, entre as quais se destacam os processos oxidativos avançados (POA) e os processos oxidativos avançados eletroquímicos (POAE). Esses processos merecem destaque devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos, mostrando-se como alternativa no tratamento de águas superficiais e subterrâneas, bem como de águas residuais e solos contaminados (FREIRE, 2000). Os POA geram radicais hidroxila (HO•) e outros, os quais são espécies altamente oxidantes, em quantidade suficiente para degradação de matéria orgânica. Existem diversos POA utilizados comercialmente, como foto-Fenton, peroxidação e ozonização. Os POA mais comuns são H₂O₂ combinado à radiação UVC (H₂O₂/UVC), processos baseados em ozônio (O₃, O₃/UVC, O₃/H₂O₂ e O₃/H₂O₂/UVC), processos baseados em dióxido de titânio (TiO₂/UV

e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e os métodos baseados em reação de Fenton ($\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$) e foto-Fenton ($\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$). Dos processos citados, o ozônio é utilizado no tratamento de água e efluentes, em que pode atuar como desinfetante e biocida, bem como em pós-tratamento. O ozônio pode reagir diretamente com compostos orgânicos ou pode produzir radicais hidroxila, a depender do pH (BELTRÁN; GARCÍA-ARAYA; GIRÁLDEZ, 2006; GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2000).

O emprego de ozônio em processo de clarificação de sucos e de caldo de cana-de-açúcar, objeto de estudo neste trabalho, é uma aplicação pouco estudada, baseada no alto poder de oxidação desse gás frente aos compostos orgânicos presentes no caldo de cana, como estudado recentemente por Fonseca (2017a). O ozônio pode reagir diretamente com moléculas orgânicas e inorgânicas via adição eletrofílica. O ataque eletrofílico do ozônio pode acontecer a grupos com maior densidade de carga negativa (por exemplo, contendo N, P, O) ou a ligações duplas ou triplas carbono-carbono e sistemas aromáticos.

Além da ozonização, avanços foram obtidos ao longo das últimas três décadas no desenvolvimento de tecnologias mais eficazes para remover totalmente os poluentes orgânicos persistentes das águas residuais. Neste contexto, os processos oxidativos avançados eletroquímicos (POAE) vêm apresentando alta relevância. Esses processos são baseados na produção *in situ* de radicais hidroxila (HO^\bullet) altamente reativos que reagem de forma não seletiva com a maioria dos compostos orgânicos, sendo capazes de degradá-los (MOREIRA *et al.*, 2016). Entre os POAE, o foco da comunidade científica está na oxidação anódica, usando materiais anódicos como diamante dopado com boro (BDD), PbO_2 , RuO_2 e eletrodos à base de carbono, englobando oxidação indireta de compostos orgânicos por radicais HO^\bullet formados na superfície do ânodo através da evolução do O_2 a partir da oxidação da água (FLOX *et al.*, 2003).

Esses dois processos apresentam características que os tornam promissores para clarificação de caldo de cana-de-açúcar, sendo que o desafio está em obter remoção de cor adequada para o pós-processamento sem degradação da sacarose. No caso da ozonização, há poucas informações na literatura quanto ao efeito conjunto do pH e da temperatura, com resultados expressos em termos da dose de ozônio consumido. Por outro lado, existe somente um estudo na literatura envolvendo a aplicação de processo eletro-oxidativo para clarificação de caldo, de modo que o presente trabalho se propõe a avaliar os efeitos da temperatura e da voltagem aplicada quanto ao desempenho desses processos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o processo de remoção de cor do caldo de cana-de-açúcar através da ozonização e de processos oxidativos avançados eletroquímicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar as amostras de caldo de cana-de-açúcar adquiridas;
- Para os ensaios de ozonização, avaliar a influência da temperatura, pH e concentração de ozônio na remoção de compostos fenólicos, cor ICUMSA e concentração de sacarose;
- Para os ensaios eletroquímicos, avaliar a influência da temperatura e voltagem aplicada na remoção de compostos fenólicos, cor ICUMSA e concentração de sacarose;
- Determinar a eficiência de cada processo em termos de consumo de energia;
- Comparar o desempenho dos processos baseados em ozonização e eletroquímico quanto à clarificação de caldo de cana-de-açúcar e ao consumo energético.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CENÁRIO NACIONAL DA CANA-DE-AÇÚCAR E PRODUÇÃO DO AÇÚCAR

A expectativa de produção de açúcar para o período de 2018/19 é de diminuição percentual destinado à produção de açúcar, saindo de 45,4% na safra 2017/18, para 43,4% estimados para a safra 2018/2019. Apesar dessa diminuição prevista, a produção de açúcar deverá atingir 35.476,6 mil toneladas. A Região Sudeste, maior produtora nacional, será responsável, nessa safra, por 72,9% do açúcar produzido no país, seguido da Região Centro-Oeste (11,9%), Sul (7,8%), Nordeste (7,3%) e Norte (0,2%). Os dados fazem parte do 1º Levantamento da Safra 2019/2020 de cana-de-açúcar da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2019).

3.2 COMPOSIÇÃO E CARACTERÍSTICAS DA CANA-DE-AÇÚCAR E DO CALDO

O caldo de cana-de-açúcar é constituído de água (80%) e de sólidos solúveis (20%). Os sólidos solúveis são agrupados em açúcares e não-açúcares, orgânicos e inorgânicos. Os açúcares são representados principalmente pela sacarose, glicose e frutose. A sacarose, como o componente mais importante, apresenta teor médio de 17%, enquanto que a frutose e glicose, teores de 0,2 e 0,4%, respectivamente, dependendo do estágio de maturação.

Os não-açúcares orgânicos são constituídos de substâncias nitrogenadas (proteínas, aminoácidos etc.), gorduras, ceras, ácidos (málico, succínico, aconítico etc.) e de materiais corantes (clorofila, sacaretina e antocianina). Os não-açúcares inorgânicos, representados pelas cinzas, têm como componentes principais: sílica, potássio, fósforo, cálcio, sódio, magnésio, ferro, cloro, alumínio, enxofre e outros (RIBEIRO,C.A.F.; BLUMER,S.A.G.;HORII,J, 1999).

O caldo de cana é um líquido turvo propenso à formação de espuma, cuja cor varia de cinza claro a verde escuro. O caldo é ligeiramente ácido e, devido à matéria coloidal, não pode ser facilmente filtrado. Conforme Chen e Chou (1993), o caldo de cana contém sacarose, açúcares redutores, sais inorgânicos, sais orgânicos, ácidos orgânicos, pectina, gomas, proteínas, corantes, tanino e compostos de ferro solubilizados; além disso, contém restos de bagaço, argila, clorofila, cera, albumina, ar e terra em suspensão.

A presença de substâncias coloidais e sílica, como amido, proteínas, ceras e gomas, leva à turbidez do suco e confere opacidade ao caldo. (PRATI; CAMARGO, 2008).

A casca da cana e os talos contêm uma mistura de clorofila e antocianina, enquanto a fibra de cana contém sacaretina.

Dessa forma, a clarificação do caldo de cana-de-açúcar, cuja composição típica é apresentada na Tabela 1, deve ser realizada para a retirada de uma variedade de compostos orgânicos, incluindo clorofila, caroteno, flavonoides e polifenóis.

Tabela 1 - Composição típica do caldo de cana-de-açúcar.

Constituinte	%
Água	74,5
Açúcares	14
Sacarose	12,5
Glicose	0,9
Frutose	0,6
Fibras	10
Celulose	5,5
Lignina	2
Pentosana (xilana)	2
Goma de cana (arabana)	0,5
Cinzas	0,5
SiO ₂	0,25
K ₂ O	0,12
P ₂ O ₅	0,07
CaO	0,02
SO ₃	0,02
MgO	0,01
Matéria nitrogenada	0,4
Aminoácidos	0,2
Albuminoides	0,12
Amidas	0,07
Gorduras e Ceras	0,2
Pectina, gomas e mucilagem	0,2

Fonte: Shimidt (2015).

3.3 COMPOSTOS FORMADORES DE COR

A cor do caldo, no processo de fabricação do açúcar, é resultado de uma mistura complexa de compostos, introduzidos naturalmente a partir da própria cana ou gerados durante o processamento. Tais compostos têm diferentes massas molares, estruturas químicas e propriedades, como resultado de reações de degradação e polimerização causadas por mudanças nos parâmetros do processo, como pH e temperatura. Os compostos formadores de cor que são difíceis de remover são principalmente de natureza hidrofóbica e persistem durante todo o processo de fabricação, permanecendo nos cristais de açúcar. Além disso, seu comportamento e reatividade em vários estágios do processo de fabricação de açúcar são extremamente complexos. Portanto, é importante entender as causas que contribuem para a formação da cor, a fim de desenvolver tecnologias adequadas para a subsequente remoção de cor durante o processamento.

3.3.1 Clorofilas e carotenoides

Os pigmentos da cana-de-açúcar são predominantemente compostos por clorofilas, carotenoides (carotenos e xantofilas) e flavonoides, presentes no caldo após a moagem da cana. Estes compostos estão presentes nos topos e folhas da planta de cana-de-açúcar e contribuem significativamente para a cor do caldo (MERSAD *et al.*, 2003). De natureza coloidal, clorofilas e carotenoides são insolúveis em água. Portanto, não contribuem para a coloração do produto final, uma vez que são facilmente removidos durante a clarificação.

3.3.2 Flavonoides

Os flavonoides são solúveis e persistem durante os processos de moagem e refinação. Estes compostos são essenciais para o crescimento da planta de cana-de-açúcar. No entanto, sua presença no processamento impacta significativamente a coloração do açúcar bruto. Os flavonoides contribuem com até um terço da coloração no açúcar bruto de acordo com Smith e Paton (1985), embora esta quantidade possa aumentar consideravelmente com os caldos obtidos de acordo com a maturação da cana. A coloração do açúcar bruto vem dos

flavonoides, atribuída à infiltração dos flavonoides na forma de glicosídeos nos cristais de açúcar durante a cristalização. Estes compostos são divididos em vários subgrupos, tais como flavonas, flavonóis e antocianinas e diferem apenas na numeração e posicionamento dos grupos hidroxila na estrutura molecular. Um resumo dessas estruturas é apresentado na Figura 1 (VERVERIDIS *et al.*, 2007).

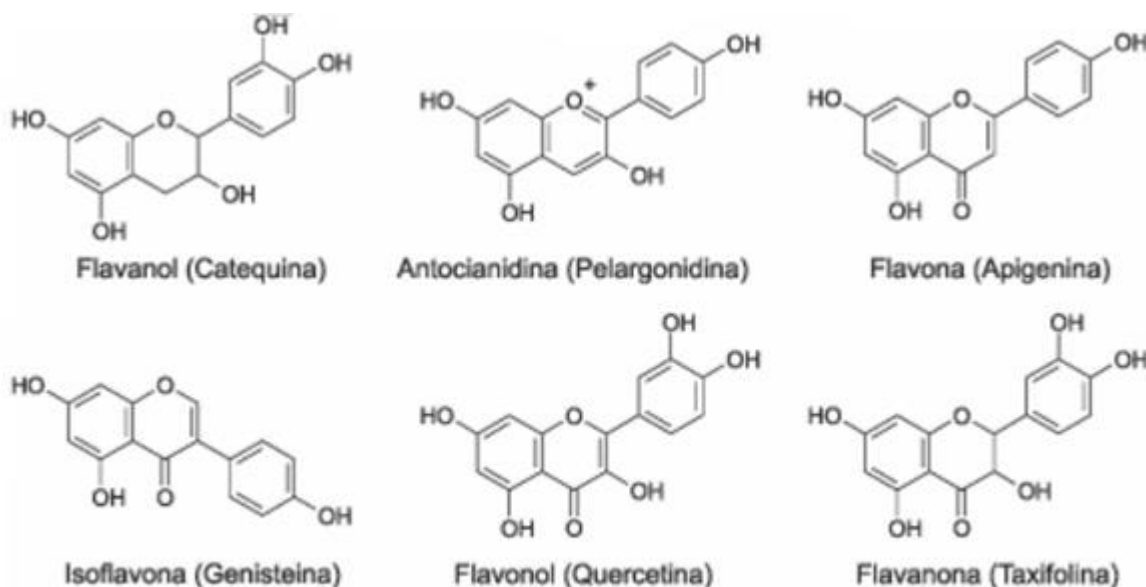


Figura 1 - Estruturas dos flavonoides encontradas no caldo de cana-de-açúcar. Fonte: Nguyen (2013).

3.3.3 Compostos fenólicos

O termo fenólico compreende uma vasta gama de compostos que possuem um anel aromático com um ou mais grupos hidroxila. Sua presença é generalizada em todos os vegetais. Os compostos fenólicos na natureza podem existir nas suas formas livres e ligadas, como ésteres ou glicosídeos (por exemplo, flavonoides). A princípio são incolores e são endógenos à cana-de-açúcar, sendo introduzidos no processamento após seu esmagamento. Subsequentemente, os compostos fenólicos podem participar de reações enzimáticas, de complexação ou de polimerização produzindo compostos coloridos que permanecem ao longo do processo de moagem. Alguns compostos fenólicos são apresentados na Figura 2 (HARBORNE, 1989; VERMERRIS, NICHOLSON, 2006).

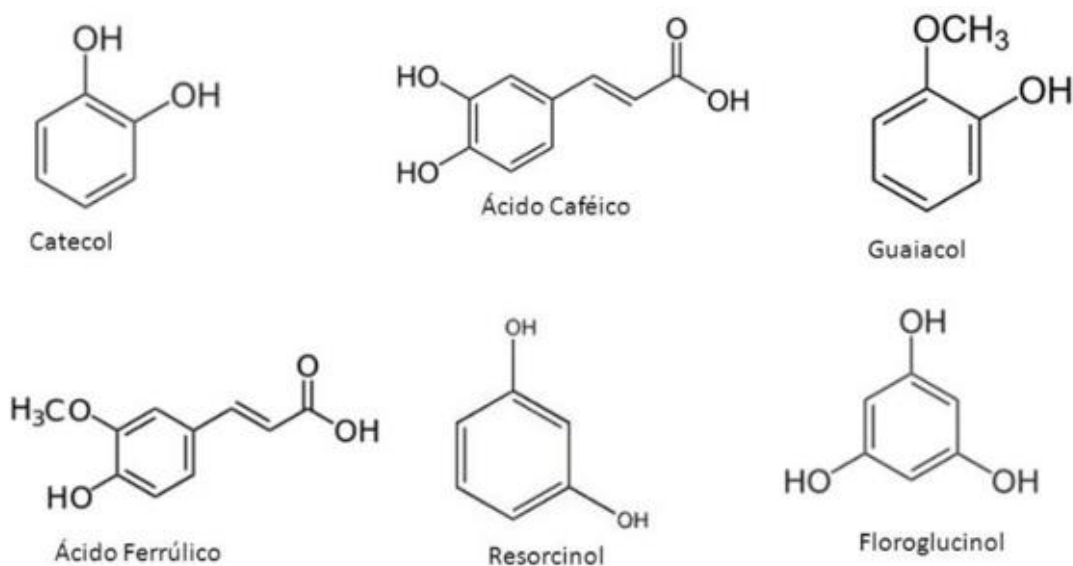


Figura 2 - Alguns compostos fenólicos encontrados no caldo de cana-de-açúcar. Fonte: Nguyen (2013).

3.3.4 Compostos polifenólicos

São polímeros que consistem em múltiplas unidades fenólicas. O número de unidades fenólicas repetidas varia; portanto, cada polímero apresenta massa molar e estrutura diferentes. A desambiguação dos polifenóis é mostrada na Figura 3. Os polifenóis mais simples são os dímeros das unidades fenólicas monoméricas, tais como o ácido elágico (isto é, dímero de ácido gálico). Os polifenóis intermediários consistem em dois ou mais dímeros de unidades fenólicas monoméricas (por exemplo, elagitanina, ROSS; MCDUGALL; STEWART, 2008).

Os polifenóis da cana-de-açúcar incluem ligninas e taninos. A lignina é uma macromolécula complexa presente na parede celular das plantas. A rigidez das hastes das plantas é atribuída à presença de lignina com celulose. A lignina compreende três diferentes unidades fenólicas (hidroxifenilo, guaiacil e siringil), cujas proporções variam de acordo com o tipo de planta de cana e as condições de extração (ALVES *et al.*, 2012). Os taninos são produtos poliméricos de compostos fenólicos. Eles têm a capacidade de formar complexos fortemente coloridos com proteínas, resultando em copolímeros estáveis e hidrofóbicos.

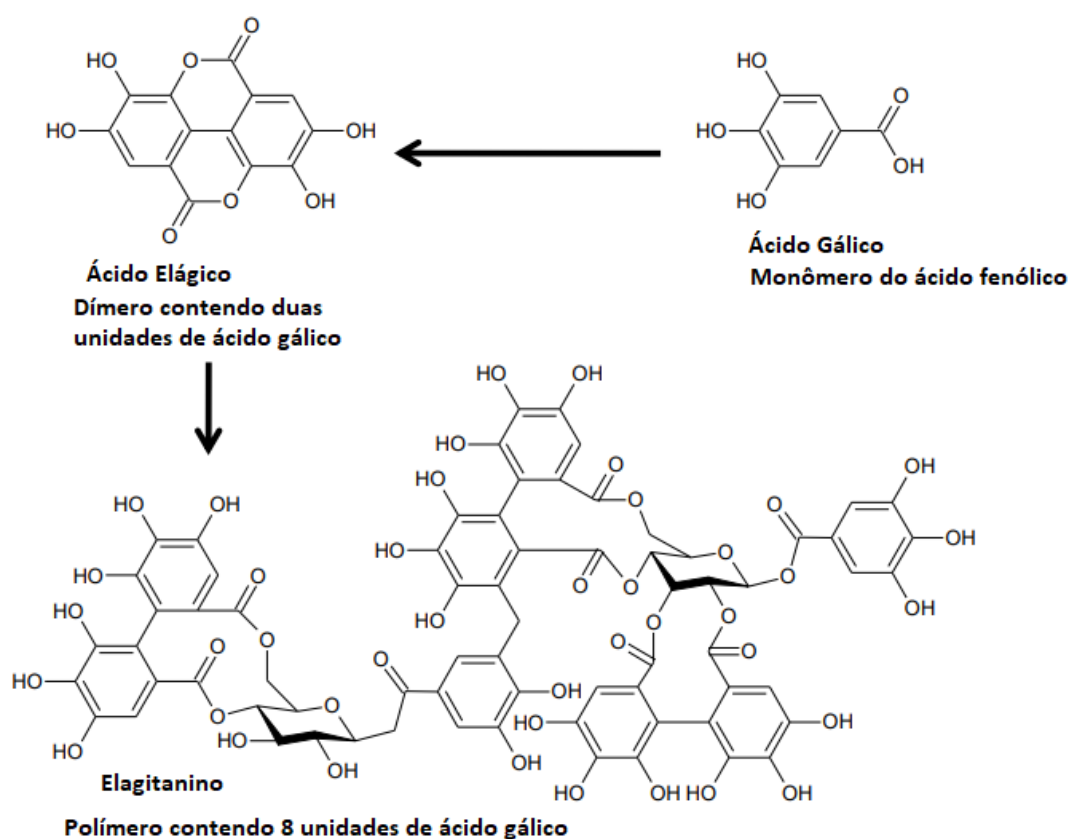


Figura 3 - Compostos polifenólicos encontrado no caldo de cana-de-açúcar. Fonte: Nguyen (2013).

3.3.5 Compostos nitrogenados

Os principais grupos de compostos contendo nitrogênio presentes no caldo de cana-de-açúcar são os aminoácidos e as proteínas. As proteínas são compostas de complexos de aminoácidos. A quantidade de proteínas no caldo depende da variedade de cana, tipo de solo e condições de colheita. As proteínas são de diferentes pontos isoelétricos. Por isso, somente alguns tipos de proteínas são removidos durante a clarificação, enquanto o restante persiste nos estágios finais do processamento. As proteínas desnaturam-se e degradam-se em unidades de aminoácidos individuais, como resultado do calor e alterações no pH. Os aminoácidos produzidos a partir de desnaturação de proteínas, acoplados àqueles endógenos à planta de cana, não são removidos durante a clarificação e podem reagir com açúcares redutores (NGUYEN, 2003).

3.4 COMPOSTOS FORMADORES DE COR PRODUZIDOS DURANTE O PROCESSAMENTO DO AÇÚCAR

3.4.1 Melaninas

Os produtos polifenólicos formados pela oxidação enzimática de compostos fenólicos durante o processamento são chamados de melaninas. O escurecimento enzimático é catalisado pela enzima polifenoloxidase (PPO), responsável pela conversão de fenóis em quinonas (BUCHELI; ROBINSON, 1994). As quinonas podem ligar-se a proteínas para formar polímeros coloridos ou sofrer condensação para formar corantes escuros.

3.4.2 Melanoidinas

As melanoidinas, por definição, são os produtos finais coloridos da reação de Maillard entre uma amina (por exemplo, aminoácido) e um composto de carbonilo (por exemplo, açúcar redutor). Também conhecido como reação de escurecimento não enzimático, os mecanismos de reação são complexos, consistindo em reações múltiplas de condensação, desidratação e polimerização, resultando em substâncias de cor marrom escura (RIZZI, 1997).

3.4.3 Compostos aromáticos

Os compostos aromáticos são formados como resultado da degradação da sacarose, fragmentação da sacarose e degradação de aminoácidos. Alguns destes produtos são semelhantes aos obtidos com as reações de Maillard e de caramelização. Os produtos intermediários são capazes de reagir entre si para produzir produtos voláteis, como pirazinas, imidazóis e tiofenos (NGUYEN, 2013).

3.4.4 Caramelos

Os caramelos são produzidos pela polimerização de produtos termicamente degradados de sacarose a altas temperaturas (BAUNSGAARD *et al.*, 2001). Tais compostos coloidais tendem a permanecer na superfície externa dos cristais de açúcar, o que afeta a qualidade final do produto bruto.

3.4.5 Escurecimento enzimático e não enzimático

O escurecimento enzimático é uma reação de formação de cor envolvendo um composto fenólico e um composto nitrogenado, ocorrendo antes do aquecimento do caldo de cana para formar melaninas. É provável que a reação ocorra após o esmagamento e moagem da cana-de-açúcar quando o caldo entra em contato com o ar atmosférico. Em geral, a reação envolve uma enzima que atua como catalisador na oxidação dos substratos o-difenólicos para o-benzoquinonas (LI; GUO; WANG, 2008). A o-benzoquinona pode ainda reagir com um composto fênico ou um aminoácido para produzir um produto de condensação de cor muito escura (no caso as melaninas) (KORT, 1979; RIFFER, 2000).

A oxidação não enzimática (isto é, química) pode ocorrer através de várias vias de reação com compostos fenólicos. Os fenólicos que possuem dois ou mais grupos funcionais no anel aromático, como ácido cafeico e seus ésteres (compostos hidroxicinâmicos), ácido gálico (compostos hidroxibenzóicos), catequina (flavonois) e malvidina (antocianidinas) são considerados vulneráveis à oxidação e produzem cor durante o processo de fabricação de açúcar.

3.5. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO AÇÚCAR

A seguir, apresenta-se uma descrição simplificada do processo de fabricação do açúcar, desde a chegada da cana até o ensacamento do produto final (Figura 4).

O processo inicia-se no campo, com o cultivo da cana de açúcar, que envolve diferentes etapas, como o preparo do solo, plantio etc. O corte da cana pode ser manual ou mecânico, e ocorre após avaliação de estágio de maturação. O corte manual é geralmente realizado após a queima da cana, que ocorre de modo a aumentar a produtividade da colheita. A colheita mecanizada é hoje a forma mais utilizada, pois possibilita a colheita de grandes volumes de cana em curtos períodos de tempo.

Na moagem, a cana já desfibrada alimenta o conjunto de ternos de moenda, que pode apresentar de quatro a sete ternos.

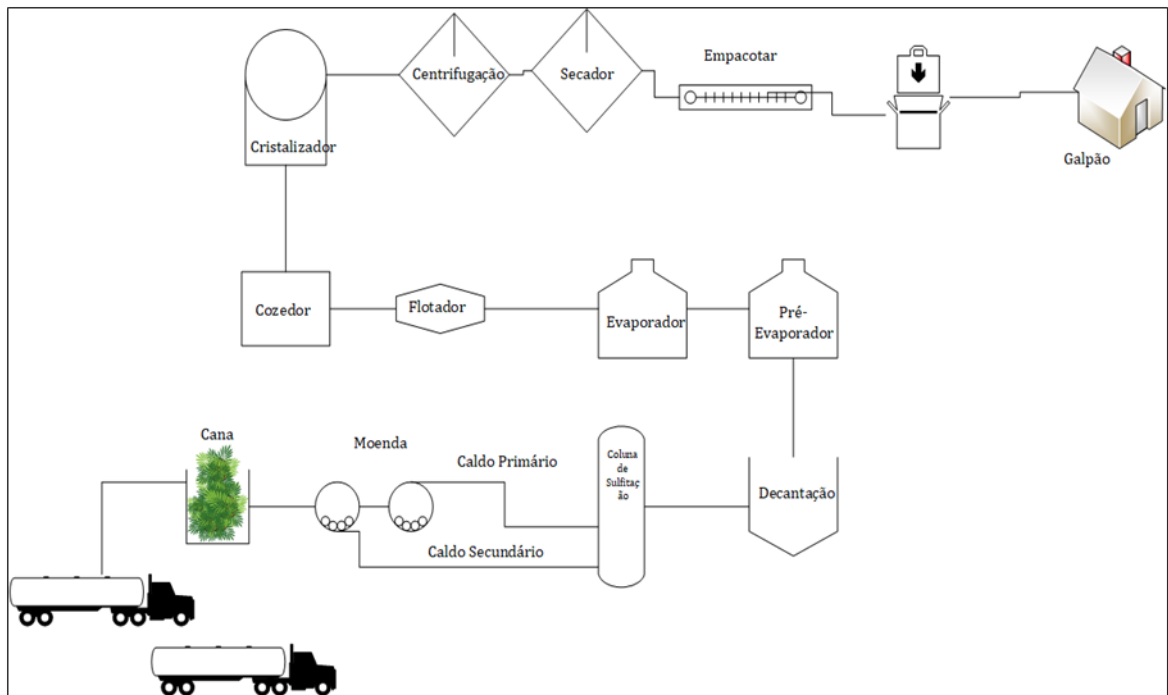


Figura 4 - Fluxograma simplificado do processo de fabricação do açúcar.

Nos termos da moenda, a cana desfibrada passa por rolos que operam a uma determinada pressão e rotação, sendo o maior volume de caldo extraído no primeiro terno, constituindo o caldo primário, que é o mais rico em sacarose, geralmente enviado à fabricação de açúcar. À medida que a cana se desloca de um terno para o outro, torna-se mais difícil remover o caldo, fazendo-se necessária a embebição da cana, a qual ocorre em contracorrente, ou seja, água quente (40 a 60 °C) é inserida no processo no último terno e segue em direção ao segundo, aumentando a quantidade de sacarose extraída (EMBRAPA, 2019). A maioria das usinas mistura os caldos do primeiro e do segundo ternos, constituindo o caldo misto.

O caldo de cana bruto, extraído da cana-de-açúcar, é um líquido viscoso, que contém substâncias dissolvidas, material em suspensão e pH em torno de 5,3. Antes de ser enviado para clarificação, o caldo passa por peneiramento, sendo em seguida submetido a tratamento químico para máxima eliminação de impurezas menores (que podem ser solúveis, coloidais ou insolúveis), por meio de coagulação, floculação e precipitação das mesmas. Nesse tratamento é feita a correção do pH.

O bagaço é queimado nas caldeiras para gerar o vapor. Este vapor de alta pressão é enviado às turbinas dos geradores de eletricidade, transformando grande parte da energia térmica em energia elétrica. Cerca de 35% da energia elétrica gerada são utilizados na unidade para a fabricação de açúcar e etanol e 65% são destinados para a iluminação de residências, cidades ou indústrias de diversos segmentos.

O caldo que sai do processo de extração passa por tratamentos para remover as impurezas. O caldo é tratado com agentes químicos, para coagular parte da matéria coloidal (ceras, graxas, proteínas, gomas, pectinas, corantes), precipitar certas impurezas (silicatos, sulfatos, ácidos orgânicos e sais de Ca, Mg, K, Na) e modificar o pH. A definição do processo de purificação depende basicamente do tipo de açúcar a ser fabricado. Entre os agentes químicos que podem ser empregados nesta etapa, podem ser destacados: cal (agente fundamental em todos os processos de clarificação), SO₂ (sulfitação), CO₂, MgO (pode ser usado em substituição à cal) e auxiliares, tais como fosfatos (mínimo 150 ppm), bentonita e polieletrólitos. São utilizados aquecedores e decantadores para clarificação do caldo, deixando-o preparado para obtenção de etanol e açúcar (SHIMIDT; EFRAIM, 2015).

O caldo clarificado entra em um conjunto de evaporadores de múltiplo efeito para concentração, onde se evapora grande parte da água, levando-o à consistência de um xarope.

No flotador, ocorre a remoção das substâncias que fornecem cor ao açúcar, bem como dos materiais insolúveis, tais como as macromoléculas (dextrana) responsáveis pelo aumento da viscosidade do xarope. Este é bombeado aos tachos de cozimento para a cristalização do açúcar (sacarose).

O uso das centrífugas proporciona a separação dos cristais de açúcar do líquido açucarado, denominado mel ou melado. Posteriormente, o açúcar passa no secador para a retirada da umidade contida nos cristais. Na saída do secador, o açúcar é enviado por esteiras até o silo ou armazéns, onde se faz o ensacamento e a expedição (SHIMIDT; EFRAIM, 2015).

3.6 CLARIFICAÇÃO DO CALDO

O foco deste trabalho está no processo de clarificação do caldo. Para produção do açúcar, este processo pode ser realizado de diferentes maneiras. Caso seja produzido o açúcar demerara utiliza-se a caleagem. Se for produzido o açúcar cristal branco, a clarificação do caldo é realizada por sulfodefecação, no qual o caldo é submetido primeiro à sulfitação e

depois à caleagem. A seguir serão descritas as técnicas básicas de clarificação e mais adiante os processos oxidativos avançado.

3.6.1 Sulfitação

Nas usinas brasileiras que produzem açúcar cristal branco, geralmente utiliza-se o processo de sulfodefecação. Nesse processo, o caldo de cana entra em contato com uma corrente gasosa contendo SO_2 em contracorrente em uma coluna e o gás é absorvido pelo caldo, conferindo a ele pH entre 3,8 e 4,3. Após essa etapa, o caldo é conduzido à caleagem, entrando em contato com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e tendo seu pH elevado até o próximo da neutralidade (7,0-7,2). Apesar do processo de sulfitação ser o principal auxiliar da caleagem no processo de clarificação do caldo de cana, o SO_2 é considerado tóxico (EMPRAL, 2016, SCHIMIDT; EFRAIM, 2015). No Brasil são permitidos 0,02 g/100g de sulfito em açúcar refinado (MACHADO, TOLEDO, VICENTE, 2006). A quantidade de enxofre consumida depende do procedimento de clarificação adotado, da acidez final desejada e da quantidade de cal utilizada. De forma geral, na sulfitação do caldo de cana, o consumo de enxofre é da ordem de 0,3 a 0,45 kg t⁻¹ de cana.

De acordo com a Coopersucar (2018), os principais objetivos da sulfitação são: redução do pH, para precipitação e eliminação de material albuminoide (proteínas); diminuição da viscosidade do caldo; e melhoria da cor final do açúcar.

A principal desvantagem desse processo está relacionada à presença de resíduos de enxofre no açúcar, os quais estão associados a problemas respiratórios. De fato, a ingestão de sulfito tem sido relacionada a efeitos adversos à saúde humana, como náusea, irritação gástrica, urticária e broncoespasmos em indivíduos asmáticos sensíveis (MACHADO; TOLEDO; VICENTE, 2006). Essas reações são causadas pela intolerância de alguns indivíduos à ingestão de sulfito, uma vez que não causam nenhuma reação que envolve o sistema imunológico (FAVERO *et al.*, 2011).

3.6.2 Caleagem

A etapa de caleagem é considerada a mais importante na fabricação de açúcar bruto de qualidade. Pode ser realizada pela adição de cal, na forma de leite de cal (suspensão aquosa de

$\text{Ca}(\text{OH})_2$), para melhor dispersão e rápida ação. Além de leite de cal, existe o uso do sacarato de cálcio como outra forma de adição de cal ao caldo. O tratamento de caldo com hidróxido de cálcio não somente provoca a floculação e favorece a decantação das impurezas, mas também protege os equipamentos contra a corrosão.

Os objetivos da caleagem são: correção do pH do caldo até o valor desejado (7,0-7,2); reação com os ácidos orgânicos presentes; e a promoção da floculação de coloides e consequente agrupamento do material em suspensão (SCHIMIDT; EFRAIM, 2015). Nesse processo, diversos não-açúcares são precipitados. Por outro lado, o processo é deficiente quanto à remoção de polissacarídeos e compostos coloridos. Assim há necessidade de adicionar polieletrólitos para melhorar seu desempenho (HAMERSKI, 2009).

3.6.3 Fosfatação

A adição de ácido fosfórico em conjunto com a cal faz-se necessária em caldos de cana que originalmente apresentam baixa concentração de fosfatos, particularmente visando à produção de açúcar cristal branco. A adição ocorre antes da caleagem, de modo a corrigir o teor de fosfato presente no caldo. O ácido fosfórico contribui para a precipitação de parte dos coloides e de materiais corantes. O precipitado formado é constituído por fosfato de cálcio, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Caldos com excesso de fosfato natural (cerca de 0,09%) produzem grande volume de lodo. Na literatura, há relatos da desvantagem desse processo. Rein (2007) afirma que uma quantidade de fosfato em torno de 250-300 mg L⁻¹ favorece a clarificação; quando se usam concentrações de fosfato acima desses valores, tem-se maior volume de lodo sedimentado, resultando em perda de açúcares.

3.7 MÉTODOS ALTERNATIVOS PARA CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR

3.7.1 Carbonatação

A carbonatação consiste na adição de leite de cal e gás carbônico (CO_2) ao caldo de cana, formando um precipitado cristalino, o carbonato de cálcio. Este, por sua vez, adsorve e incorpora grande parte da matéria coloidal e insolúvel, os não açúcares inorgânicos e as substâncias que conferem cor ao caldo (SCHIMIDT; EFRAIM, 2015). Na sequência, o precipitado é separado do caldo clarificado por filtração (CHEN; CHOU, 1993; MOODLEY; DAVIS; ABENDORFF, 1999). A eficiência do uso do CO_2 no processo de carbonatação depende, principalmente, da superfície de contato entre o caldo e o gás e do tempo de contato.

Algumas restrições quanto ao uso da carbonatação devem ser consideradas: a adição de mais cal deve ser respeitada para temperaturas entre 60 e 70 °C, enquanto o excesso de cal contribui para a destruição de açúcares redutores (SCHIMIDT; EFRAIM, 2015).

3.7.2 Separação por membranas

As membranas de microfiltração (MF), com porosidade nominal de 0,2 a 0,1 μm , e as membranas de ultrafiltração (UF), com porosidade entre 100.000 a 1.000 Da, são utilizadas para separação de partículas. As membranas de separação molecular são as membranas de nanofiltração (NF), com porosidade entre 1.000 e 200 Da, e as membranas de osmose reversa (RO), com porosidade menor que 200 Da (SCHNEIDER, TSUTIYA, 2001).

A tecnologia de membranas apresenta grande potencial na indústria açucareira, principalmente no diz que respeito aos métodos de clarificação. Alguns autores propõem esse método para obter um caldo de baixa turbidez e baixa formação de cor (PROCKNOR, 2019). A desvantagem desse processo está associada ao elevado custo das membranas, cujo preço para instalação é cerca de R\$ 500 m^{-2} (FLOCK, 2016).

3.7.3 Processos oxidativos avançados (POA)

Os processos oxidativos avançados (POA) caracterizam-se por transformar, parcial ou totalmente, compostos orgânicos em espécies mais simples como dióxido de carbono, água, ânions inorgânicos ou substâncias menos tóxicas. Todos os POA apresentam em comum a participação do radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$), sendo este altamente reativo, não seletivo e capaz de oxidar e decompor várias espécies tóxicas e/ou recalcitrantes (BELTRÁN, 2004; GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2000).

As reações envolvendo agentes oxidantes, tais como H_2O_2 ou O_3 são, geralmente, termodinamicamente espontâneas. Entretanto, são cineticamente lentas. Por outro lado, na presença de radicais livres altamente oxidantes, como os radicais $\text{HO}\bullet$, podem ser obtidas taxas de reação de 10^6 a 10^9 vezes maiores do que as encontradas com os oxidantes químicos tradicionais (RAJESHWAR; IBANEZ, 1997). A geração destes radicais é o passo fundamental para a eficiência dos POA.

A produção de radicais hidroxila pode ocorrer através da decomposição do ozônio e também com uso do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), bem como pela combinação da radiação UV com esses agentes oxidantes. Além disso, esses radicais podem ser gerados por oxidação eletroquímica e ultrassom (ARAÚJO *et al.* 2007).

No caso deste trabalho, foram estudados os processos de ozonização e oxidativo avançado eletroquímico (POAE), apresentados nas seções seguintes.

3.8 OZÔNIO E REAÇÕES ENVOLVIDAS NA OZONIZAÇÃO

3.8.1 Propriedades físicas do ozônio

O ozônio é um gás irritante, mais pesado que o ar, muito reativo e instável, que não pode ser armazenado e transportado, por isso deve ser gerado *in situ*. É tóxico, mesmo em baixas concentrações. Ocorre naturalmente na estratosfera da Terra (com concentrações entre 5 e 10 ppm), protegendo o planeta e seus habitantes através da absorção de radiação ultravioleta de comprimento de onda 290-320 nm (ULLMANN, 2000). A molécula é representada por uma estrutura ressonante (Figura 5), o que define a natureza eletrofílica que o ozônio apresenta na maioria das reações de que participa.

O ozônio é solúvel em muitas substâncias, formando soluções estáveis ou metaestáveis. Em água pura, o ozônio é aproximadamente 14 vezes mais solúvel que o oxigênio, mas forma uma solução metaestável. A estabilidade é influenciada pela presença de impurezas, tais como cátions de metais e óxidos metálicos, e por temperatura e pressão: geralmente, um aumento da pressão ou diminuição da temperatura aumenta a solubilidade do ozônio na fase aquosa.



Figura 5 - Estruturas de ressonância da molécula do ozônio. Fonte: Ullmann (1991).

3.8.2 Mecanismos de reações com o ozônio

A oxidação de um composto de interesse R durante a ozonização pode ocorrer de modo direto ou indireto, conforme esquematizado na Figura 6.

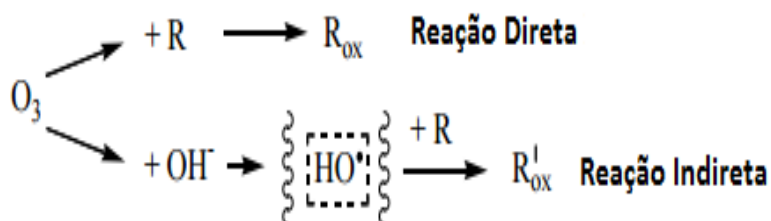


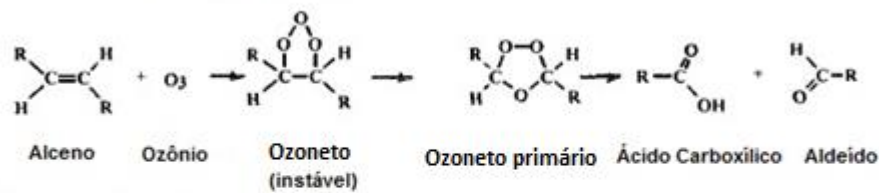
Figura 6 - Rotas reacionais de oxidação durante a ozonização. Fonte: adaptado de Ullmann (2000).

3.8.2.1 Oxidação direta

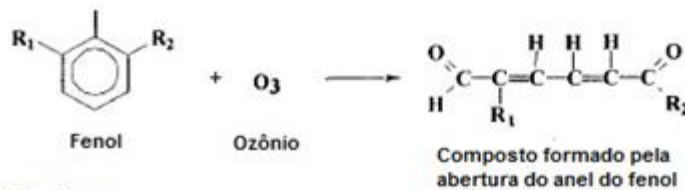
Em meio ácido ($\text{pH} < 4,0$), a reação do ozônio com compostos de interesse ocorre via molecular direta, de maneira mais lenta (constantes cinéticas da faixa de 1 a $10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2000; BRITO; SILVA, 2012).

Segundo essa rota, moléculas de ozônio podem reagir diretamente com outras moléculas orgânicas ou inorgânicas via adição eletrofílica a grupos com densidade de carga negativa ou a sistemas insaturados (BELTRÁN, 2004). As ligações duplas conjugadas, responsáveis pela cor intensa em compostos orgânicos, são prontamente atacadas e os compostos, degradados. O ozônio também ataca grupos fenólicos, rompendo a estrutura do anel benzênico e muitas aminas (DAVIS, 1998). Estes mecanismos, mostrados simplificado na Figura 7, são úteis na remoção de cor do caldo de cana-de-açúcar e de sucos.

1. Sistemas de duplas ligações



2. Grupos Fenólicos

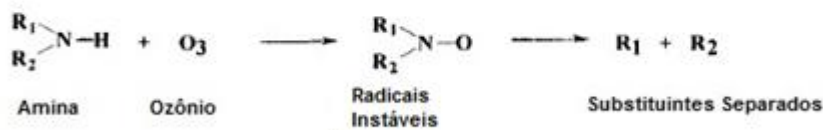


3. Aminas

Primárias

formam nitro compostos

Secundárias



Terciárias

Formam óxidos de amina - são reações bem complexas

Figura 7 - Reações com ozônio por via molecular direta. Fonte: Adaptado de Davis (1998).

Além das reações eletrofílicas, também existem as reações de cicloadição. Descrevem-se a seguir de modo mais detalhado esses dois mecanismos, importantes para o processo de clarificação do caldo.

3.8.2.1.1 Cicloadição

Na prática, pode haver diferentes tipos de reações de adição, tais como aquelas entre o ozônio e qualquer composto olefínico. Tal reação segue o mecanismo de Criegee e constitui um exemplo de uma reação de cicloadição. O mecanismo do Criegee possui três etapas, conforme mostrado na Figura 8. Na primeira etapa, forma-se um anel de cinco membros muito instável, que se rearranja na segunda etapa para produzir um zwitteriônio. Na terceira etapa, este último reage de maneiras diferentes, dependendo do solvente em que a reação se desenvolve e da natureza do composto olefínico (ERIKSON, 1969; BELTRÁN, 2000).

Assim, em um solvente neutro, ele se decompõe para produzir outro ozônio, um peróxido ou cetona e substâncias poliméricas.

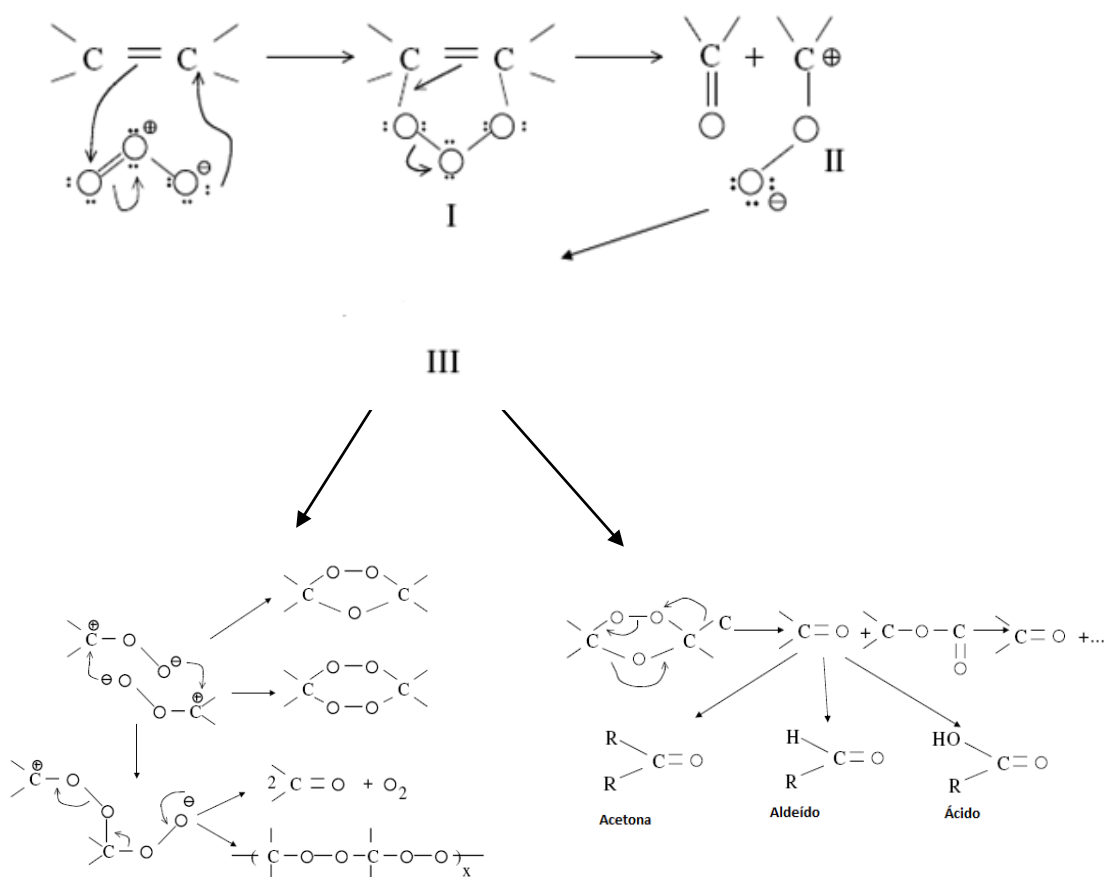


Figura 8 - Reação de cicloadição com o ozônio. Fonte: Beltrán (2004).

Essas observações são importantes para compreender algumas reações envolvidas nos processos de clarificação do caldo de cana. Por exemplo, Sartori *et al.* (2017) propuseram reações de formações de cor por quatro mecanismos, tais como: (1) melanoidinas formadas durante as reações dos açúcares redutores-aminoácidos pela reação de Maillard; (2) degradação térmica e reação de condensação do açúcar por caramelização; (3) reações de degradação e condensação de açúcares redutores em meio alcalino; (4) reação oxidativa de compostos fenólicos. As três primeiras são reações não enzimáticas. A reação oxidativa de compostos fenólicos, formando quinonas quimicamente reativas, é uma reação enzimática que ocorre quando a cana é moída para extrair o suco. Os compostos que mais afetam a cor do caldo são aqueles encontrados naturalmente na cana-de-açúcar, isto é, compostos fenólicos e flavonoides, responsáveis por 60% a 75% da cor do suco (¹CLARKE; LEGENDRE, 1999; p.181 *apud* SARTORI et al, 2017). Por isso os autores levantaram uma hipótese para a remoção dos compostos fenólicos (representados como ácido gálico equivalente) por ozonização (Figura 9), segundo a qual a degradação do ácido gálico (1) pode ocorrer através de duas vias principais. O primeiro passo inicia-se pela oxidação de hidroxilas no anel aromático com base no mecanismo oxidativo dos fenóis pelo ozônio (2). Então, a clivagem da dupla ligação do alceno restante ocorre de acordo com o mecanismo de Criegee, formando o ácido 2,3,4-trioxoheptanodioico (3). Em seguida, são esperadas descarboxilações consecutivas, produzindo CO₂ e água, causando a mineralização total do ácido gálico.

A oxidação do ácido gálico por ozônio também pode levar à inclusão de mais oxigênio na molécula. Assim, também foi observado o segundo caminho (Figura 9), segundo o qual, além da oxidação dos grupos hidroxila, há inserção de um quarto grupo (4), que é oxidado pelo ozônio novamente após o mecanismo de Criegee, formando o ácido 2,3,4,5-tetraoxoheptanodioico (5), que será subsequentemente mineralizado.

A formação de diácidos poderia justificar a redução do pH final nos sistemas de reação após a ozonização. Além disso, a oxidação do ácido gálico, seguida da clivagem dos anéis aromáticos, pode explicar as mudanças de cor observadas durante a reação (EISENHAUER, 1968).

¹CLARKE, M. A., LEGENDRE, B. R. Quality of sugarcane: Impacts on yield of sugar and quality factors. **STAB: açúcar, álcool e subprodutos**, v. 17, p. 36-40, 1999.

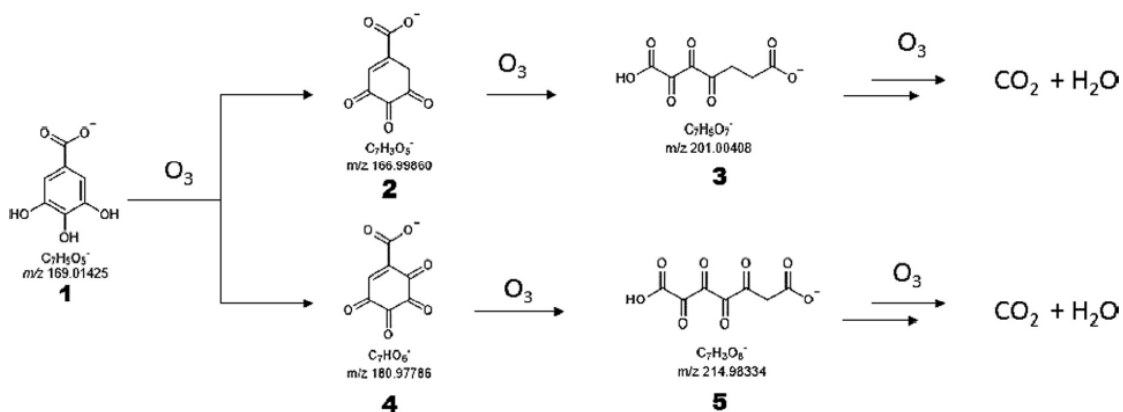


Figura 9 - Reações envolvidas na oxidação de ácido gálico por ozônio. Fonte: Sartori *et al* (2017).

3.8.2.1.2 Reações de substituição eletrofílica

Nestas reações, um agente eletrofílico (como o ozônio) ataca uma posição nucleofílica da molécula orgânica, resultando na substituição de átomo ou grupo funcional da molécula. Como mostrado mais adiante, esse tipo de reação é a base da ozonização de compostos aromáticos, como os fenóis. Compostos aromáticos são propensos a sofrer reações de substituição eletrofílica, em vez de reações de cicloadição, devido à estabilidade do anel aromático (BELTRÁN, 2004).

O ozônio ataca os sítios de alta densidade eletrônica (compostos aromáticos, aminas, grupos contendo enxofre etc.). O ataque eletrofílico é favorecido em compostos cujo anel aromático é ativado por grupamentos doadores de elétrons $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$ etc., devido ao efeito de indução de maior densidade eletrônica sobre o anel. A ação do ozônio molecular sobre os compostos aromáticos favorece a formação de compostos hidroxilados e quinônicos, pois a formação de compostos alifáticos é originada da ruptura do ciclo aromático, ilustrado na Figura 10 (BELTRÁN, 2004).

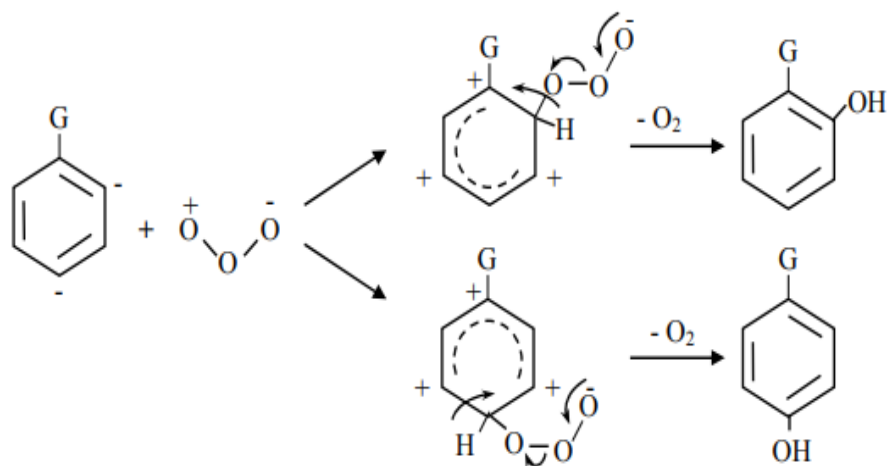
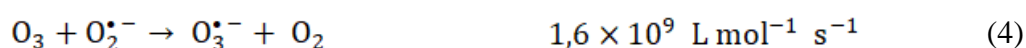
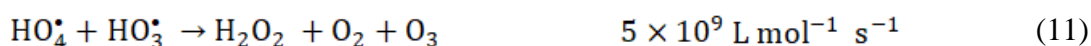


Figura 10 - Ataque eletrolítico a sistemas aromáticos. Fonte: Silva (2006).

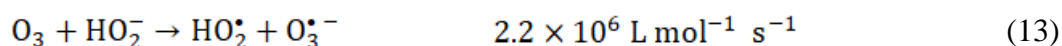
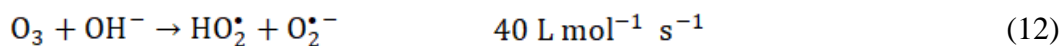
3.8.2.2 Oxidação indireta

Em meio básico ($\text{pH} > 7$), o ataque do ozônio a compostos orgânicos ocorre a via indireta, de maneira mais rápida, menos seletiva e caracterizada por uma sequência de etapas que culminam na formação de radicais hidroxila, entre outros.

O ozônio pode reagir de forma indireta através de reações radicalares, principalmente via ataque por radicais $\text{HO}\cdot$, gerados pela decomposição do ozônio. Os radicais secundários formados durante estas reações podem novamente reagir com ozônio ou outros compostos. Distinguem-se três etapas conforme as reações dadas pelas Equações 1-11 (BUHLER, STAEHELIN, HOIGNÉ, 1984):

Iniciação**Propagação****Terminação**

A seguir são apresentadas as reações dadas pelas Equações 12-24 e suas respectivas constantes cinéticas, em meio alcalino conforme Tomiyasu, Fukutomi e Gordon (1985):

Iniciação**Propagação**



Terminação



3.8.3 Transferência de massa em processos de ozonização

A transferência de ozônio da fase gasosa para a fase líquida é um processo limitante na utilização deste gás como agente oxidante. Vários modelos têm sido propostos para descrever a transferência do ozônio da fase gasosa para a fase líquida. A teoria dos dois filmes é baseada na difusão do soluto nas duas fases através dos filmes estagnados, um filme de gás e um filme de líquido na interface entre o gás e o líquido. Em casos mais comuns o gás é borbulhado na fase líquida, como no caso do ozônio dissolvido em água, de modo que a superfície criada é devida à superfície externa das bolhas.

Durante a transferência de ozônio a partir de gás para o líquido, podem-se identificar diferentes etapas: (1) difusão do ozônio através do gás na interface entre o gás e o líquido; (2) transporte através da interface; e (3) transferência para o seio da fase líquida. A eficiência desse processo depende de alguns fatores com a concentração de ozônio gasoso, da área de contato gás-líquido, tamanho das bolhas, temperatura etc. O incremento da transferência de massa pode ser feito com a redução do tamanho das bolhas, que resulta no aumento da área de contato gás-líquido.

Além da temperatura, o pH e a concentração de íons na solução são os principais fatores que influenciam a solubilidade do ozônio na água. Em resumo, a concentração de ozônio na fase líquida pode ser aumentada: (1) aumentando a concentração de ozônio na fase gasosa; (2) aumentando a pressão do gás; (3) diminuindo a temperatura do líquido; (4) diminuindo a concentração de solutos; e (5) mantendo o pH na faixa de 5-7 (PACHECO, 2012, MOCHI, 2010).

3.8.4 Aplicação do ozônio no processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar e de sucos

Neste tópico, apresenta-se a revisão bibliográfica sobre o processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar por meio de ozonização. Como há poucos artigos que relatam tal processo, também serão descritas aplicações para clarificação de sucos.

Gomez, Perez e Ramos (1987) utilizaram o processo de ozonização para clarificação do caldo de cana-de-açúcar. O método eliminou eficazmente a cor sem afetar nem a sacarose, nem os açúcares redutores. Os autores observaram que a faixa de pH é extremamente importante para a remoção da cor, no caso o pH considerado satisfatório foi 7,0. A temperatura também influenciou a purificação do líquido, obtendo bom desempenho em 80 °C. Concluiu-se que o ozônio removeu a cor das soluções de açúcar estudadas sem afetar a sacarose quando se trabalha nas condições especificadas.

Davis (1996) verificou que o pH ótimo para a remoção de cor estava entre 6 e 7 e que praticamente nenhuma perda de sacarose ocorreu nestas condições. Verificou-se também que o tratamento do caldo com 900 ppm de ozônio, seguido de carbonatação, sulfitação ou fosfatação, produziu líquidos bem clarificados. Em trabalho posterior, Davis *et al.* (1998) mostraram diminuição substancial na cor do caldo de cana, por meio de ozonização em pH 9, indicando que os pigmentos sensíveis ao pH, tais como flavonóides e compostos fenólicos, foram fortemente atacados. Davis (1999) continuou com esta investigação para testar se a adição de ozônio antes da carbonatação poderia reduzir significativamente a cor do caldo de cana, obtendo resultados satisfatórios para o processo de clarificação.

Moodley *et al.* (1999) relataram o possível uso do ozônio para clarificação do açúcar refinado em escala industrial. Os autores testaram o uso do ozônio em grande escala em uma usina de açúcar na África do Sul e mostraram que seu uso é possível no processo de branqueamento do açúcar refinado. Os autores mostraram que o ozônio não só foi capaz de remover a cor diretamente, como também destruiu os precursores de cor, como aminas e compostos fenólicos.

Davis *et al.* (2001) afirmaram que o ozônio tem se mostrado um poderoso reagente para remoção de cor e precursores de cor em soluções de açúcar e apresenta grande potencial

para uso em refinarias. A facilidade de aplicação confere-lhe vantagens em relação aos métodos de clarificação convencionais.

Tiwari *et al.* (2008) estudaram o efeito do ozônio no suco de laranja. Os autores afirmaram que a vazão de gás ($0-0,25 \text{ L min}^{-1}$) e a concentração (1,2-4,8% em massa) são fatores importantes para a remoção de cor do suco; nesse caso, objetivava-se alcançar um nível de cor padrão para todas as amostras de sucos.

Torres *et al.* (2011) estudaram o efeito da ozonização no processo de remoção de cor de suco de maçã. As amostras foram ozonizadas com concentração de ozônio (1-4,8% em massa) e tempo de processamento (0-10 minutos). A cor foi alterada de modo significativo conforme a concentração de ozônio aumentava. A concentração de ácidos fenólicos diminuiu em 50% com a concentração de 4,8% de ozônio. Os autores concluíram que, embora a ozonização possa ser empregada como técnica de preservação para o processamento de suco de maçã, seu impacto nos parâmetros nutricionais e de qualidade do produto deve ser considerado.

Silva, Sartori e Aguiar (2015) estudaram o uso de ozonização para redução de cor do caldo de cana-de-açúcar na produção de açúcar cristal como um substituto para o uso de compostos de enxofre. Este trabalho avaliou o efeito da ozonização no caldo de cana-de-açúcar em duas condições diferentes, caldo aquecido ($27 \text{ }^\circ\text{C}$) e não aquecido. As amostras em ambas as condições foram ozonizadas durante 120 minutos em um reator de aço inoxidável, ligado a um sistema de ozonização com fluxo de ozônio constante ($17,3 \text{ mg min}^{-1}$). Os autores concluíram que a ozonização não alterou os valores dos açúcares redutores e do teor aparente de sacarose. No entanto, a cor ICUMSA mostrou diminuição significativa para o caldo aquecido, mas não houve resposta à ozonização no caldo não aquecido.

Angelino (2003) estudou o tratamento com ozônio ($0,9 \text{ g h}^{-1}$), que mostrou ser um método eficaz para obter redução de cor de suco de laranja. Por outro lado, o ácido ascórbico no suco de laranja foi quase totalmente degradado após 90 minutos de tratamento.

Fonseca (2017) estudou a clarificação do caldo de cana pelo processo de ozonização e verificou que para uma concentração de ozônio no gás de 20 mg L^{-1} foi obtida porcentagem de remoção de cor no caldo de 80%, além de 50% de remoção dos compostos fenólicos.

Jaramillo-Sanchez *et al.* (2018) estudou o impacto do ozônio sobre o pH, Brix, acidez e propriedades ópticas e reológicas do suco de pêsego, exposto ao ozônio ($0,06-2,48 \text{ g L}^{-1}$)

numa coluna de bolhas a 20 °C. Segundo os autores não foram observadas mudanças significativas no pH, Brix e acidez. Com o processo de ozonização, foi possível verificar que o padrão reológico do suco de pêssego, de natureza pseudoplástica, evoluiu para um comportamento newtoniano à medida que o tempo de processamento com ozônio aumentou.

Rodrigues, Sperandio e Andrade (2018) estudaram a clarificação do caldo de cana-de-açúcar por meio de ozonização. Os experimentos foram realizados com taxas iguais a 13, 17 e 21 mg O₃ min⁻¹, temperaturas de 30, 60 e 90 °C e duração de 0, 30, e 60 min. Os resultados mostraram que a maior redução de cor obtida foi 57% para 90 °C, 21 mg O₃ min⁻¹, 60 min. Os autores não analisaram a sacarose para verificar se houve degradação nessa temperatura.

Diao *et al.* (2019) estudaram o processamento com ozônio para degradar a patulina, microtoxina encontrada em suco de maçã. A eficiência da ozonólise da patulina e seus efeitos sobre compostos fenólicos e ácidos orgânicos no suco foram investigados. Os autores utilizaram concentração de ozônio de 12 mg L⁻¹, vazão de gás igual a 3 L min⁻¹ e tempos de ozonização de 0 a 30 min. A concentração da patulina no suco de maçã diminuiu de 201 µg L⁻¹ para menos de 50 µg L⁻¹ em 15 min, com redução de 75,4%. Por outro lado, os principais compostos fenólicos e ácidos orgânicos, presentes no suco de maçã, foram destruídos pelo processamento de ozônio em comparação com o controle.

3.9 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS ELETROQUÍMICOS

Nos últimos anos, vêm ganhando destaque cada vez maior os processos oxidativos avançados baseados na tecnologia eletroquímica, os chamados processos oxidativos avançados eletroquímicos (POAE) para a prevenção e remediação da poluição ambiental, especialmente com foco em tratamento de água. Esses processos consistem na eletrólise e envolvem a aplicação de uma corrente elétrica em uma célula eletroquímica composta de pares de eletrodos, na qual é gerado um campo elétrico. Junto aos eletrodos ocorrem as reações de redução (cátodo) e oxidação (ânodo). A seguir são discutidas algumas formas de realizar esses processos e, no caso deste trabalho, de que maneira podem impactar na remoção de cor do caldo de cana-de-açúcar. Uma breve revisão a respeito dos eletrodos ativos também será realizada para maior entendimento.

3.9.1 Eletrodos

A fabricação de eletrodos dimensionalmente estáveis (DSA) envolve duas etapas principais. Primeiro, os eletrodos metálicos são preparados usando micro-fabricação convencional. Na segunda etapa, uma fina camada de metal ou óxido de metal é eletrodepositada sobre o titânio, o que resulta na modificação das propriedades superficiais. Esses eletrodos são classificados como eletrodos ativos e não-ativos, envolvendo quimissorção ou fisissorção, respectivamente. Entre os primeiros, estão os eletrodos de IrO_2 e RuO_2 , usados como eletro-catalisadores, sendo o segundo mais ativo. Esses dois eletrodos têm maior tempo de vida e maior área ativa eletroquímica. Já o eletrodo de TiO_2 é escolhido porque é capaz de promover a estabilidade mecânica. Por sua vez, o eletrodo de Ti/RuO_2 é geralmente mencionado como padrão DSA na literatura, o que permite comparação com outros materiais eletródicos (SALA; DEL RÍO; MOLINA, 2012; CHEN, 2004). Já os eletrodos não ativos envolvem materiais como PbO_2 e SnO_2 .

A literatura menciona também outros eletrodos: difusão gasosa, feltro tridimensional, esponja de carbono, diamante dopado com boro-BDD, feltro de grafite, feltro de carbono, carbono vítreo reticulado, grafite, carvão ativado imobilizado em superfície de grafite e nanotubos de carbono imobilizados em superfície de grafite, poliacrilonitrila à base de fibra de carbono ativado, entre outros. Entre esses materiais, os mais promissores são grafite e BDD. O último, no entanto, possui alto custo, o que motiva o estudo da produção de H_2O_2 com outros materiais menos dispendiosos (PANIZZA, 2010). O eletrodo de grafite é de baixo custo, fácil limpeza. Na Tabela 2 são apresentados alguns potenciais-padrão desses eletrodos.

Tabela 2 - Diferentes eletrodos com respectivo potencial de oxidação e seu componente ativo.
 Fonte: adaptado de Comninelis, 2008; Panizza, 2006.

Componente Ativo	Eletrodo	Potencial de oxidação(V)	Interação entre a superfície do eletrodo e o radical hidroxila M-OH	Poder de oxidação do anodo
RuO ₂	RuO ₂ -TiO ₂	1,4-1,7	<p>Quimissorção do radical hidroxila</p> <p>Fisissorção do radical hidroxila</p>	Baixa
IrO ₂	IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	1,5-1,8		Baixa
Pt	Ti/Pt	1,7-1,9		Baixa
PbO ₂	Ti/PbO ₂	1,8-2,0		Baixa
SnO ₂	Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1,9-2,2		Baixa
BDD	p-Si/BDD	2,2-2,6		Alta

3.9.2 Eletroxidação

A oxidação eletroquímica é um método utilizado para oxidação de poluentes orgânicos e, no caso deste trabalho, foi aplicada para degradação de compostos formadores de cor no caldo de cana-de-açúcar. Neste método, um agente oxidante é produzido na superfície do ânodo ou em solução, sendo responsável pela degradação de compostos orgânicos (SIRÉS *et al.*, 2014; GHANBARI *et al.*, 2016; RODRIGUEZ *et al.*, 2009). Duas abordagens principais de oxidação eletroquímica que têm sido amplamente aplicadas para diversos processos são apresentadas na Figura 11.

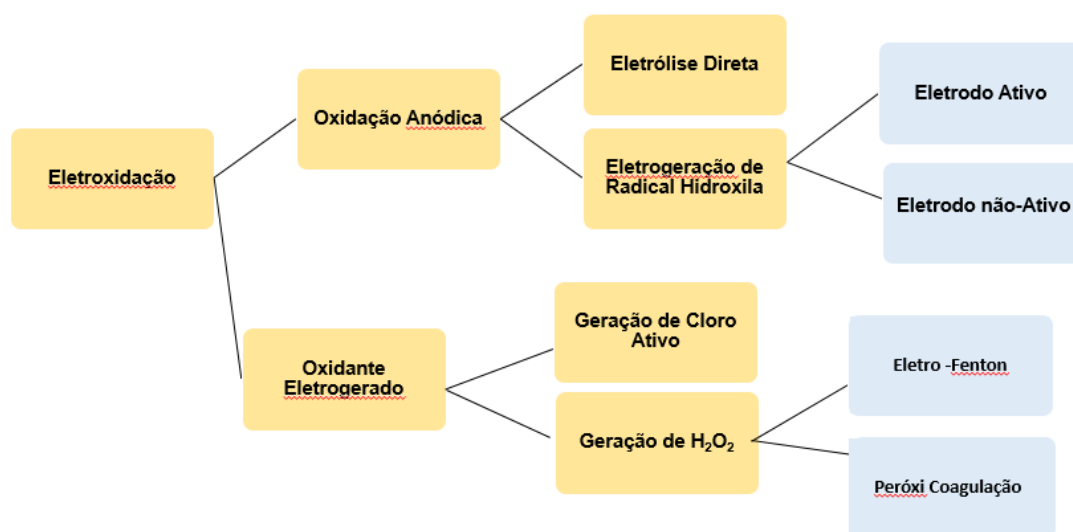


Figura 11 - Representação esquemática dos possíveis processos oxidativos avançados eletroquímicos. Fonte: Adaptado de Ghanbari (2016).

A seguir serão descritos os mecanismos de reação de acordo com cada item apresentado na Figura 11. Vale lembrar que, nos processos de oxidação anódica, dois mecanismos podem ocorrer simultaneamente (eletrólise direta e eletrogeração de radicais hidroxila). Portanto, reações contínuas ocorrem na superfície do ânodo e no eletrólito na degradação de compostos orgânicos, sendo mecanismos diferentes para ânodos “ativos” e “não ativos”.

3.9.2.1 Oxidação anódica com eletrólise direta e eletrogeração de radicais hidroxila

A oxidação anódica é a oxidação de compostos orgânicos através de eletrólise direta (via transferência de elétrons) ou radicais hidroxila eletrogerados na superfície do ânodo. Na eletrólise direta, os compostos orgânicos são primeiramente adsorvidos na superfície do ânodo e então oxidados a outros produtos via transferência de elétrons. A reação dada pela Equação 25 indica a interação entre a superfície do ânodo (S) e os compostos orgânicos (C).

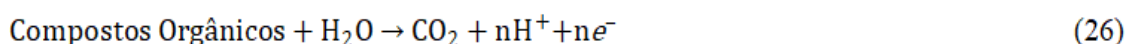


Essa reação ocorre apenas em potenciais inferiores ao da evolução de oxigênio (1,23 V EPH). Além disso, uma camada de polímero pode ser formada na superfície do ânodo,

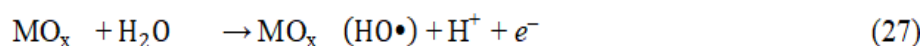
diminuindo a atividade. Tal ação depende do tipo e natureza do eletrodo e dos poluentes orgânicos (PANIZZA, CERISOLA, 2009).

Na eletrogeração de radicais, os poluentes orgânicos podem ser mineralizados por eletrólise a potenciais superiores ao potencial da evolução de oxigênio por meio de alguns eletrodos. Nesse caso, podem-se empregar eletrodos à base de Pt-Ru, comumente denominados “eletrodos ativos”. No caso da descarga eletrolítica da água, empregam-se eletrodos não ativos, devido à sua alta eficiência, como é o caso dos eletrodos à base de PbO₂, SnO₂ e diamante dopado com boro (BDD), que são os mais mencionados para degradação de orgânicos.

Primeiro deve-se explicar como ocorre a eletrogeração de radicais. A oxidação de compostos orgânicos no ânodo ocorre através da transferência de oxigênio (proveniente da água) para os produtos. Essa transferência é conhecida como reação eletroquímica de transferência de oxigênio, sendo representada pela Equação 26:



Para ativar a água para a reação eletroquímica de transferência de oxigênio, dois mecanismos têm sido propostos: (1) adsorção dissociativa de água; (2) descarga eletrolítica de água (PANIZZA, 2010; PANIZZA, CERISOLA, 2009; FÓTI *et al.*, 1999). No primeiro caso, a água é adsorvida na superfície do ânodo (M) e um radical hidroxila é formado, com indicado pela Equação 27:



Na reação seguinte (Equação 28), radicais hidroxila adsorvidos interagem com o ânodo, de tal forma que uma espécie com maior número de oxidação é formada:



O par redox MO_{x+1}/MO_x na célula eletroquímica atua como um mediador para a oxidação de compostos orgânicos (Equação 29). Essa oxidação é seletiva e através dela ocorre

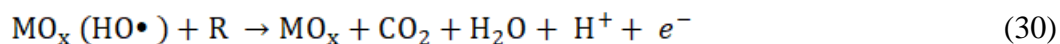
a oxidação parcial de poluentes (R) em solução. Deve-se notar que meios levemente acidificados são necessários para a degradação via oxidação anódica mediada.



A espécie RO é o poluente oxidado, enquanto MO_x recebe a denominação de “oxigênio ativo” quimissorvido, formado usando eletrodos baseados em Pt-Ru com atividade catalítica. O “eletrodo ativo” é definido para este mecanismo. Dessa forma, o material do ânodo é de suma importância na determinação do mecanismo de oxidação de orgânicos. (ANGLADA; URTIAGA; ORTIZ, 2009; KAPALKA; FÓTI; COMNINELLIS, 2010; PANIZZA; CERISOLA, 2009; COMNINELLIS, 1994).

No caso da descarga eletrolítica da água, os radicais hidroxila produzidos apresentam interação fraca com a superfície do ânodo, de modo que podem reagir diretamente com os compostos orgânicos. Assim, radicais hidroxila adsorvidos fisicamente na superfície do ânodo mineralizam os compostos orgânicos para CO_2 e água.

Nesse mecanismo, são considerados os eletrodos “não-ativos”, pelos quais nenhum sítio ativo catalítico é fornecido para reagir diretamente com os compostos orgânicos. Em outras palavras, o anodo fornece um local inerte para remover os elétrons e somente a oxidação da água ocorre na superfície do anodo. Portanto, a oxidação não seletiva de orgânicos ocorre e a mineralização completa pode ser realizada com base na reação dada pela Equação 30:



3.9.2.2 Oxidante eletrogerado: geração de H_2O_2 e processo eletro-Fenton

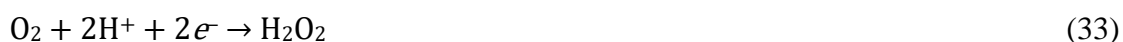
A eletrooxidação por peróxido de hidrogênio eletrogerado pode ser considerada de dois tipos: *in loco*, na qual um reator eletrolítico produz o peróxido de hidrogênio para uso descontínuo, ou *in situ*, na qual uma solução contendo um composto orgânico a ser oxidado pode gerar peróxido de hidrogênio simultaneamente. Como exemplo do processo *in situ*, a

literatura tem mostrado a viabilidade do uso do peróxido de hidrogênio eletrogerado para tratamento de efluentes aquosos industriais.

Em processos eletrolíticos, o peróxido de hidrogênio pode ser produzido através de uma reação catódica empregando-se o oxigênio como principal reagente. A redução do oxigênio, em meio aquoso, pode ser representada pelas reações dadas pelas Equações 31 e 32:



No entanto, trata-se de um sistema complexo, no qual a reação global envolve a transferência de quatro elétrons e o produto final é a água, conforme as Equações 33 e 34:



O peróxido de hidrogênio ($E^0 = 1,8 \text{ V EPH}$) pode ser eletroquimicamente gerado em meio ácido através da redução das moléculas de oxigênio geradas em eletrodos de carbono (NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012).

No processo eletro-Fenton uma pequena quantidade de íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} é adicionada à solução. A reação de Fenton envolve reações da espécie peróxido de hidrogênio (H_2O_2) dissolvido na presença de íons de ferro. O processo Fenton utiliza íons ferrosos (Fe^{2+}) ou férricos (Fe^{3+}) como catalisadores, em meio ácido, para promover a decomposição de H_2O_2 e, assim, gerar radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) (Equações 35 e 36) (BRILLAS *et al.*, 2004a).



O método da peroxi-coagulação utiliza uma célula contendo um ânodo de ferro de sacrifício e um cátodo de difusão de O_2 . Neste caso, a matéria orgânica é simultaneamente

removida a partir do ataque por radicais HO• produzidos a partir da reação de Fenton entre H₂O₂ e Fe²⁺, bem como por sua coagulação com Fe(OH)₃ (BRILLAS *et al.*, 2004b).

3.9.3 Clarificação de caldo de cana-de-açúcar por processos eletroquímicos

A literatura a respeito de processos de clarificação de caldo de cana-de-açúcar ou similares é muito escassa. Conhece-se o trabalho de Dwivedi e Zulfiqarali (2015), que estudaram a clarificação do caldo empregando eletrodos de grafite recobertos com polipirrol (ppy), por ser mais condutor que o grafite. Foram avaliadas propriedades como cor, pH, turbidez, polarização e Brix do caldo. Realizaram-se experimentos com potenciais aplicados de 5, 10 e 15 V. A eletrólise foi realizada até uma hora a temperatura constante de 30 °C. Os resultados mostraram que a turbidez diminuiu em função da voltagem e do tempo aplicados, com redução do valor inicial de 13 NTU para 8 NTU com a aplicação de 15 V.

De um modo geral, os autores afirmaram que o processo eletroquímico com a aplicação dos eletrodos revestidos com polipirrol foi eficiente na clarificação do caldo do caldo de cana-de-açúcar.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES

Caldo 1: obtido com casca a partir da cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum L.*), adquirido no comércio 1 e armazenado a -15 °C em freezer.

Caldo 2: obtido com casca a partir da cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum L.*), adquirido no comércio 2 e armazenado a -15 °C em freezer.

O corante índigo trissulfonato (CAS 67627-18-3, pureza > 60%, Sigma-Aldrich) e fosfato de potássio monobásico (CAS 7778-77-0, P.A., Vetec) foram usados nas análises de concentração de ozônio dissolvido.

Para as análises de HPLC, foram usados como solventes água Milli-Q® e acetonitrila (grau HPLC, Merck).

Para as análises dos compostos fenólicos, foram usados os seguintes reagentes:

- Reagente Folin-Ciocalteau (Sigma-Aldrich);
- Carbonato de cálcio (CAS 471-34-1, Sigma -Aldrich);

Para geração de ozônio foi utilizado oxigênio com 99% de pureza.

Para os ensaios eletroquímicos:

- Eletrodo de Ti/RuO₂ – DeNora;
- Placa de eletrodo de grafite fornecido pela Universidade Federal de São Carlos.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar

Os experimentos foram realizados em batelada em um reator de vidro de 2 L encamisado, provido de entrada e saída de gás. O caldo de cana foi inserido no reator e os ensaios foram conduzidos sob agitação magnética contínua e com temperatura controlada por um banho termostático (Julabo modelo ME F25).

O reator é alimentado por uma corrente gasosa (O₂+O₃), fornecido por um gerador de ozônio (Multivácuo, modelo MV-06/220) baseado em descarga elétrica em alta tensão (efeito corona). O gerador é alimentado por um cilindro contendo oxigênio 99%, à pressão de 1,0 kgf cm⁻². O gás passa por um espectrofotômetro (Shimadzu, modelo MultiSpec1501), utilizado para medida de concentração de ozônio no gás; detalhes das análises estão na seção 4.3.2.

A vazão de gás é medida por um medidor de fluxo mássico (Matheson, modelo 8270). Mantendo-se a válvula 2 fechada (Figura 12A), aciona-se o gerador e se aguarda até que a concentração de ozônio na mistura O₂+O₃ estabilize, alcançando a dose necessária de ozônio para os ensaios. Após a estabilização da concentração de ozônio no gás, a válvula 2 é aberta (Figura 12B), de modo que o gás entra no reator por meio de um difusor cilíndrico em cerâmica e a saída do gás do reator é lida no espectrofotômetro. Uma vez estabelecido o contato entre o gás e o líquido, retiram-se amostras nos tempos 0, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. O ozônio não reagido no gás de saída do reator é decomposto em solução aquosa contendo 5% de iodeto de potássio (KI) e liberado para o ambiente. Na tabela 3 é apresentada a potência real utilizada no ozonizador para alcançar determinada concentração desejada.

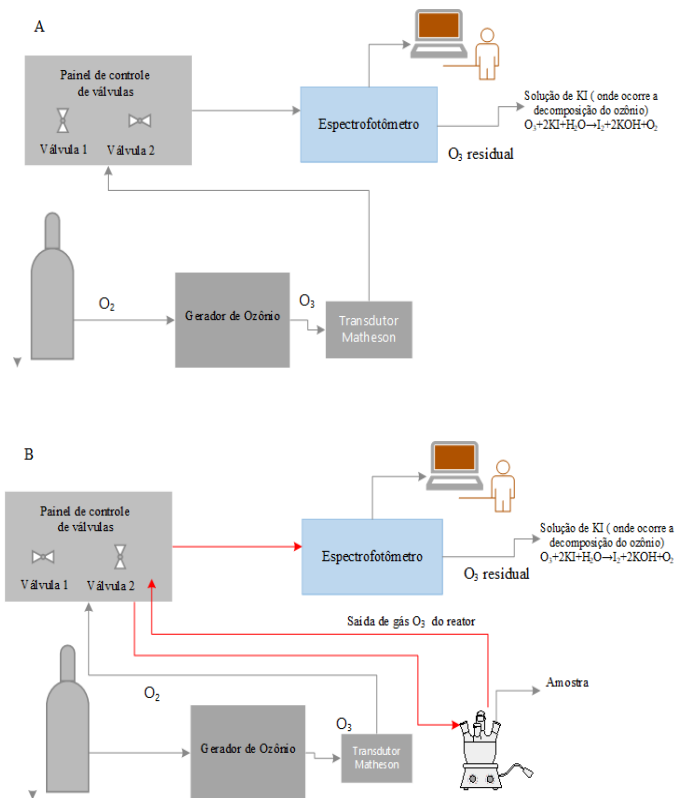


Figura 12 - Fluxograma simplificado do aparato experimental. (A) (válvula 2 fechada); (B) válvula 2 aberta.

Tabela 3 - Parâmetros operacionais do ozonizador.

Ozônio alimentado ao reator ($mg L^{-1}$)	Potência (W)
8	80
20	160
8	80
20	160
14,5	120
14,5	120
6	60
23	160
14,5	120
14,5	120
14,5	120

4.2.1.1 Planejamento experimental para os ensaios de ozonização

Para avaliar os efeitos combinados das variáveis independentes (temperatura e pH) sobre as variáveis dependentes (remoção de cor ICUMSA e remoção de compostos fenólicos ao final de 120 minutos de ozonização), empregou-se um projeto experimental composto central rotacional (DOE) (BOX; HUNTER; HUNTER, 2005), com nove ensaios, com duas repetições no ponto central. Para esse primeiro planejamento, a vazão de gás e a concentração de ozônio no gás alimentado ao reator foram fixadas nos valores de $0,6 \text{ L min}^{-1}$ e 20 mg L^{-1} , respectivamente. A caracterização do caldo 1 são apresentados na Tabela 4 e as condições dos ensaios, na Tabela 5. Os experimentos foram realizados utilizando caldo de cana-de-açúcar primário (caldo 1), com aproximadamente 16 Brix. Na Figura 13 é apresentado esquematicamente o planejamento experimental.

Tabela 4 - Caracterização físico-química do caldo de cana-de-açúcar 1.

Parâmetros	Caldo de cana <i>in natura</i> a 26 °C
pH	5,5
Concentração de sólidos solúveis (Brix)	16
Cor ICUMSA (UI)	31000
Sacarose (g L^{-1})	$160,2 \text{ g L}^{-1}$
Compostos fenólicos totais ($\text{mg de ácido gálico L}^{-1}$)	556
Viscosidade dinâmica (mPa s^{-1})	1,28
Densidade relativa	1,08

Tabela 5 - Condições do planejamento experimental para estudo da ozonização do caldo de cana-de-açúcar (caldo 1).

Experimento	pH	Variável codificada	Temperatura (°C)	Variável codificada
1	7,0	-1	40	-1
2	9,0	1	40	-1
3	7,0	-1	60	1
4	9,0	1	60	1
5	8,0	0	35	-1,41
6	8,0	0	64	1,41
7	6,5	-1,41	50	0
8	9,4	1,41	50	0
9 (Central)	8,0	0	50	0
10 (Central)	8,0	0	50	0

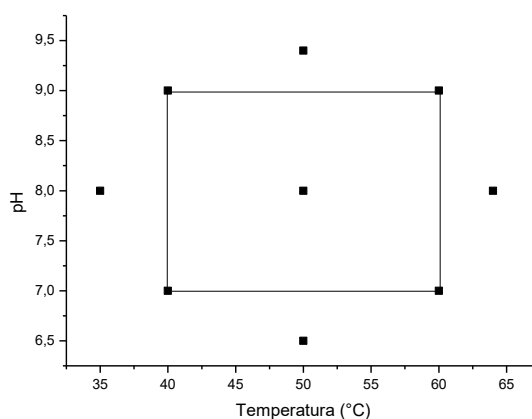


Figura 13 - Experimentos do planejamento composto central com $\alpha = \sqrt{2}$.

Na Tabela 6 é apresentada a caracterização físico-química do caldo de cana-de-açúcar 2. Para o segundo planejamento, a vazão foi mantida em 1 L min^{-1} e o pH foi mantido livre. O planejamento foi realizado com diferentes concentrações de ozônio no gás à entrada do reator e temperatura de acordo com as condições dos ensaios apresentados na Tabela 7. O tempo de ensaio foi de 60 minutos. Os experimentos foram realizados utilizando caldo de cana-de-açúcar primário (caldo 2), com aproximadamente 18 Brix. A Figura 14 apresenta o planejamento.

Tabela 6 - Caracterização físico-química do caldo de cana-de-açúcar 2.

Parâmetros	Caldo de cana <i>in natura</i> a 25 °C
pH	5,5
Concentração de sólidos solúveis (Brix)	18
Cor ICUMSA (UI)	35000
Sacarose (g L ⁻¹)	180,2 g L ⁻¹
Compostos fenólicos totais (mg de ácido gálico L ⁻¹)	556
Viscosidade dinâmica (mPa s ⁻¹)	1,28
Densidade relativa	1,08

Tabela 7 - Condições do planejamento experimental para estudo da ozonização do caldo de cana-de-açúcar (caldo 2).

Ensaio	Temperatura (°C)	Variável codificada	Ozônio alimentado ao reator (mg L ⁻¹)	Variável codificada	Potência (W)
1	40	-1	8	-1	80
2	40	-1	20	1	160
3	70	1	8	-1	80
4	70	1	20	1	160
5	33	-1,41	14,5	0	120
6	76	1,41	14,5	0	120
7	55	0	6	-1,41	60
8	55	0	23	1,41	160
9 (Central)	55	0	14,5	0	120
10 (Central)	55	0	14,5	0	120
11 (Central)	55	0	14,5	0	120

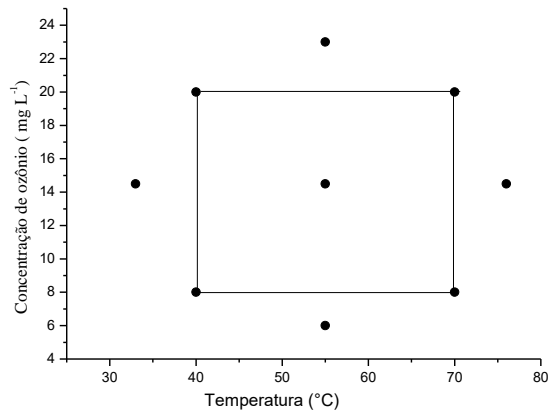


Figura 14 - Experimentos do planejamento composto central com $\alpha = \sqrt{2}$.

4.2.2. Experimentos eletroquímicos

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em batelada em uma célula de fluxo em acrílico de 55 mL, provido de entrada e saída de líquido e com hastes metálicas para a conexão elétrica. Os eletrodos foram conectados a uma fonte geradora de energia (modelo Minipa MPS 3005A). Os eletrodos utilizados foram: Ti/RuO₂ (ânodo) e placa de grafite (cátodo), ambos com área de 15 cm². O volume total de caldo de cana empregado no sistema foi de 250 mL. Os ensaios foram conduzidos sob agitação magnética contínua, e com temperatura controlada por aquecimento de acordo com cada experimento e lida por meio de um termômetro inserido no líquido contido no béquer; o sistema permanecia em recirculação com o auxílio de uma bomba peristáltica (Provitec AWN-5900AXD). A vazão utilizada foi de 10 mL min⁻¹. A célula funciona em fluxo, e o líquido contido no recipiente foi recirculado pela bomba. Na Figura 16 apresenta-se o esquema do aparato experimental empregado nos experimentos. As Figuras 15-17 apresentam o fluxograma do aparato experimental, fotografia do aparato experimental e a vista explodida da célula eletroquímica, respectivamente. O caldo de cana-de-açúcar 2 foi utilizado para esses experimentos. Na tabela 8 são apresentados os parâmetros operacionais na fonte geradora de energia.

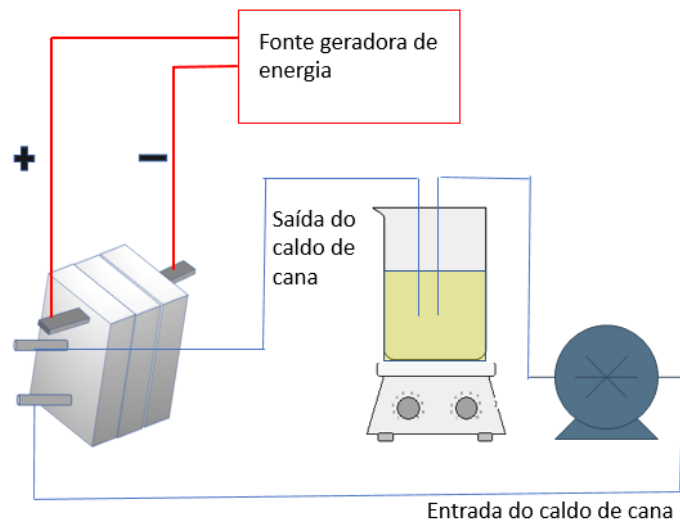


Figura 15 - Esquema simplificado do equipamento empregado nos experimentos eletroquímicos.

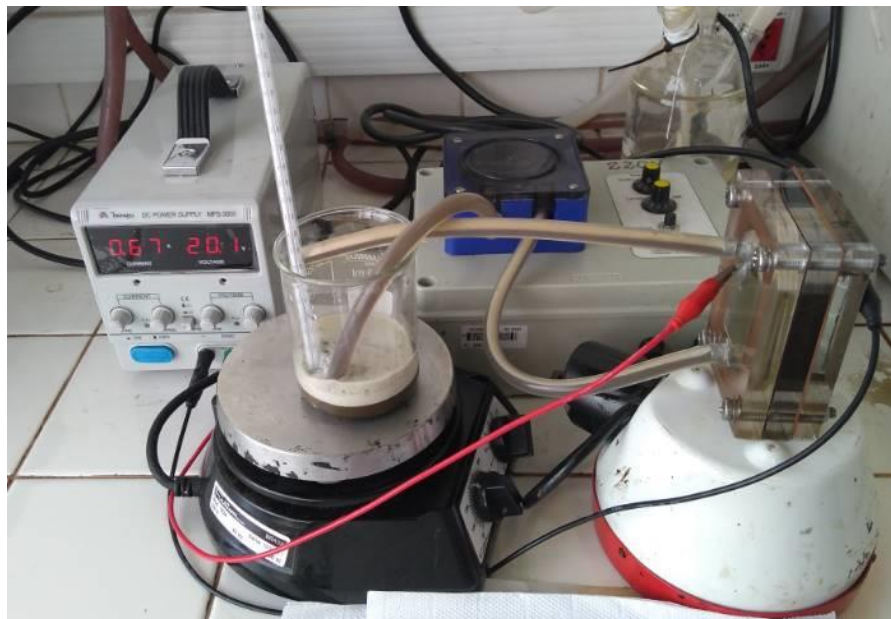


Figura 16 - Aparato experimental empregado nos experimentos eletroquímicos.



Figura 17 - Vista explodida da célula eletroquímica com os encaixes para os eletrodos.

Tabela 8 - Parâmetros operacionais dos experimentos eletroquímicos: voltagem, corrente e a potência correspondente.

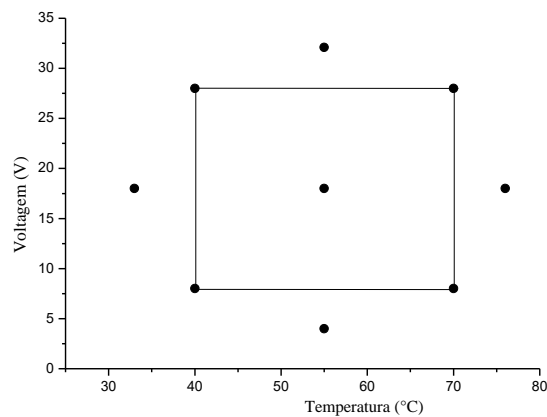
Voltagem (V)	I (A)	Potência = $U \times I$ (W)
8	0,046	0,368
28	1,19	33,32
8	0,046	0,368
28	1,19	33,32
18	0,62	11,16
18	0,62	11,16
4	0,013	0,052
32,1	0,25	8,025
18	0,62	11,16
18	0,62	11,16
18	0,62	11,16

4.2.2.1 Planejamento experimental

Para avaliar os efeitos combinados das variáveis independentes (temperatura e tensão) sobre as variáveis dependentes (remoção de cor ICUMSA e compostos fenólicos), empregou-se um projeto experimental composto central rotacional (DOE), delineado no programa Statistica (StatSoft), com 9 ensaios. Na Tabela 9 são apresentados os ensaios para o planejamento experimental, identificados na Figura 18.

Tabela 9 - Condições do planejamento experimental para estudo da degradação eletroquímica do caldo de cana-de-açúcar 2.

	Temperatura (°C)	Variável codificada	Voltagem (V)	Variável codificada
1	40	-1	8	-1
2	40	-1	28	1
3	70	1	8	-1
4	70	1	28	1
5	33	-1,41	18	0
6	76	1,41	18	0
7	55	0	3,9	-1,41
8	55	0	32,1	1,41
9 (Central)	55	0	18	0
10 (Central)	55	0	18	0
11 (Central)	55	0	18	0

Figura 18 - Experimentos do planejamento composto central com $\alpha = \sqrt{2}$.

4.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

4.3.1 Concentração de ozônio no gás

O ozonizador utilizado foi concebido para funcionar a pressões de até 2 bar e sua faixa de geração é de 0-50 mg L⁻¹ O₃. A concentração de ozônio na fase gasosa para os experimentos foi monitorada utilizando-se um espectrofotômetro (Multispec-1501, Shimadzu) no comprimento de onda de 254 nm, utilizando uma célula de fluxo com caminho óptico de 1

cm. A concentração de ozônio foi calculada pela Equação 37, conforme a Lei de Beer-Lambert (GOTTSCHALK, LIBRA e SAUPE, 2000).

$$C_{O_3} = \frac{A}{\varepsilon \cdot b} \quad (37)$$

Em que A é a absorvância, b é o caminho óptico, C_{O_3} é a concentração molar de ozônio no gás e ε , o coeficiente de absorção molar do ozônio em fase gasosa em 254 nm ($2950 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (GOTTSCHALK, LIBRA e SAUPE, 2000).

4.3.2 Concentração de compostos fenólicos

Para determinar a concentração total de compostos fenólicos, 0,25 mL de amostra foram misturados com 6,25 mL de água e 0,5 mL de reagente Folin-Ciocalteu. Após 1 min, foram adicionados 5 mL da solução de Na_2CO_3 %. Logo em seguida as amostras foram armazenadas em um local escuro por 1 hora. Após isso, foi realizada a leitura no espectrofotômetro (UV-vis Varian Cary) em 740 nm (SINGLETON, 1974).

4.3.3 Cromatografia líquida de alta eficiência para análise da sacarose

Essa análise deve ser realizada para quantificar a sacarose presente no caldo de cana após os ensaios realizados. Para tanto, amostras de 20 μL foram analisadas usando um cromatógrafo UFLC Shimadzu, equipado com uma coluna Thermo (AminoGold de 250 mm \times 4,60 mm, 5 μm) com detector de índice de refração (modelo RID-10A, Shimadzu). A fase móvel utilizada foi acetonitrila (fase B) e água Milli-Q (fase A) na proporção 78:22 acetonitrila:água, à vazão de 1 mL min^{-1} , em condição isocrática (THERMO FISCHER, 2019). A temperatura da coluna foi mantida em 30 °C. Foram geradas curvas de calibração de sacarose e soluções-padrão foram preparadas para os açúcares, para elaboração das curvas de calibração (2,5 a 40 g L^{-1}); as amostras foram diluídas 10 vezes. O limite de detecção foi igual a 1,35 g L^{-1} , enquanto o limite de quantificação foi de 4,09 g L^{-1} .

4.3.4 Cor ICUMSA (UI)

A cor ICUMSA foi medida conforme as instruções da norma ICUMSA-GS2/3-9. Pesou-se a massa correspondente a 1 mL da amostra. Para ajustar o pH em 7, adicionou-se 1 mL da solução tampão de trietanolamina (TEA). Uma vez realizado esse procedimento, a amostra foi filtrada em uma membrana de acetato de celulose de 0,45 µm. Logo em seguida a amostra foi levada ao espectrofotômetro para leitura em 420 nm. O cálculo para determinar a cor ICUMSA foi realizado conforme a Equação 39:

$$\text{cor ICUMSA (420nm)} = \left(\frac{A}{\text{densidade} \cdot \left(\frac{\text{Brix}}{100} \right)} \right) \cdot 1000 \quad (39)$$

4.4 ANÁLISES REOLÓGICAS

4.4.1 Viscosidade

A viscosidade das amostras geradas nos experimentos de ozonização e nos ensaios eletroquímicos foi medida empregando um viscosímetro SV-10 AD Japan, disponível no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Realizou-se uma medida para cada amostra (10 mL) inicialmente à temperatura ambiente. Após isso, realizaram-se novas medidas após aquecimento das amostras à mesma temperatura em que foram coletadas em cada experimento.

4.4.2 Tensão Superficial

A tensão superficial foi analisada para as amostras geradas nos experimentos de ozonização e eletroquímicos, empregando um tensiômetro Kruss GmbH (modelo K6) que utiliza o método do anel de Du Nouy. Realizou-se uma medida para cada amostra (10 mL) inicialmente à temperatura ambiente. Após isso, realizaram-se novas medidas após aquecimento das amostras à mesma temperatura em que foram coletadas em cada experimento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CLARIFICAÇÃO DE CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR POR MEIO DE OZONIZAÇÃO

5.1.1 Estudo dos efeitos do pH e temperatura

Os resultados apresentados e discutidos a seguir são resultado de experimentos realizados com o caldo de cana 1, caracterizado conforme apresentado na seção de materiais e métodos. A concentração de ozônio utilizada foi de 20 mg L⁻¹. O pH foi ajustado no início dos experimentos, de acordo com cada condição experimental do planejamento. Em todos os experimentos, o tratamento foi realizado por 120 minutos.

5.1.1.1 Remoção de cor ICUMSA

As Figuras 19-A, B e C apresentam a evolução da porcentagem de remoção de cor ICUMSA do caldo de cana de açúcar em função da dose de ozônio consumido, como resultado da variação de temperatura, para experimentos agrupados pelo pH. Verifica-se na Figura 19-A que as maiores porcentagens de remoção de cor foram de 84,1% e 73,5% para os Exps. 1 e 3 (pH 7), respectivamente, e de 66,6% para o Exp. 5 (pH 8) apresentado na Figura 19-C. Dessa forma, os Exps. 1, 3 e 5, realizados em temperaturas entre 35 e 60 °C, com pH inicial de 7 ou 8, apresentam as maiores remoções de cor.

Na Figura 19-C, verifica-se também importante remoção de cor correspondente ao Exp. 6 e experimentos realizados na condição do ponto central, em torno de 50-55%, realizados com pH inicial de 8. Por outro lado, de acordo com a Figura 19-B, verifica-se que não ocorre remoção apreciável de cor em pH 9 ou superior, uma vez que essa condição favorece o escurecimento do caldo e dificulta o processo de clarificação. Tal fato foi observado por Bourzutschky (2005), segundo o qual a formação de cor é dez vezes maior para pH acima de 7 quando se compara com pH 5. Tal observação pode ser complementada com o trabalho de Nguyen (2013), que relata que para pH 9 os produtos de degradação alcalina dos açúcares da hexose são compostos coloridos que consistem em ácidos carboxílicos, compostos carbonílicos e alguns polímeros, que podem levar à formação de cor adicional.

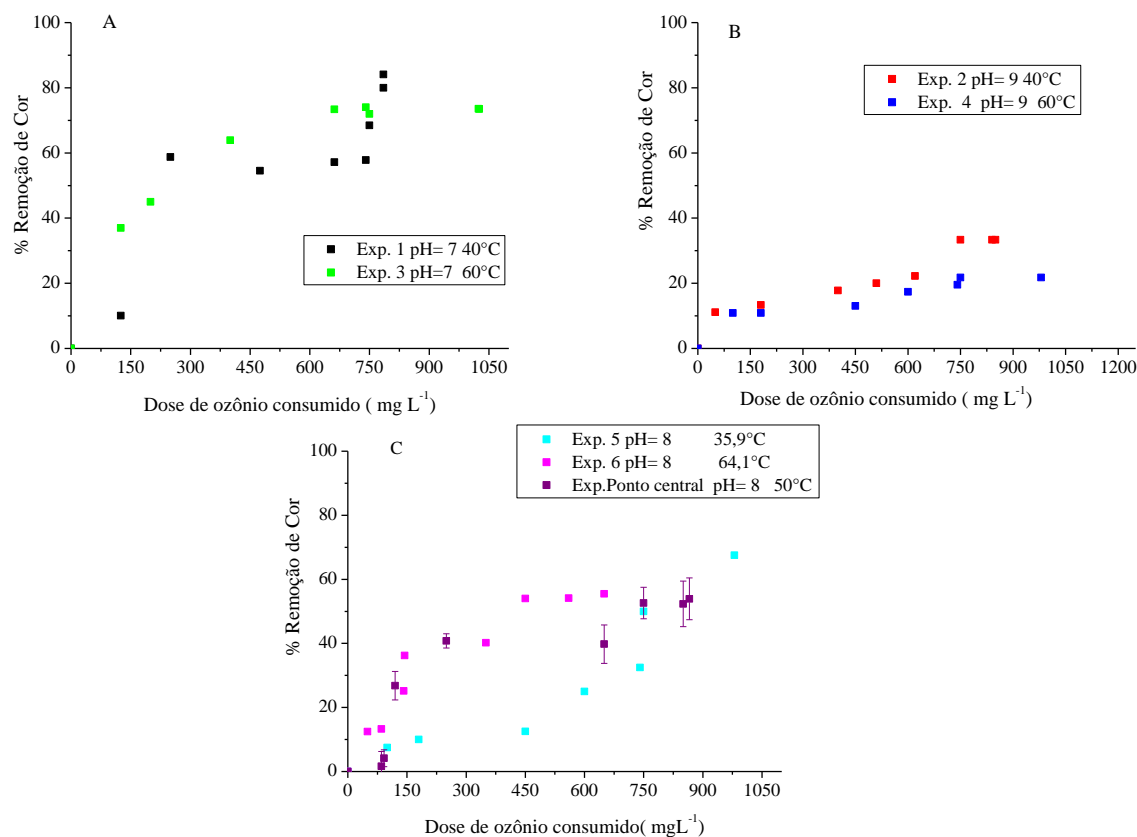


Figura 19 - Remoção percentual de cor ICUMSA ao final de 120 minutos para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 1. A) Exps. 1 e 3. B) Exps. 2 e 4. C) Exps. 5, 6 e ponto central. Para o ponto central, tem-se remoção de $(52,8 \pm 0,5)\%$. Condições: vazão de gás, $0,6 \text{ L min}^{-1}$; concentração de O_3 no gás alimentado ao reator, 20 mg L^{-1} . Cor ICUMSA inicial de $(40280 \pm 7929) \text{ UI}$.

As Figuras 20-A, B e C apresentam a remoção percentual de cor em função da dose de ozônio, com destaque para o efeito do pH, mantendo-se a temperatura. Como indicam as Figuras 20-A e B, obtiveram-se maiores remoções de cor nos Exps. 1 (84,1%) e 3 (73,5%), ambos realizados em pH 7 e temperaturas de 40 e 60 °C, respectivamente. Na Figura 20-C pode-se verificar que os experimentos realizados no ponto central e o Exp. 7 apresentaram entre 50-60% de remoção de cor, maiores quando comparadas à obtida no Exp. 8 (28,8%), realizado em pH 9,4.

Um fator a ser evidenciado na discussão dos resultados dos experimentos em que o pH se mostrou relevante quanto à remoção de cor é a dependência da solubilidade do ozônio com o pH. O pH também é um dos principais fatores que influenciam a decomposição de ozônio na água. Como regra geral, para $\text{pH} < 7$, essa variável exerce um leve efeito sobre a decomposição do ozônio, mas em pH mais alto, a taxa de decomposição aumenta, de acordo

com Beltrán (2000) em meio alcalino, há elementos na reação chamados de iniciadores, inibidores e promotores da decomposição do ozônio. Os iniciadores são aquelas substâncias, como o íon hidroperóxido (a forma iônica do peróxido de hidrogênio), que reagem diretamente com o ozônio para produzir o radical iônico superóxido. Essas reações são reações de iniciação. O radical íon superóxido é a chave para a propagação de espécies de radicais livres, porque reage rapidamente com o ozônio para produzir para produzir radicais livres, como o radical íon ozoneto ($O_3^{\cdot-}$), que pode levar à formação de radicais hidroxila.

Por outro lado, há compostos consumidores de radicais HO^{\cdot} . Alguns exemplos são os álcoois terciários, compostos com grupos alquil e ácido acético. Ânions bicarbonato e carbonato também são inibidores que podem suprimir completamente as reações das espécies responsáveis pela cor com radicais hidroxila.

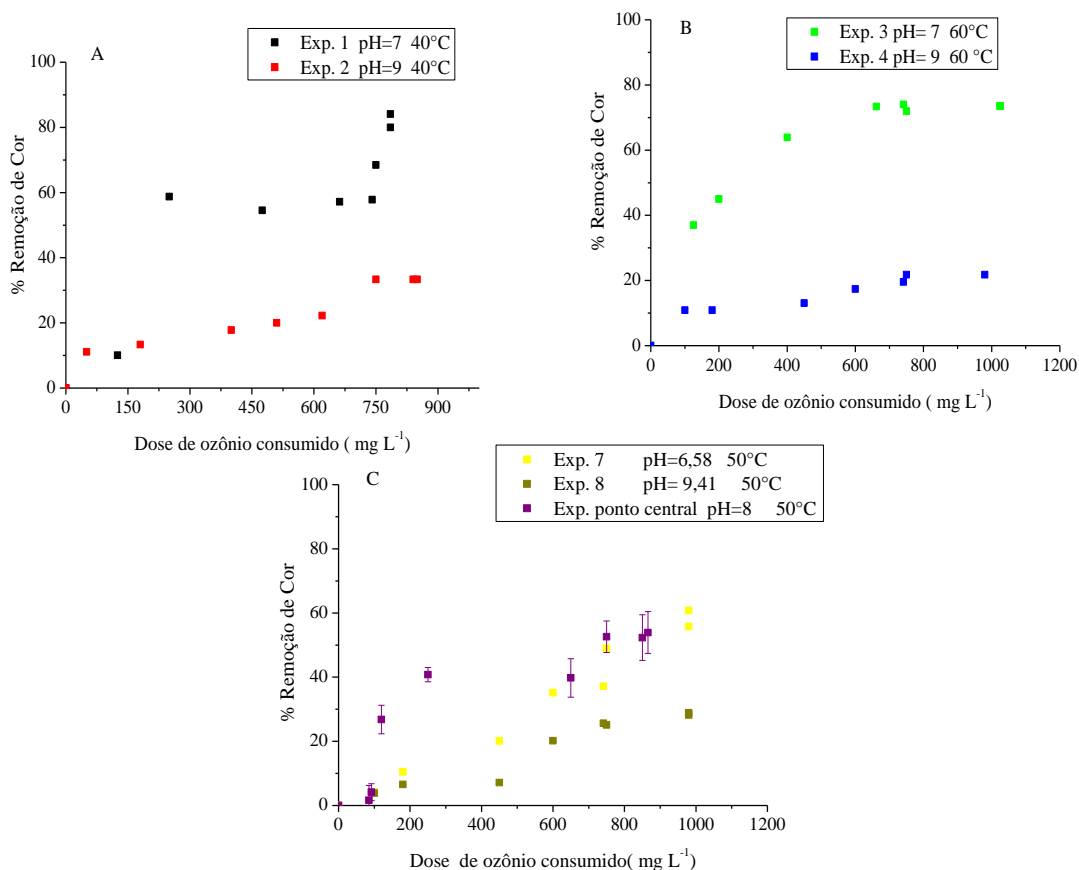


Figura 20 - Remoção percentual de cor ICUMSA ao final de 120 minutos para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 1. A) Exps. 1 e 2. B) Exps. 3 e 4. C) Exps. 7, 8 e ponto central. Para o ponto central, tem-se remoção de $(52,8 \pm 0,5)\%$. Condições: vazão de gás, $0,6 \text{ L min}^{-1}$; concentração de O_3 no gás alimentado ao reator, 20 mg L^{-1} . Cor ICUMSA inicial de $(40280 \pm 7929) \text{ UI}$.

5.1.1.2 Remoção de compostos fenólicos

As Figuras 21-A, B e C apresentam os resultados de remoção de compostos fenólicos totais em função da dose de ozônio consumido, com destaque para o efeito da temperatura, mantendo-se o pH. De modo geral, verifica-se que para todos os experimentos realizados em torno de 60 °C, a remoção porcentual foi menor, sendo de 40% (Exp. 3, Figura 21-A), 54% (Exp. 4, Figura 21-B) e 40% (Exp. 6, Figura 21-C).

Na Figura 21-B, observa-se que a maior remoção dos compostos fenólicos ocorreu para o Exp. 2, com 80% de remoção. Também se deve comparar o Exp. 4, realizado a 60 °C e no qual se obteve remoção de 60%, com o Exp.2, realizado a 40 °C, resultando em 80% de remoção de compostos fenólicos. Pode-se sugerir que essa diferença de remoção está relacionada com a temperatura, ou seja, a solubilidade do gás ozônio é menor para temperaturas mais altas. Benitez *et al.* (1997) estudaram o efeito da ozonização sobre a degradação de ácido p-benzoico (7×10^{-4} mol L⁻¹) em meio aquoso em pH 5 (40 °C) e pH 9 (20 °C). Os autores afirmaram que a temperatura em torno de 40 °C foi a que melhor favoreceu a degradação de ácido p-benzoico em pH 5, com 83% de remoção. Os autores também realizaram a comparação com experimentos realizados em pH 9 e 20 °C, obtendo 98%. Os autores explicaram que o aumento do pH leva a um incremento da conversão e, subsequentemente, na taxa de oxidação para o ácido p-hidroxibenzoico. A explicação desse efeito foi atribuída ao ânion originado da dissociação dos ácidos, que são mais reativos que as formas não dissociadas. Esses ânions são favorecidos em valores de pH mais altos.

De acordo com o trabalho de Beltrán-Heredia *et al.* (2001), os autores utilizaram 100 mg L⁻¹ do ácido p-hidroxibenzoico com temperaturas de 10, 20, 30 e 40 °C, em pH de 2, 5, 7 e 9. Os autores afirmaram que a remoção do composto aumentou com a temperatura, sendo a maior remoção (93%) obtida em 40 °C. Segundo os autores, dois efeitos opostos devem ser considerados: quando a temperatura aumenta, a constante da taxa de reação também aumenta, mas a concentração de ozônio em equilíbrio diminui. Ainda de acordo com os autores, a temperatura e pH apresentaram efeito positivo na degradação do ácido p-hidroxibenzoico.

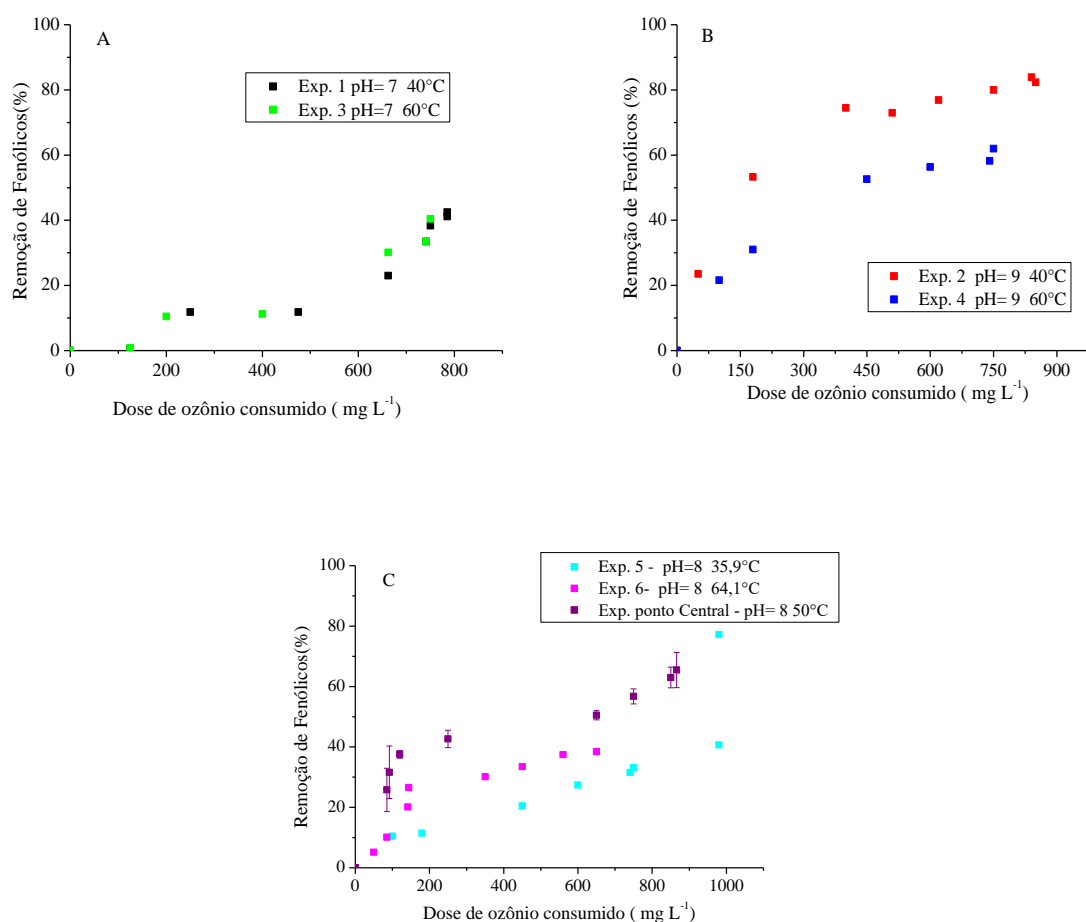


Figura 21 Remoção porcentual de compostos fenólicos ao final de 120 minutos para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 1. A) Exps. 1 e 3. B) Exps. 2 e 4. C) Exps. 5, 6 e ponto central. Para o ponto central, tem-se remoção de $(65,5 \pm 5,8)\%$. Condições: vazão de gás, $0,6 \text{ L min}^{-1}$; concentração de O_3 no gás alimentado ao reator, 20 mg L^{-1} . Concentração inicial de compostos fenólicos de $(510,3 \pm 59,1) \text{ mg GAL}^{-1}$.

As Figuras 22-A, B e C apresentam os resultados de remoção de compostos fenólicos totais (%) em função da dose de ozônio consumido, para experimentos realizados mantendo-se a temperatura constante e variando-se o pH inicial. Observa-se na Figura 22-A que para o Exp. 1 (pH 7) a remoção foi menor (40%), quando comparada à obtida no Exp. 2, realizado em pH 9 e no qual se obteve 80% de remoção de compostos fenólicos. Observação similar aplica-se à Fig. 22-B, que mostra que os Exps. 3 (pH 7) e 4 (pH 9) apresentaram remoções de 40% e 60%, respectivamente. Por outro lado, a Figura 22-C indica que para o Exp. 7 obtiveram-se 80% de remoção, desempenho melhor que o obtido nos ensaios realizados no ponto central, todos realizados a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Há um fator importante que deve ser considerado:

para pH 6,58 (Exp. 7) são necessários 1000 mg L⁻¹ de dose de ozônio consumido para alcançar 80% de remoção, ao passo que em pH 8 a dose necessária é menor (850 mg L⁻¹) para alcançar 65% de remoção.

Os resultados obtidos para o ponto central podem ser comparados preliminarmente com o trabalho de Sartori *et al.* (2018), que estudaram a ozonização de compostos fenólicos (ácido cafeico e rutina, 250 mg L⁻¹, em solução aquosa) em pH 7,8 e 50 °C. Os autores verificaram que houve mineralização do composto estudado com 132 mg L⁻¹ de ozônio consumido. Por sua vez, o resultado do Exp. 7 pode ser comparado ao obtido por Beltrán, García-Araya e Giráldez (2006), que estudaram a ozonização do ácido gálico em meio aquoso (0,25 g L⁻¹, pH 5 e temperatura de 25 °C). Os autores alcançaram 95% de remoção do ácido gálico com a concentração e ozônio de 40 mg L⁻¹. Segundo os autores, a ozonização do ácido gálico resulta subprodutos como os ácidos cetomalônico e oxálico.

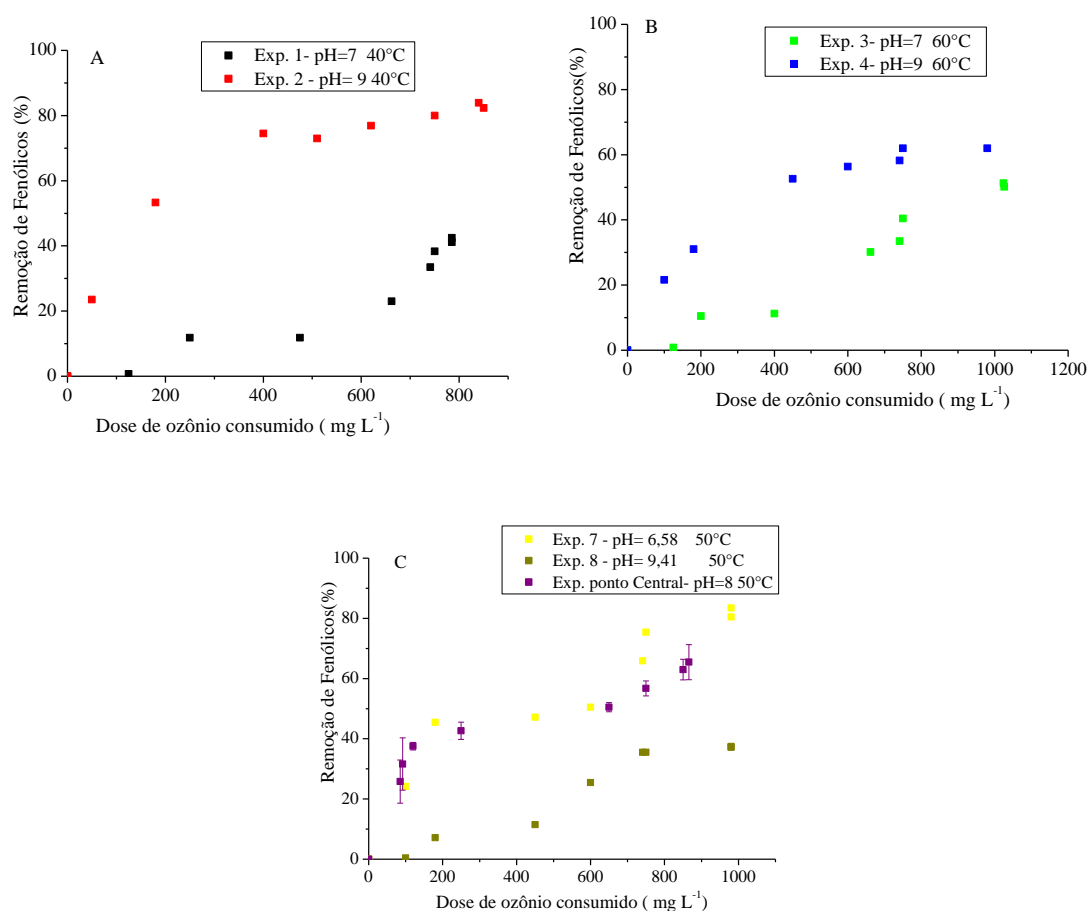


Figura 22 - Remoção porcentual de compostos fenólicos ao final de 120 minutos para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 1. A) Exps. 1 e 2. B) Exps. 3 e 4. C) Exps. 7, 8 e ponto central. Para o ponto central, tem-se remoção de $(65,5 \pm 5,8)\%$. Condições: vazão de gás, $0,6 \text{ L min}^{-1}$; concentração de O_3 no gás alimentado ao reator, 20 mg L^{-1} . Concentração inicial de compostos fenólicos de $(510,3 \pm 59,1) \text{ mg GAL L}^{-1}$.

5.1.1.3 Concentração de sacarose

O controle da concentração de sacarose durante a clarificação é muito importante, uma vez que, dependendo do valor de pH, pode ocorrer a inversão (hidrólise) desse açúcar (meio ácido, $\text{pH} < 7$) por via direta ou a degradação por via radicalar (meio alcalino, $\text{pH} > 7$). As Figuras 23-A, B e C apresentam a evolução da concentração de sacarose no decorrer da ozonização.

Verifica-se na Figura 23-A que em pH 7, independentemente da temperatura, não ocorreu degradação significativa da sacarose, sendo de apenas 2% e 6% para os Exps. 1 e 3, respectivamente. Por outro lado, na Figura 23-B, verifica-se que as perdas de sacarose foram

elevadas para o Exp. 2 (43%) e Exp. 4 (40%). Na Figura 23-C, verifica-se que ambos os experimentos realizados com pH 8 resultaram em perdas de sacarose em torno de 37%.

Os resultados obtidos para pH acima de 7 podem ser explicados conforme observado por Araújo (2007), que relata que a reação de decomposição da sacarose por hidrólise (quebra da molécula de sacarose resultando em frutose e glicose) está relacionada ao aumento do pH. Por outro lado, de acordo com Spencer (1932), quando o meio se encontra alcalino e este é aquecido acima de 55 °C, há favorecimento da formação de substâncias cíclicas como caramelos, polifenóis e ácidos orgânicos.

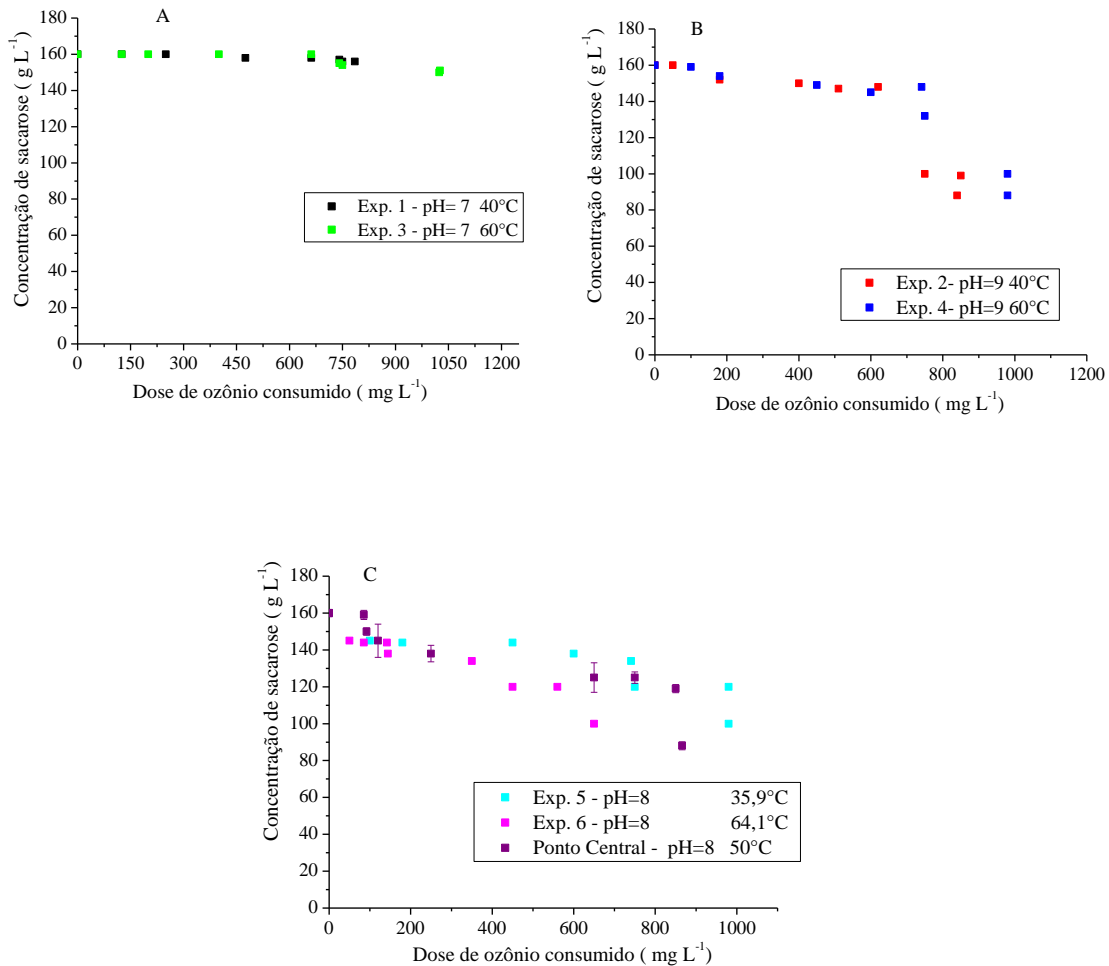


Figura 23 - Evolução da concentração de sacarose ao final de 120 minutos para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 1. A) Exps. 1 e 3. B) Exps. 2 e 4. C) Exps. 5, 6 e ponto central. Concentração final de sacarose para o ponto central de $(81,0 \pm 0,6)$ g L⁻¹. Condições: vazão de gás, 0,6 L min⁻¹; concentração de O₃ no gás alimentado ao reator, 20 mg L⁻¹. Concentração inicial de sacarose de $(160,0 \pm 0,5)$ g L⁻¹.

Finalmente, as Figuras 24-A, B e C apresentam as análises da concentração da sacarose em função da dose de ozônio consumido, para experimentos em diferentes pH e agrupados conforme a temperatura em que foram realizados. Como já comentado, de modo geral, observa-se que, para todas as temperaturas, a degradação da sacarose é maior em meio alcalino, particularmente em pH 9.

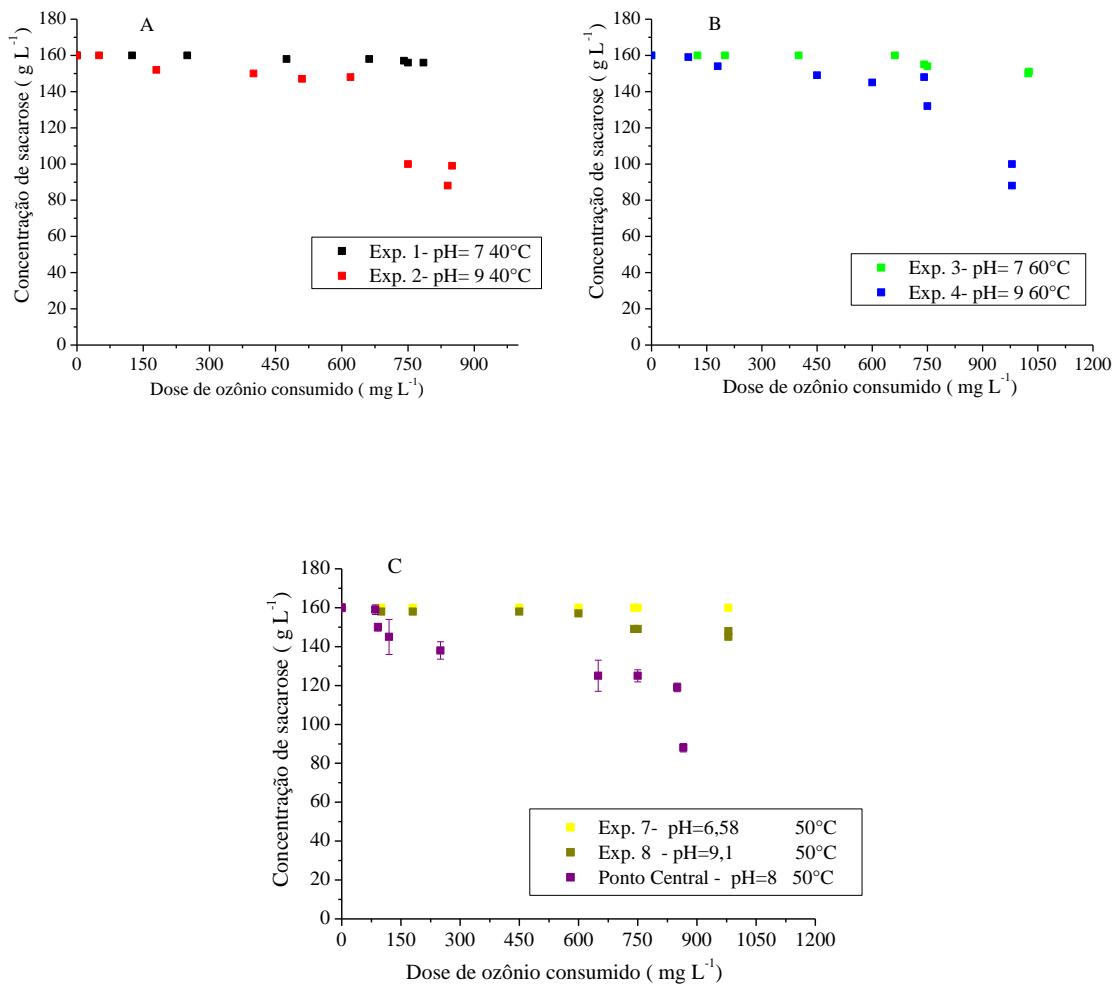


Figura 24 - Evolução da concentração de sacarose ao final de 120 minutos para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 1. A) Exps. 1 e 2. B) Exps. 3 e 4. C) Exps. 7, 8 e ponto central. Concentração final de sacarose para o ponto central de $(81,0 \pm 0,6)$ g L⁻¹. Condições: vazão de gás, 0,6 L min⁻¹; concentração de O₃ no gás alimentado ao reator, 20 mg L⁻¹. Concentração inicial de sacarose de $(160,0 \pm 0,5)$ g L⁻¹.

5.1.1.4 Análise estatística: remoção porcentual de cor ICUMSA e concentração de sacarose remanescente

Os valores das variáveis independentes (temperatura e pH) e dependentes (remoção porcentual de cor ICUMSA e concentração de sacarose remanescente, ambas ao final de 120 minutos) são apresentados na Tabela 10. Os valores iniciais da concentração de sacarose para todos os experimentos do planejamento foram iguais a $(160,0 \pm 0,5)$ g L⁻¹.

Tabela 10 - Valores reais e codificados das variáveis independentes (temperatura e pH) e valores das respostas (remoção porcentual de cor ICUMSA e concentração de sacarose, ambas ao final de 120 min), para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 1.

Exp.	Temperatura (°C)	Variável codificada (X ₁)	pH	Variável codificada (X ₂)	Respostas	
					% Remoção de cor ICUMSA (Y ₁)	Concentração de sacarose remanescente (g L ⁻¹) (Y ₂)
1	40,0	-1,00	7,00	-1,00	84,1	155
2	40,0	-1,00	9,00	1,00	27,7	88
3	60,0	1,00	7,00	-1,00	73,5	150
4	60,0	1,00	9,00	1,00	25	87
5	35,9	-1,41	8,00	0,00	66,6	100
6	64,1	1,41	8,00	0,00	55,4	100
7	50,0	0,00	6,58	-1,41	60,2	160
8	50,0	0,00	9,41	1,41	28,8	145
9 (central)	50,0	0,00	8,00	0,00	53,1	80,5
10(central)	50,0	0,00	8,00	0,00	52,4	81,4

Para analisar a influência do pH e da temperatura quanto à porcentagem de remoção de cor ICUMSA ao final de 120 min de tratamento por ozonização, foi realizada a análise estatística. A Equação 40 corresponde ao modelo de superfície de resposta obtido.

$$Y_1 = 52,752 - 3,642X_1 + 4,081X_1^2 - 18,663X_2 - 4,168X_2^2 + 1,975X_1X_2 \quad (40)$$

Os resultados da análise de variância (ANOVA) para a resposta remoção porcentual de cor ICUMSA ao final de 120 minutos de tratamento são apresentados na Tabela 11. A análise

indica efeito significativo do pH (linear e quadrático) e da temperatura (linear) e o efeito da temperatura quadrática com coeficiente de confiança de 95%. O valor de R^2_{adj} foi 71,7%, indicando que o modelo proposto explica satisfatoriamente a variabilidade dos resultados experimentais. A análise de variância da regressão, Tabela 11, também indica falta de ajuste ao modelo significativa ($p = 0,0294$). Deve-se ressaltar também que o planejamento foi realizado com apenas dois pontos centrais, portanto o erro puro foi estimado com apenas um grau de liberdade.

Tabela 11 - ANOVA da regressão para a resposta remoção porcentual de cor ICUMSA ao final de 120 minutos de tratamento (Y_1). As variáveis codificadas X_1 e X_2 correspondem à temperatura e pH, respectivamente.

Efeitos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F	p
X_1	106,14	1,00	106,14	433,21	0,0306
X_2^2	76,14	1,00	76,14	310,79	0,0361
X_2	2786,55	1,00	2786,55	11373,66	0,0060
X_2^2	79,44	1,00	79,44	324,26	0,0353
X_1X_2	15,60	1,00	15,60	63,68	0,0794
Falta de ajuste	458,30	3,00	152,77	623,54	0,0294
Erro puro	0,25	1,00	0,25		
Soma dos quadrados	3639,10	9			

O diagrama de Pareto (Figura 25) mostra que o pH apresentou maior influência quanto à remoção de cor do caldo, quando comparado com a temperatura. A análise estatística indica que o efeito do pH é negativo, isto é, a remoção de cor é maior para valores de pH menores. Para a temperatura também se verifica efeito negativo, as maiores remoções de cor pertencem às temperaturas menores.

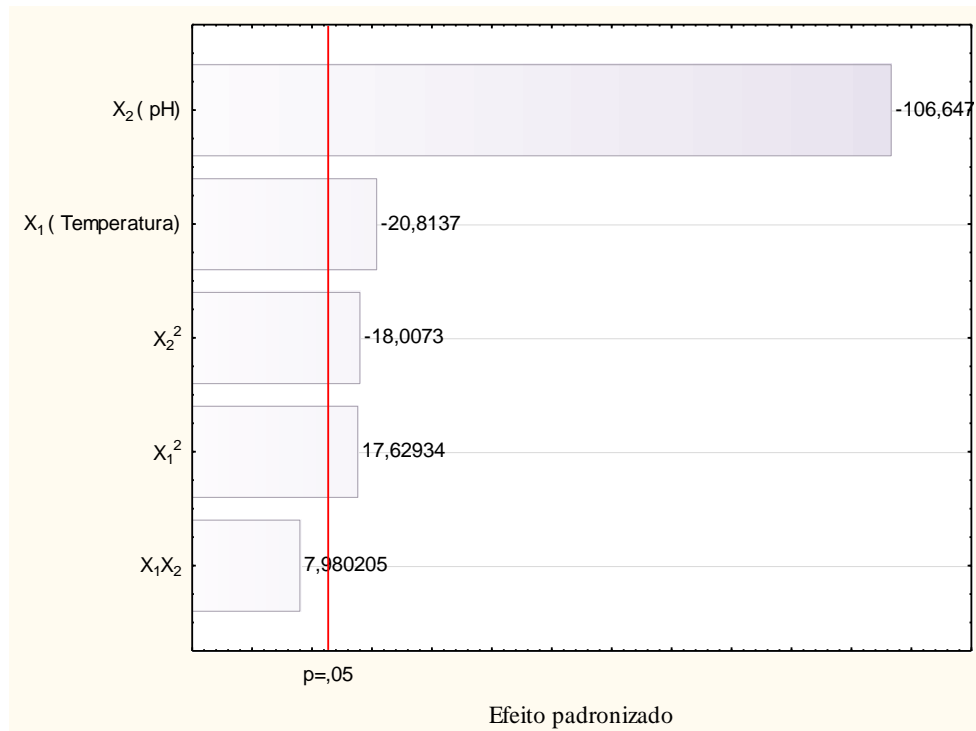


Figura 25 - Diagrama de Pareto para a remoção porcentual de cor ICUMSA ao final de 120 minutos.

Na Figura 26 apresenta-se a superfície de resposta obtida para os experimentos do planejamento composto rotacional com ponto central.

A superfície de resposta indica que para obter-se remoção de cor acima de 70% deve-se manter o pH abaixo de 8, ou seja, X_2 próximo de -1 no domínio experimental. Para a variável X_1 (temperatura), as melhores condições são -1 , $-1,41$ e 0 , correspondentes a 40 , $35,9$ e 50 °C, respectivamente. O gráfico de contorno (Figura 27) indica que as maiores remoções de cor foram obtidas para a região compreendida entre $X_1 < 0$ e $X_2 < 0$, particularmente no caso do Exp. 1, para o qual se obteve remoção de cor superior a 80%.

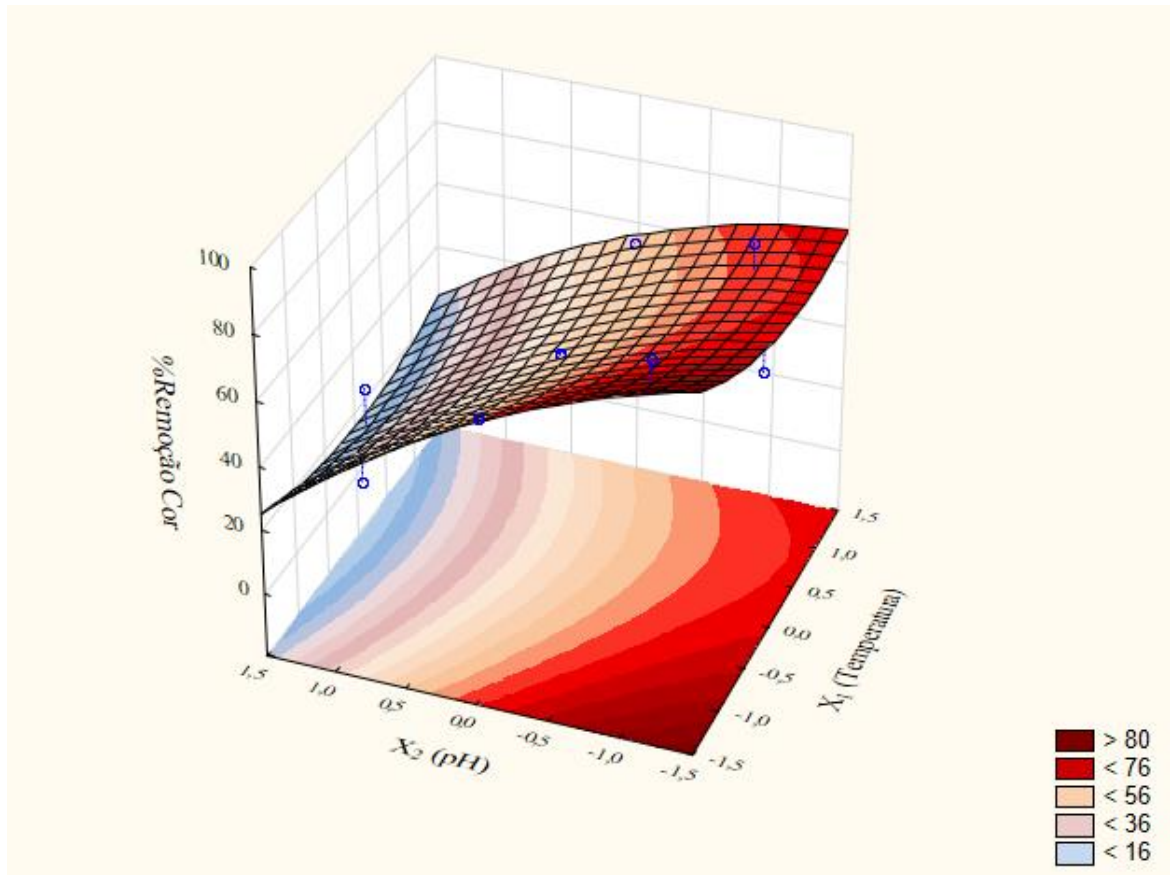


Figura 26 - Superfície de resposta para a remoção percentual de cor ICUMSA ao final de 120 minutos.

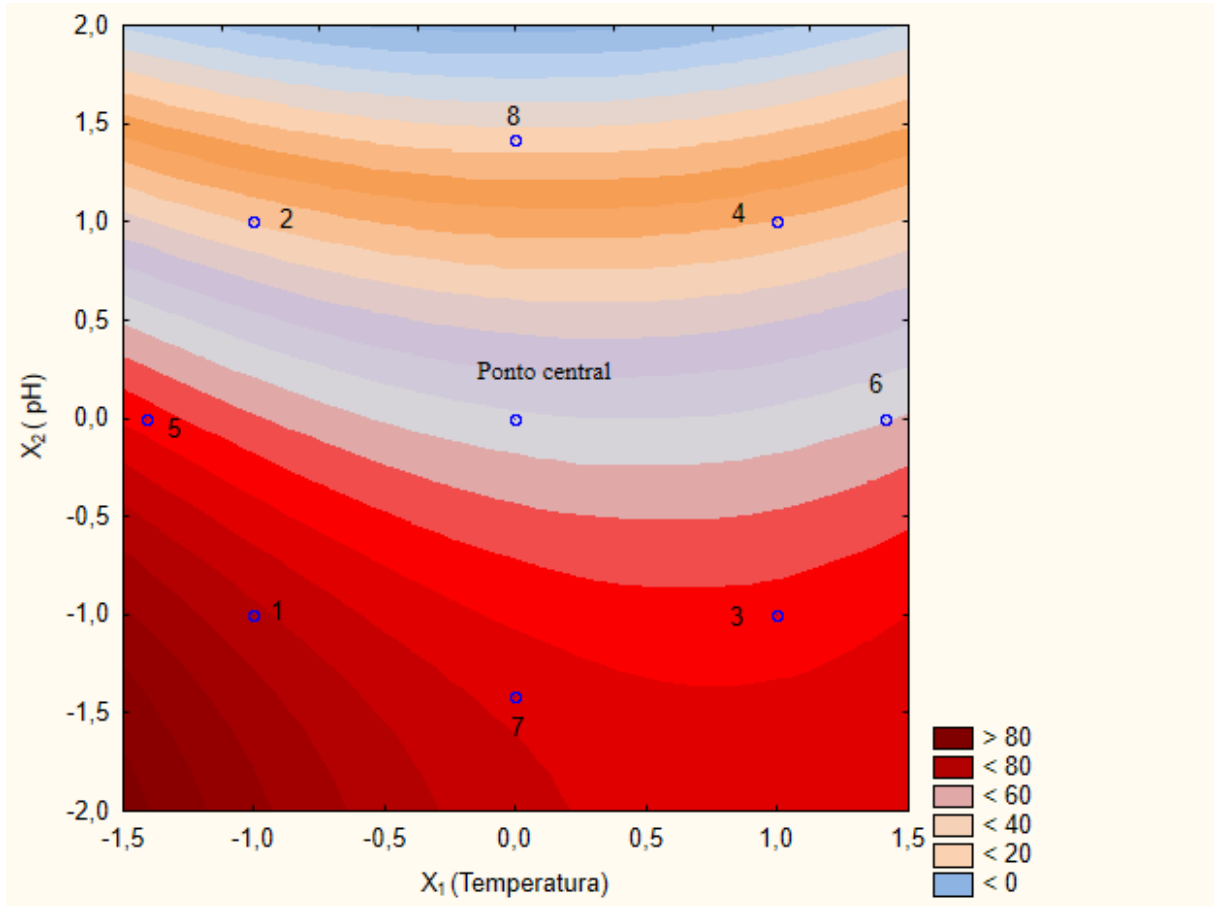


Figura 27 - Gráfico de contorno para a remoção percentual de cor ICUMSA ao final de 120 minutos.

A análise estatística foi realizada também para analisar a influência do pH e da temperatura quanto à concentração de sacarose remanescente ao final de 120 minutos de tratamento por ozonização. O modelo de superfície de resposta está representado pela Equação 41.

$$Y_2 = 80,951 - 0,750X_1 + 7,960X_1^2 - 18,900X_2 + 34,210X_2^2 + 1,000X_1X_2 \quad (41)$$

A análise de variância (ANOVA) da regressão está apresentada na Tabela 12. O valor de R^2 ajustado foi de 64,95%, indicando que o modelo não explica adequadamente a variabilidade da resposta. O modelo estatístico utilizado foi o de erro puro. Verifica-se que a falta de ajuste ficou $< 5\%$, indicando que alguma fonte de variação não foi incluída no projeto.

Tabela 12 - ANOVA da regressão para a resposta concentração de sacarose ao final de 120 minutos de tratamento (Y_2). As variáveis codificadas X_1 e X_2 correspondem à temperatura e pH, respectivamente.

Efeitos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F	P
X_1	4,50	1,00	4,50	11,11	0,19
X_1^2	289,83	1,00	289,83	715,64	0,02
X_2^2	2858,18	1,00	2858,18	7057,23	0,01
X_2^2	5350,84	1,00	5350,84	13211,94	0,01
X_1X_2	4,00	1,00	4,00	9,88	0,20
Falta de ajuste	1561,95	3,00	520,65	1285,55	0,02
Erro puro	0,41	1,00	0,41		
Soma dos quadrados	10031,25	9,00			

O diagrama de Pareto (Figura 28) indica que o pH foi a variável que exerceu maior efeito quanto à perda de sacarose durante o tratamento do caldo por ozonização, sendo que o efeito quadrático dessa variável (X_2^2) apresentou significância estatística com 95% de confiança. O efeito negativo indica que a quantidade de sacarose remanescente no caldo diminui com o aumento do pH, o que se explica devido à degradação dos açúcares, como discutido anteriormente. Verifica-se o efeito da temperatura, sendo o efeito quadrático que contribuiu para a significância estatística.

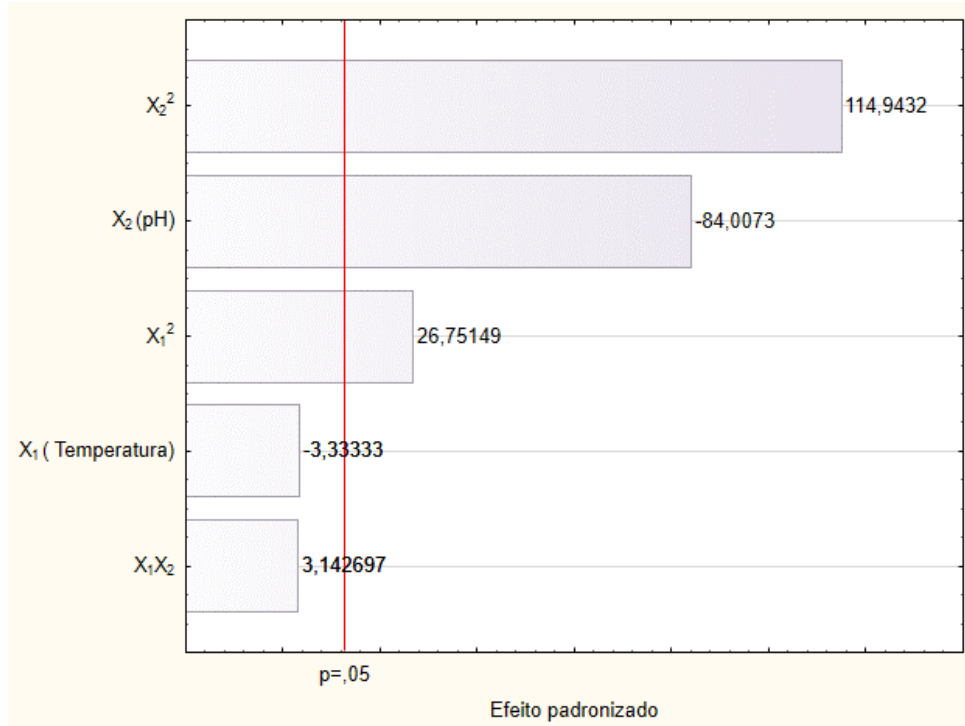


Figura 28 - Diagrama de Pareto para a concentração de sacarose ao final de 120 minutos.

Na Figura 29 apresenta-se a superfície de resposta obtida, indicando a tendência de obtenção de valores menores de concentração de sacarose ao final do tratamento do caldo por ozonização em menores valores de pH, como detalhado no gráfico de contorno correspondente (Figura 30). Conforme a tendência apresentada, a sacarose é preservada para $X_2 < -1,5$, isto é, quando se realiza a ozonização em pH inferior a 7,0, para qualquer temperatura. Em particular, são previstas perdas mínimas de sacarose para $X_2 < -1,5$. Por sua vez, a Figura 26 indica que nesse caso são previstas maiores remoções de cor, particularmente se forem empregadas temperaturas menores, favorecendo a solubilização do ozônio no caldo e a remoção de compostos responsáveis pela cor por meio da reação direta com O_3 molecular.

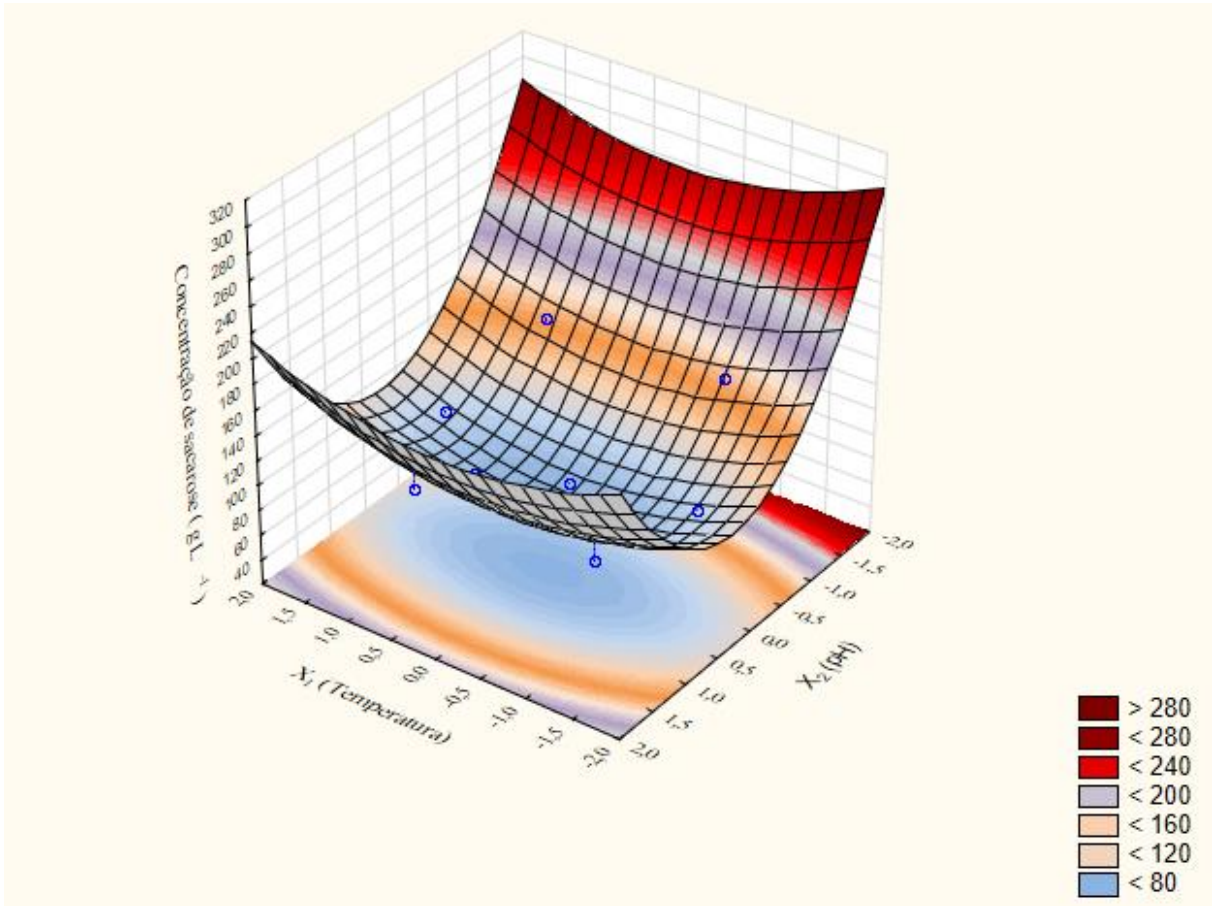


Figura 29 - Superfície de resposta para a concentração de sacarose ao final de 120 minutos.

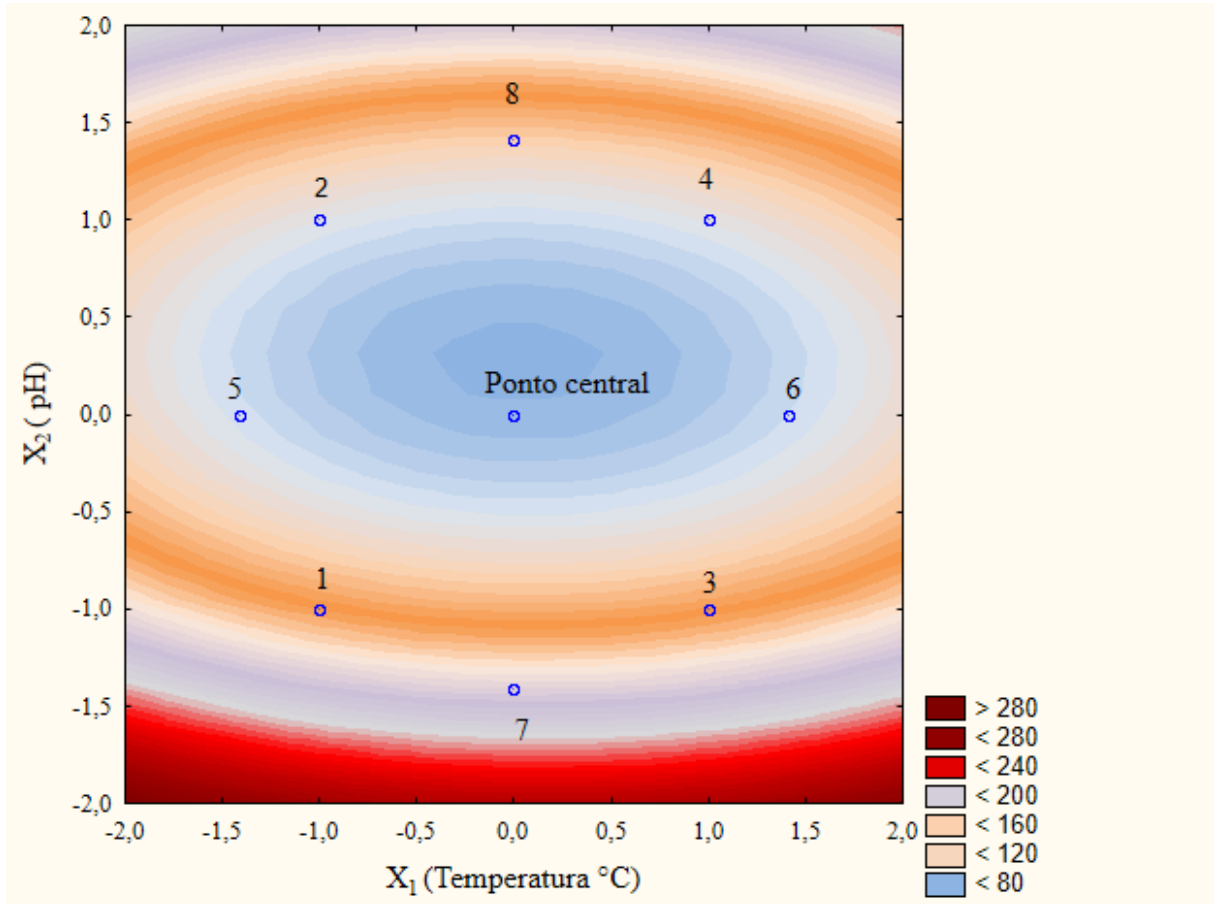


Figura 30 - Gráfico de contorno para a concentração de sacarose ao final de 120 minutos.

5.1.2 Estudo dos efeitos da concentração de ozônio e temperatura

Os resultados apresentados e discutidos a seguir são resultado de experimentos realizados com o caldo de cana 2 caracterizado conforme apresentado na seção de materiais e métodos. Nesse caso, a ozonização do caldo foi realizada por 60 minutos.

5.1.2.1 Remoção de cor ICUMSA

As Figuras 31-A, B e C apresentam a remoção porcentual de cor ICUMSA do caldo de cana-de-açúcar em função da dose de ozônio consumido, como resultado da variação de temperatura, para experimentos agrupados segundo a concentração de ozônio alimentado ao reator. Verifica-se na Figura 31-A que no Exp. 3 ocorre remoção de cor ineficaz, em torno de 13%, enquanto no Exp. 1 a remoção foi de 42,8% à temperatura de 40 °C. Já a Figura 31-B indica remoção de cor bastante equivalente para os Exps. 2 e 4 (60% e 52,7%, respectivamente) ao final do tratamento. Neste caso, pode-se afirmar que a temperatura não

influenciou o processo de clarificação para concentração de ozônio mais alta (20 mg L^{-1}). Por sua vez, a Figura 31-C indica que no Exp. 5 (realizado a $33,7 \text{ }^\circ\text{C}$) se obteve a maior remoção de cor entre todos os experimentos deste segundo planejamento (71,4%), sendo que os experimentos realizados a temperaturas mais altas apresentaram remoções inferiores.

De modo geral, esses resultados indicam melhor desempenho da clarificação por meio da ozonização para as temperaturas de $33 \text{ }^\circ\text{C}$ e $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seu estudo sobre a clarificação do caldo de cana, Rodrigues, Sperandio e Andrade (2018) utilizaram 20 mg min^{-1} de ozônio e temperaturas de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Nessas condições, os autores observaram que a cor ICUMSA do caldo de cana reduziu de 20000 para 14000 UI em 30 minutos de tratamento.

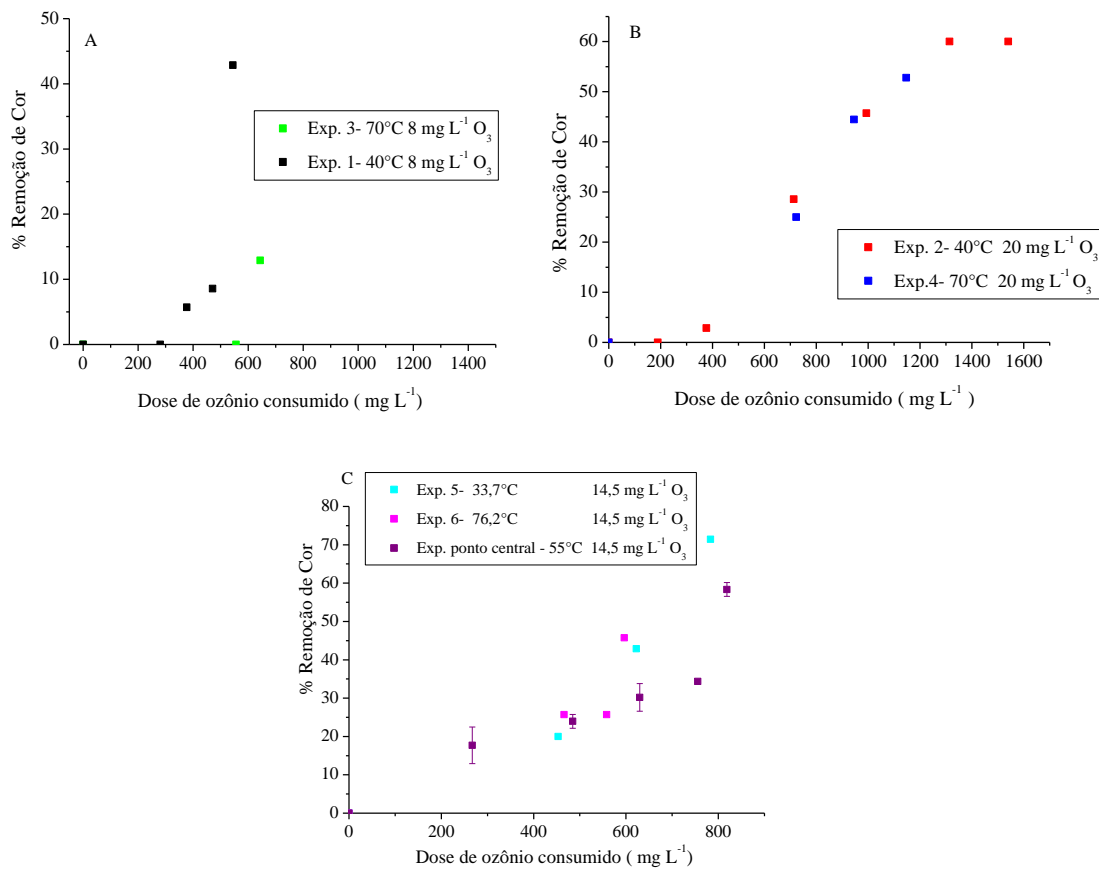


Figura 31 - Remoção porcentual de cor ICUMSA para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 2 A) Exps. 1 e 3. B) Exps. 2 e 4. C) Exps. 5, 6 e ponto central. Para o ponto central, tem-se remoção de $(57,6 \pm 1,5)\%$. Condições: vazão de gás, $0,9 \text{ L min}^{-1}$; pH 5,5. Cor ICUMSA inicial de $(34222 \pm 2048) \text{ UI}$.

As Figuras 32-A, B e C apresentam a remoção porcentual de cor em função da dose de ozônio consumido, com destaque para o efeito da concentração de O₃ alimentado ao reator, à mesma temperatura. Na Figura 32-A, verifica-se que no Exp. 2, realizado com $20 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$, obtém-se maior remoção de cor (60%), quando comparada à obtida no Exp.1 (42,8%), ficando evidente que o aumento da concentração de ozônio no gás alimentado ao reator favorece a clarificação. Isso é reafirmado pelos resultados apresentados na Figura 32-B para experimentos realizados a 70 °C , indicando remoção de cor de 52,7% no Exp. 4 ($20 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$), contra somente cerca de 12,9% obtidos no Exp. 3 ($8 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$). Na Figura 32-C observa-se remoção de cor de 75% alcançada no Exp. 8. Em outras palavras, deve-se observar que

esses resultados indicam melhor clarificação para maiores doses de ozônio alimentado ao reator.

Há alguns relatos na literatura a respeito da influência da concentração de ozônio na degradação de compostos orgânicos. Semvimli e Sarikaya (2002) realizaram um estudo sobre o impacto da dose de ozônio no tratamento de efluente de uma indústria têxtil contendo corantes. A pesquisa foi realizada com 10-1000 mg L⁻¹ de ozônio e 50-5000 mg L⁻¹ de corantes. Foi estudada a influência da dose de ozônio na degradação dos corantes, e a principal conclusão dos autores foi que ocorreu um aumento na cinética de pseudo primeira-ordem com o aumento da dose de ozônio, fato por eles explicado com base na teoria dos dois filmes. Com base nessa teoria, o aumento da dose de ozônio fornecida ao sistema resulta na promoção da transferência de massa e no aumento da concentração de ozônio dissolvido na fase líquida e, logo, no aumento da taxa específica de pseudo primeira-ordem da reação de degradação de solutos orgânicos. Contudo, quando a concentração de ozônio na fase líquida se aproxima de seu valor máximo, o processo é cada vez mais controlado pela taxa de reação química e qualquer melhoria adicional na transferência de massa do ozônio apresenta efeito pouco expressivo sobre a taxa de reação observada. Por isso, a maior remoção de cor observada pelos autores foi limitada a 93%.

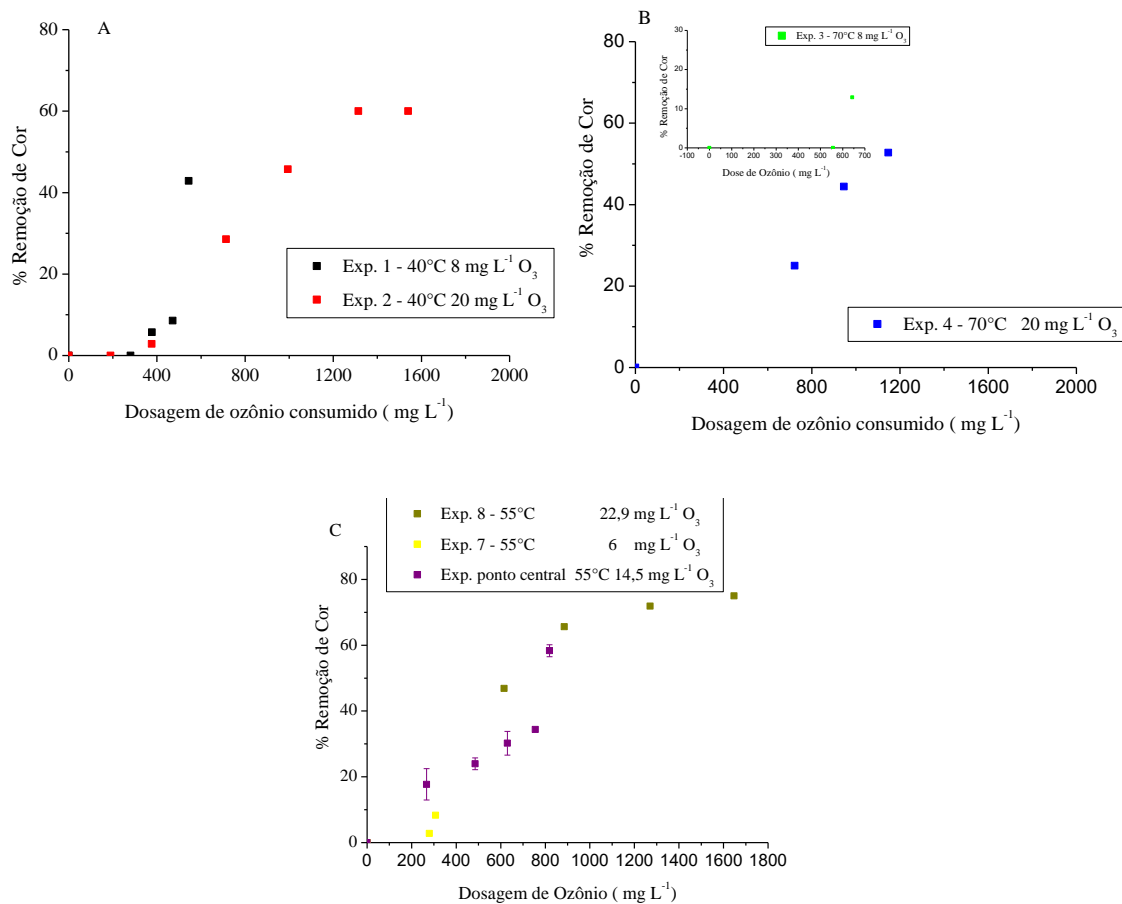


Figura 32 - Remoção porcentual de cor ICUMSA para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 2 A) Exps. 1 e 2. B) Exps. 3 e 4. C) Exps. 7, 8 e ponto central. Para o ponto central, tem-se remoção de $(57,6 \pm 1,5)\%$. Condições: vazão de gás, $0,9 \text{ L min}^{-1}$; pH 5,5. Cor ICUMSA inicial de $(34222 \pm 2048) \text{ UI}$.

5.1.2.2 Remoção de compostos fenólicos

As Figuras 33-A, B e C apresentam os resultados de remoção porcentual dos compostos fenólicos totais em função da dose de ozônio consumido, com destaque para o efeito da temperatura, à mesma concentração de ozônio no gás alimentado ao reator. Comparando-se os Exps. 1 e 3 (Figura 33-A) e os Exps. 2 e 4 (Figura 33-B), observa-se que o aumento de temperatura não influenciou a remoção dos compostos fenólicos, que alcançou valores entre 50 e 60%, independentemente da concentração de ozônio no gás alimentado ao reator. Não obstante, observa-se na Figura 33-C que a temperatura menor ($33,7 \text{ }^\circ\text{C}$) foi um fator significativo, de tal forma que no Exp.5 se obteve a maior remoção de compostos fenólicos ($71,1\%$). É interessante observar que nesse caso o consumo de ozônio não foi muito

alto (800 mg L^{-1}), de modo que temperaturas mais baixas favorecem a solubilização do O_3 e melhor desempenho do tratamento.

Esses resultados estão de acordo com o discutido por Beltrán-Heredia (2001), que estudaram a degradação de ácido *p*-hidroxibenzoico (100 mg L^{-1}) a várias temperaturas: $10 \text{ }^\circ\text{C}$ ($4 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$), $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ($2 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$), $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ($2 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$) e $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ($2,2 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$). Os autores explicam que temperaturas em torno de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ impactam de forma positiva a oxidação de compostos fenólicos por ozonização. Por sua vez, Benítez *et al.* (1997) afirmaram que a degradação do ácido *p*-hidroxibenzoico ($7,14 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) por ozonização atingiu cerca de 86% e 93% para temperaturas de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ($2,7 \text{ mol O}_3 \text{ L}^{-1}$) e $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ($2,25 \text{ mol O}_3 \text{ L}^{-1}$) respectivamente, o que guarda similaridade com os resultados do presente trabalho.

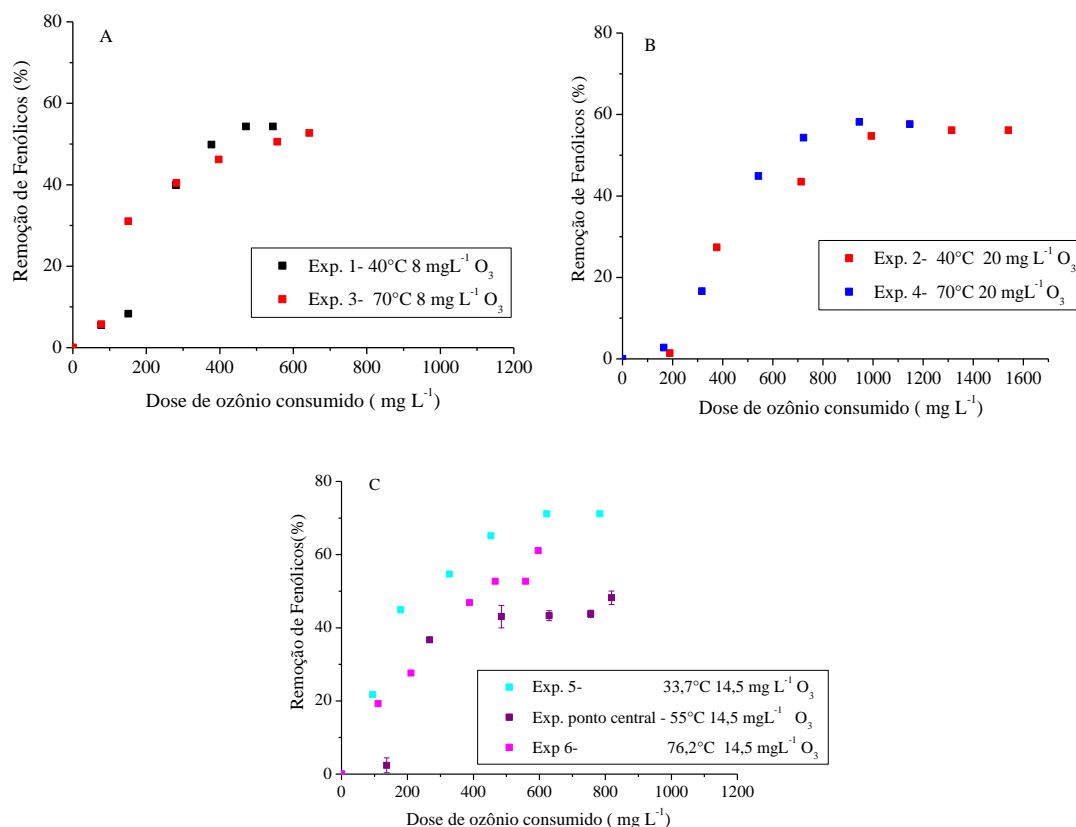


Figura 33 - Remoção percentual de compostos fenólicos para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 2 A) Exps. 1 e 3. B) Exps. 2 e 4. C) Exps. 5, 6 e ponto central. Para o ponto central, tem-se remoção de $(50,5 \pm 0,6)\%$. Condições: vazão de gás, $0,9 \text{ L min}^{-1}$; pH 5,5. Concentração inicial de compostos fenólicos de $(595,6 \pm 88,4) \text{ mg GAL L}^{-1}$.

As Figuras 34-A, B e C apresentam os resultados de remoção percentual de compostos fenólicos totais em função da dose de ozônio consumido, para experimentos realizados mantendo-se a temperatura constante e variando-se a concentração de ozônio no gás à entrada do reator. A Figura 34-A indica que nos Exps. 1 e 2 obtiveram-se praticamente as mesmas remoções de fenólicos (54,2 e 56,1%, respectivamente), com menor consumo de O₃ no Exp. 1 (cerca de $500 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$). Na Figura 34-B observa-se resultado similar para os Exps. 3 (52,7% de remoção) e 4 (57,6% de remoção), mas com dose de ozônio consumido menor no primeiro (cerca de 640 mg L^{-1}). Os resultados da Figura 34-C também permitem afirmar que não houve diferença significativa quanto ao efeito da concentração de ozônio à temperatura de 55 °C.

Tais resultados podem ser comparados com os obtidos por Hoang *et al.* (2017), que estudaram a degradação de fenol por ozonização, empregando 70, 90 e 110 g m⁻³ de ozônio. Os autores observaram que a degradação do fenol também não melhorou significativamente com o aumento da concentração de ozônio, como resultado da saturação de ozônio dissolvido no meio. Por sua vez, segundo Fonseca *et al.* (2017b), as doses de ozônio consumido necessárias para remover 44% (ácido clorogênico), 60% (ácido caféico) e 48% (*p*-cumárico) em solução aquosa contendo sacarose foram em torno de 15 mg L⁻¹.

Finalmente, Sartori *et al.* (2018) estudaram a ozonização de uma mistura de compostos fenólicos (250 mg L⁻¹) à temperatura de 50 °C. A concentração de O₃ utilizada variou de 22 mg L⁻¹ (5 minutos de tratamento) até 300 mg L⁻¹ (120 minutos de tratamento), obtendo-se mineralização completa dos compostos.

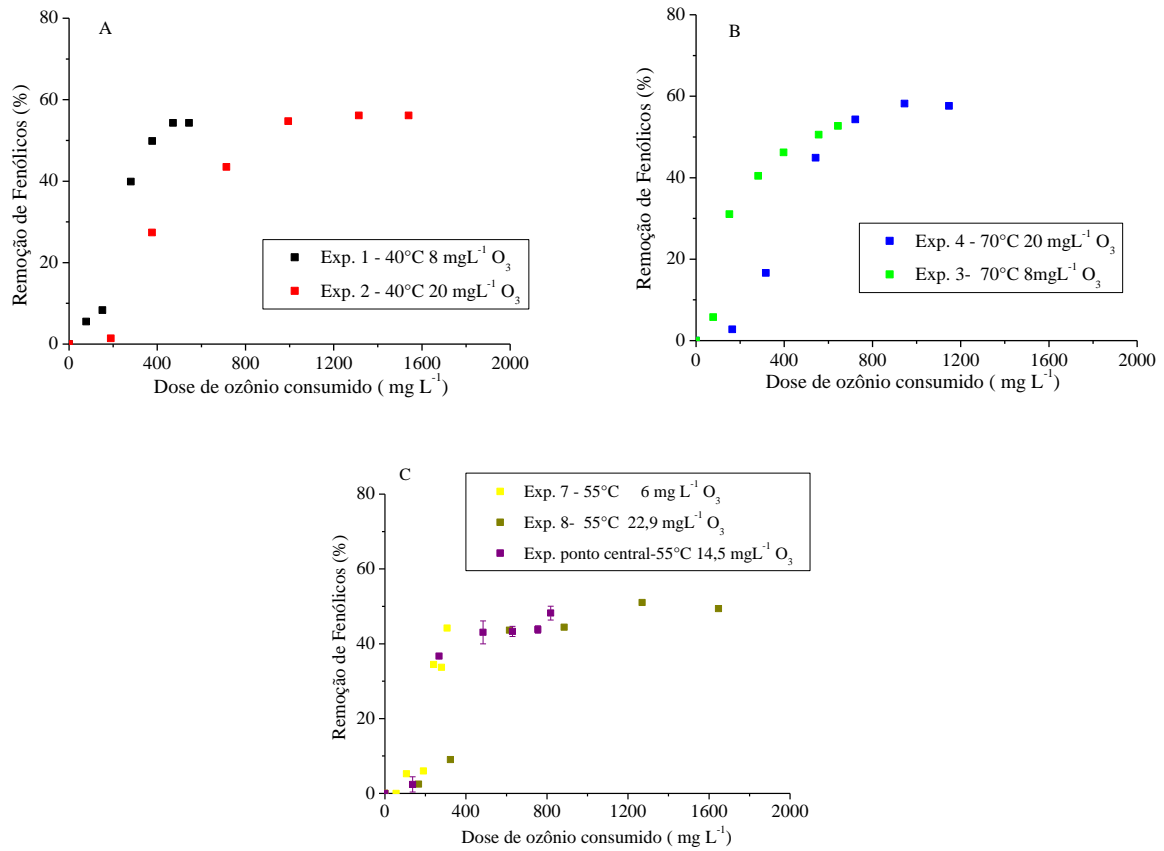


Figura 34 - Remoção porcentual de compostos fenólicos para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 2 A) Exps. 1 e 2. B) Exps. 3 e 4. C) Exps. 7, 8 e ponto central. Para o ponto central, tem-se remoção de $(50,5 \pm 0,6)\%$. Condições: vazão de gás, $0,9 \text{ L min}^{-1}$; pH 5,5. Concentração inicial de compostos fenólicos de $(595,6 \pm 88,4) \text{ mg GAL L}^{-1}$.

5.1.2.3 Concentração de sacarose

Os resultados apresentados nas Figuras 35 e 36 (A, B e C) permitem afirmar que de modo geral que não houve degradação da sacarose em nenhuma das condições estudadas. De fato, trata-se do objetivo principal deste trabalho, isto é, remover cor ICUMSA e compostos fenólicos precursores de cor, porém mantendo-se a concentração de sacarose.

Davis (1998) estudou a clarificação do caldo de cana em altas concentrações de ozônio, em torno de 250 mg L^{-1} e também não observaram a degradação da sacarose. Por sua vez, Fonseca (2017) observou o mesmo resultado, não tendo observado degradação da sacarose para temperaturas de 20, 40 e 60 °C para concentração de ozônio alimentado ao reator de 20 mg L^{-1} . Finalmente, Davis, Moodley e Singh (1998) não observaram degradação de açúcares nas condições utilizadas ($0\text{-}3,0 \text{ kg O}_3 \text{ h}^{-1}$, pH 6,0-7,0 e temperaturas superiores a 70 °C). Os autores alegaram que pequenas perdas de açúcar ($< 0,1\%$) podem ser toleradas se necessário, considerando a eficiência do ozônio na remoção de cor.

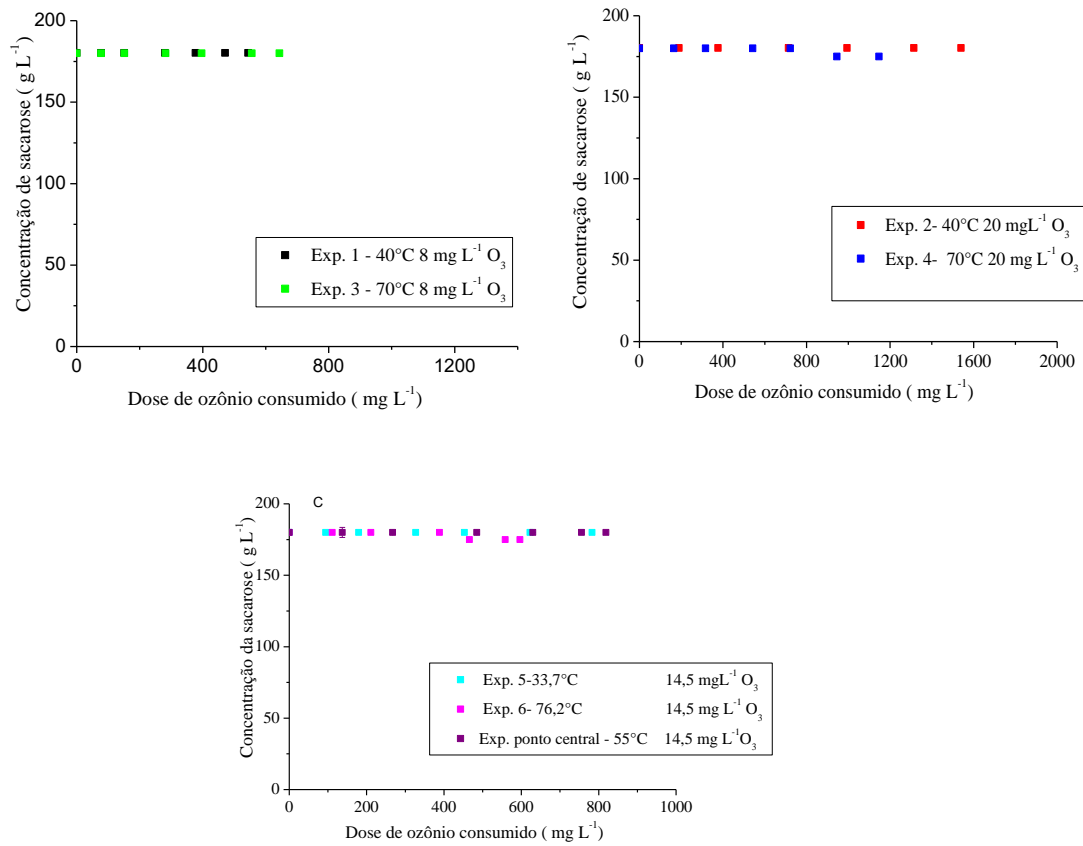


Figura 35 - Evolução da concentração de sacarose para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 2 A) Exps. 1 e 3. B) Exps. 2 e 4. C) Exps. 5, 6 e ponto central. Para o ponto central, tem-se: concentração inicial de sacarose de $(180,1 \pm 0,1) \text{ g L}^{-1}$ e concentração final de $(179,0 \pm 2,1) \text{ g L}^{-1}$. Condições: vazão de gás, $0,9 \text{ L min}^{-1}$; pH 5,5. Concentração inicial de sacarose de $(180,1 \pm 0,2) \text{ g L}^{-1}$.

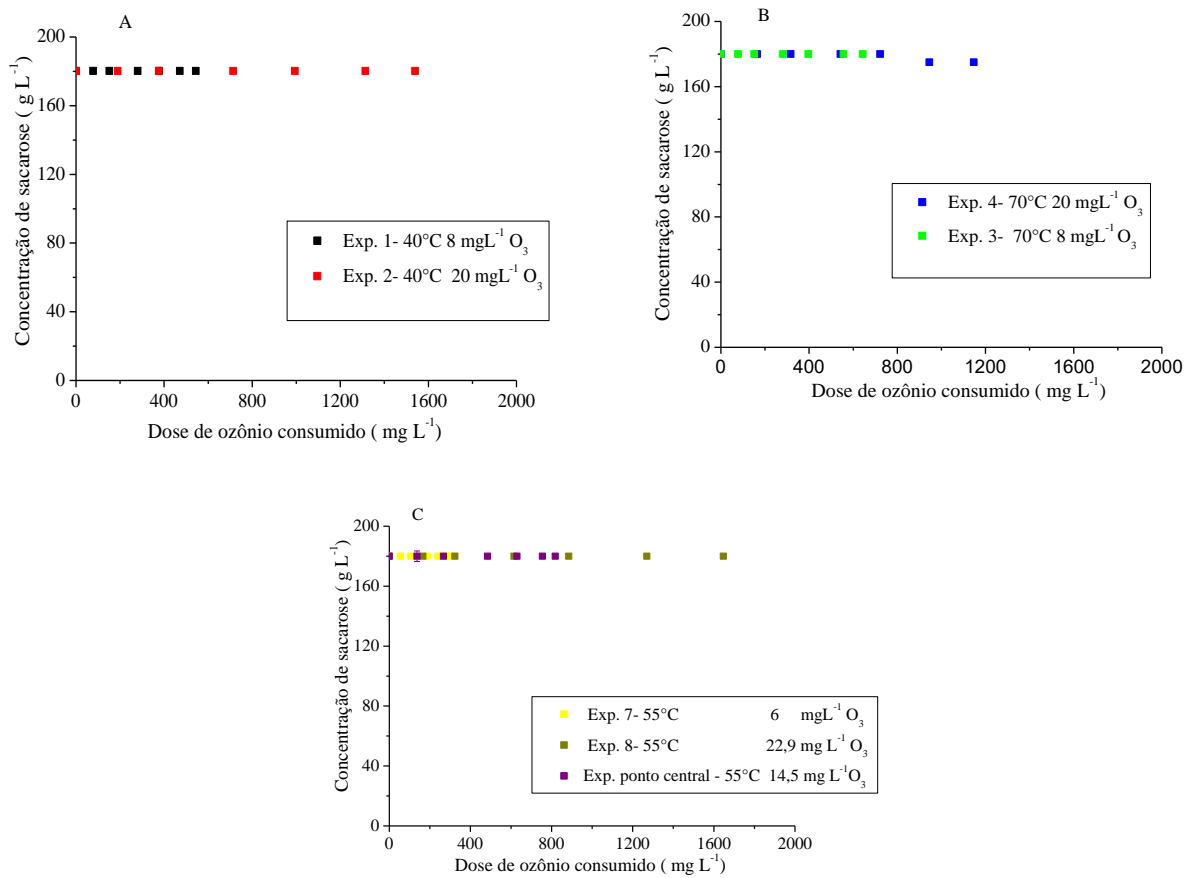


Figura 36 - Evolução da concentração de sacarose para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 2. A) Exps. 1 e 2. B) Exps. 3 e 4. C) Exps. 7, 8 e ponto central. Para o ponto central, tem-se: concentração inicial de sacarose de $(180,1 \pm 0,1) \text{ g L}^{-1}$ e concentração final de $(179,0 \pm 2,1) \text{ g L}^{-1}$. Condições: vazão de gás, $0,9 \text{ L min}^{-1}$; pH 5,5. Concentração inicial de sacarose de $(180,1 \pm 0,2) \text{ g L}^{-1}$.

5.1.2.4 Análise estatística: remoções percentuais de cor ICUMSA e de compostos fenólicos

Na Tabela 13 são apresentados os valores das variáveis independentes (temperatura e concentração de ozônio no gás à entrada do reator), os valores codificados e as variáveis dependentes (remoção percentual de compostos fenólicos e remoção percentual de cor ICUMSA).

Tabela 13 - Valores reais e codificados das variáveis independentes (temperatura e concentração de ozônio no gás à entrada do reator) e respostas (remoções percentuais de cor ICUMSA e de compostos fenólicos, ambas ao final de 60 min), para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 2.

Exp.	Temperatura (°C)	Variável codificada (X ₁)	Concentração de O ₃ (mg L ⁻¹)	Variável codificada (X ₂)	Respostas	
					% Remoção de compostos fenólicos (Y ₁)	% Remoção cor ICUMSA (Y ₂)
1	40,0	-1,0	8,0	-1,0	54,2	42,8
2	40,0	-1,0	20,0	1,0	56,1	60
3	70,0	1,0	8,0	-1,0	52,7	12,9
4	70,0	1,0	20,0	1,0	57,6	52,7
5	33,7	-1,41	14,5	0,0	71,1	71,4
6	76,2	1,41	14,5	0,0	61,1	45,7
7	55,0	0,0	6,0	-1,41	45,1	8,2
8	55,0	0,0	22,9	1,41	45,3	75
9 (central)	55,0	0,0	14,5	0,0	51,1	59,1
10 (central)	55,0	0,0	14,5	0,0	50,2	56,2
11 (central)	55,0	0,0	14,5	0,0	50,1	57,5

A influência da temperatura e da concentração de ozônio quanto à remoção percentual de fenólicos foi analisada através do modelo de superfície de resposta, dado pela Equação 42:

$$Y_1 = 50,963 - 1,861X_1 + 7,191X_1^2 + 1,555X_2 - 2,944X_1^2 + 0,665 X_1X_2 \quad (42)$$

A análise de variância (ANOVA) da regressão está apresentada na Tabela 14. O valor de R^2 ajustado foi de 87,89% indicando que o modelo explica adequadamente a variabilidade da resposta. Os dados mostram que o valor p foi de 0,023, o que significa que o modelo apresentou falta de ajuste.

Tabela 14 - ANOVA da regressão para a resposta remoção porcentual de compostos fenólicos ao final de 60 minutos de tratamento (Y_1). As variáveis codificadas X_1 e X_2 correspondem à temperatura e à concentração de ozônio no gás à entrada do reator, respectivamente.

Efeitos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F	p
X^2	27,28	1	27,28	46,29	0,0064
X_2^2	321,71	1	321,71	545,80	0,00017
X_1	19,34	1	19,34	32,82	0,010
X_1^2	36,71	1	36,71	62,28	0,0042
X_1X_2	1,76	1	1,76	3,00	0,1816
Falta de ajuste	28,39	3	9,46	16,05	0,0236
Erro puro	1,76	3	0,58		
Soma dos quadrados	497,21	11			

A Figura 37 apresenta o diagrama de Pareto para a remoção porcentual de compostos fenólicos. Pode-se observar que a temperatura (efeito quadrático) foi o principal fator que influenciou a resposta, seguida da concentração de ozônio (efeito quadrático), com 95% de confiança.

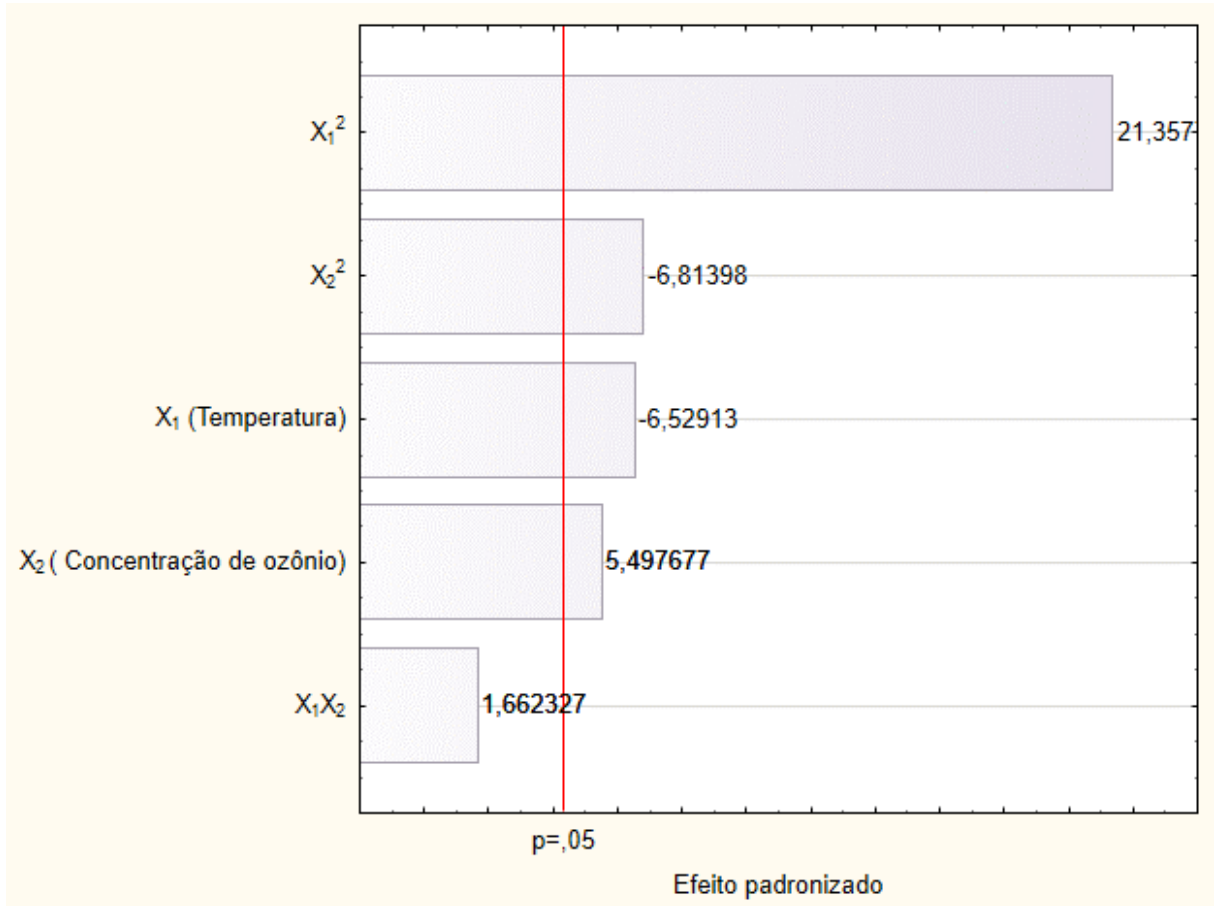


Figura 37 - Diagrama de Pareto para a remoção porcentual de compostos fenólicos ao final de 60 minutos.

A Figura 38 apresenta a superfície de resposta para remoção porcentual dos compostos fenólicos. Verifica-se que a melhor remoção (71,1%) está associada à menor temperatura do planejamento ($X_1 = -1,41$, correspondente a 33,7 °C) e concentração de ozônio ($X_2 = 0,0$ ou 14,5 mg L⁻¹) (Exp. 5). O segundo melhor resultado corresponde às condições do Exp. 6, com 61,1% de remoção, para concentração de O₃ de 14,5 mg L⁻¹ ($X_2 = 0,0$) e temperatura de 76,2 °C ($X_1 = 1,41$). As condições que resultaram em remoções no intervalo 53-57% correspondem aos Exps. 1-4, nos limites das condições ótimas do planejamento. Essas observações podem ser confirmadas no gráfico de contorno apresentado na Figura 39. Desta forma, é evidente que para a otimização de remoção dos compostos fenólicos o domínio a ser estudado está nas extremidades desse planejamento.

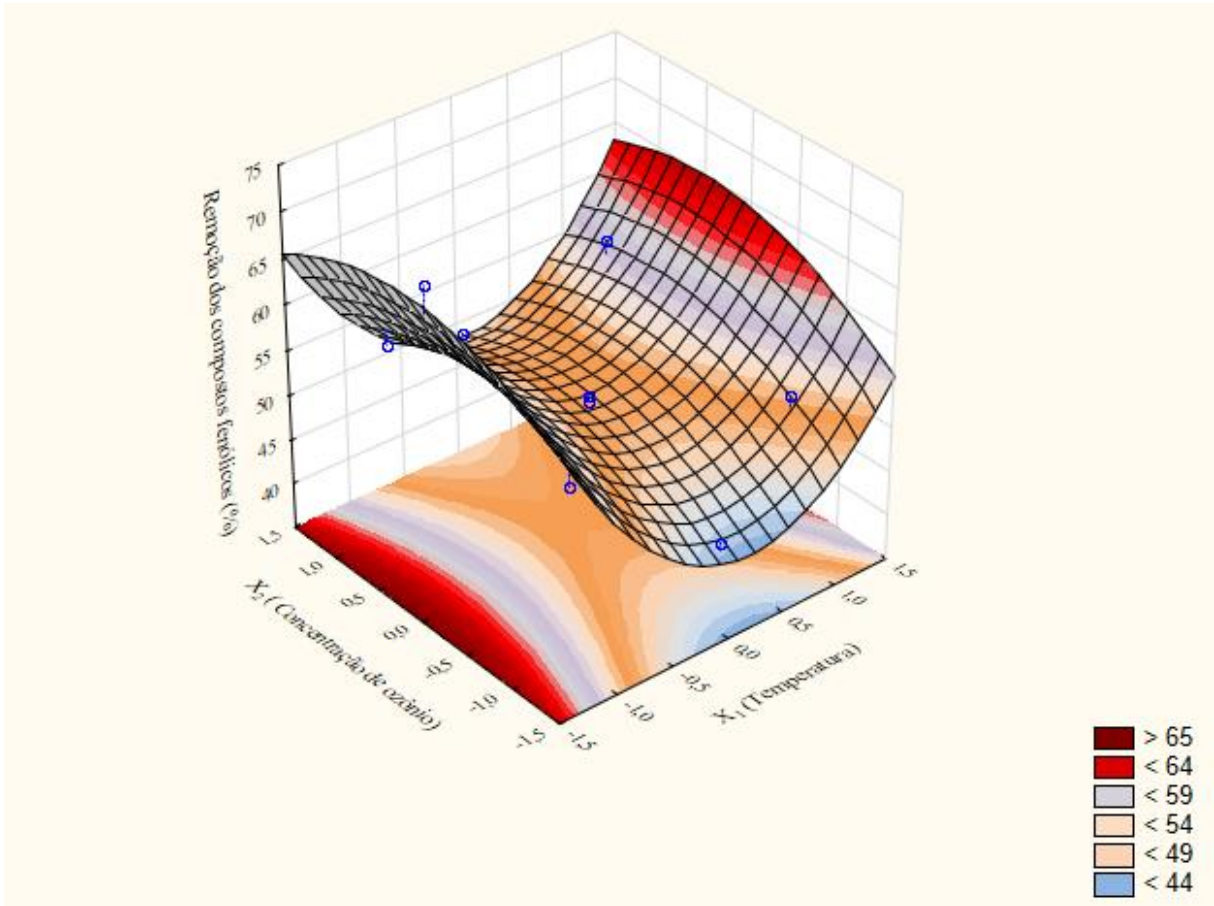


Figura 38 - Superfície de resposta para a remoção porcentual de compostos fenólicos ao final de 60 minutos.

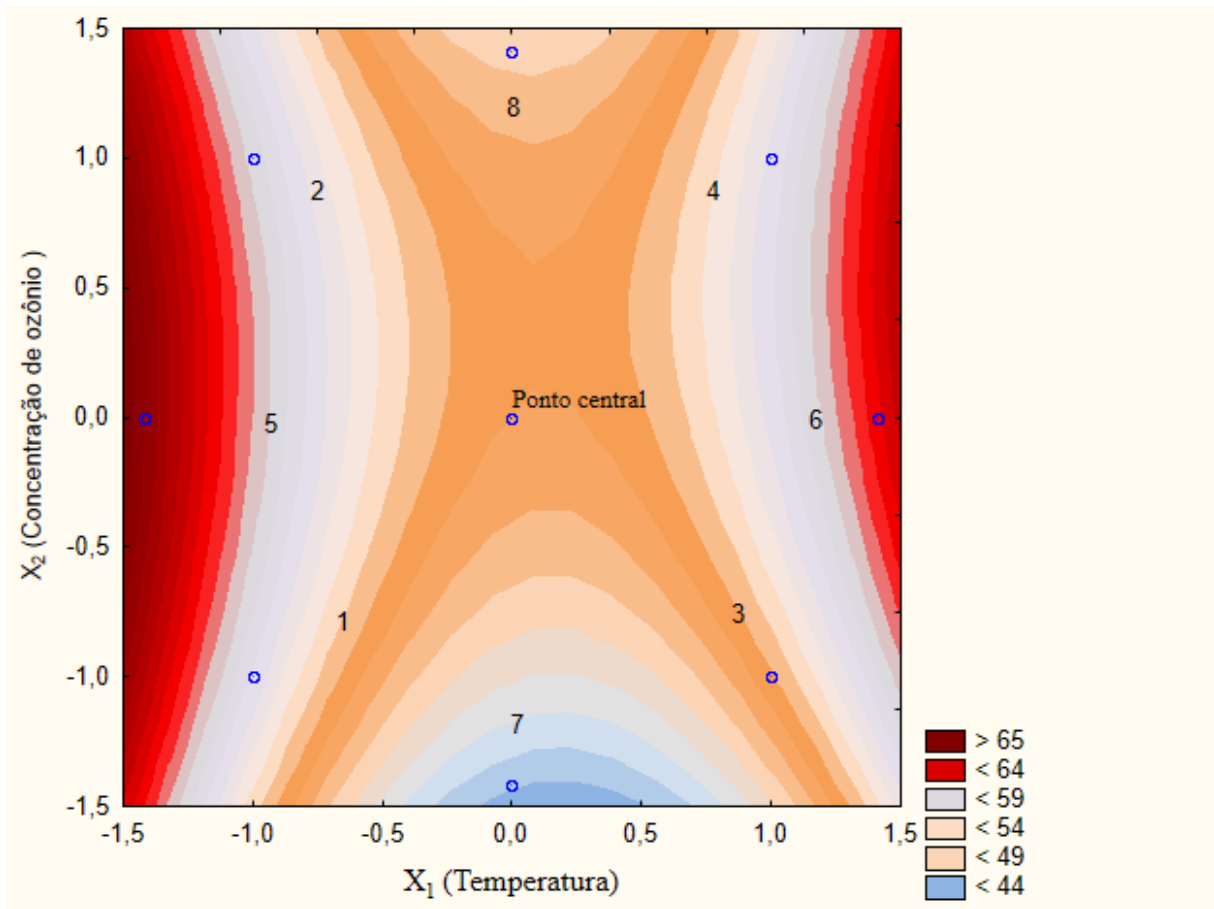


Figura 39 - Gráfico de contorno para a remoção porcentual de compostos fenólicos ao final de 60 minutos.

A influência da temperatura e da concentração de ozônio na remoção porcentual de cor ICUMSA é dada pelo modelo de superfície de resposta apresentado pela Equação 43:

$$Y_2 = 57,941 - 9,304X_1 - 1,719X_1^2 + 19,084X_2 - 10,251X_2^2 + 5,905X_1X_2 \quad (43)$$

A Tabela 15 apresenta a análise de variância correspondente. Como previsto, a concentração de ozônio e a temperatura apresentaram efeito significativo sobre a remoção de cor ICUMSA. O coeficiente de determinação R^2 ajustado foi de 86,81%. Verifica-se que a falta de ajuste foi $< 5\%$, o que mostra que o modelo não contém uma variabilidade adicional não explicada pelas variáveis estudadas, para descrever o comportamento de remoção de cor porcentual em diferentes temperaturas e concentrações de ozônio.

Tabela 15 - ANOVA para a resposta remoção porcentual de cor ICUMSA ao final de 60 minutos de tratamento (Y_2). As variáveis codificadas X_1 e X_2 correspondem à temperatura e à concentração de ozônio no gás à entrada do reator, respectivamente.

Efeitos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F	p
X_1	692,65	1,00	692,65	413,99	0,000
X_1^2	19,64	1,00	19,64	11,74	0,042
X_2	2913,60	1,00	2913,60	1741,44	0,000
X_2^2	676,91	1,00	676,91	404,58	0,000
X_1X_2	139,47	1,00	139,47	83,36	0,003
Falta de ajuste	302,06	3,00	100,68	60,18	0,004
Erro puro	5,01	3,00	1,673		
Soma dos quadrados	4730,35	11,00			

A Figura 40 apresenta o Diagrama de Pareto para a remoção porcentual de cor. De acordo com os resultados do diagrama de Pareto, podem-se observar os efeitos significativos da temperatura (linear) e da concentração de ozônio (linear e quadrático). O efeito da temperatura apresenta valor negativo, a remoção de cor ICUMSA é facilitada quando a ozonização é conduzida em temperaturas menores. Rodrigues, Sperandio e Andrade (2019) realizaram o estudo de clarificação de caldo de cana com ozônio com temperaturas de 30, 60 e 90 °C e vazões de 13, 17 e 21 mg O₃ min⁻¹. Os resultados mostraram que o aumento de temperatura apresentou influência negativa para a remoção de cor ICUMSA. Por sua vez, Tiwari *et al.* (2008) realizaram o estudo de clarificação de suco de maçã, utilizando 4 mg L⁻¹ de ozônio. De acordo com os resultados obtidos pelos autores, o ozônio também apresentou efeito significativo positivo sobre a remoção de cor.

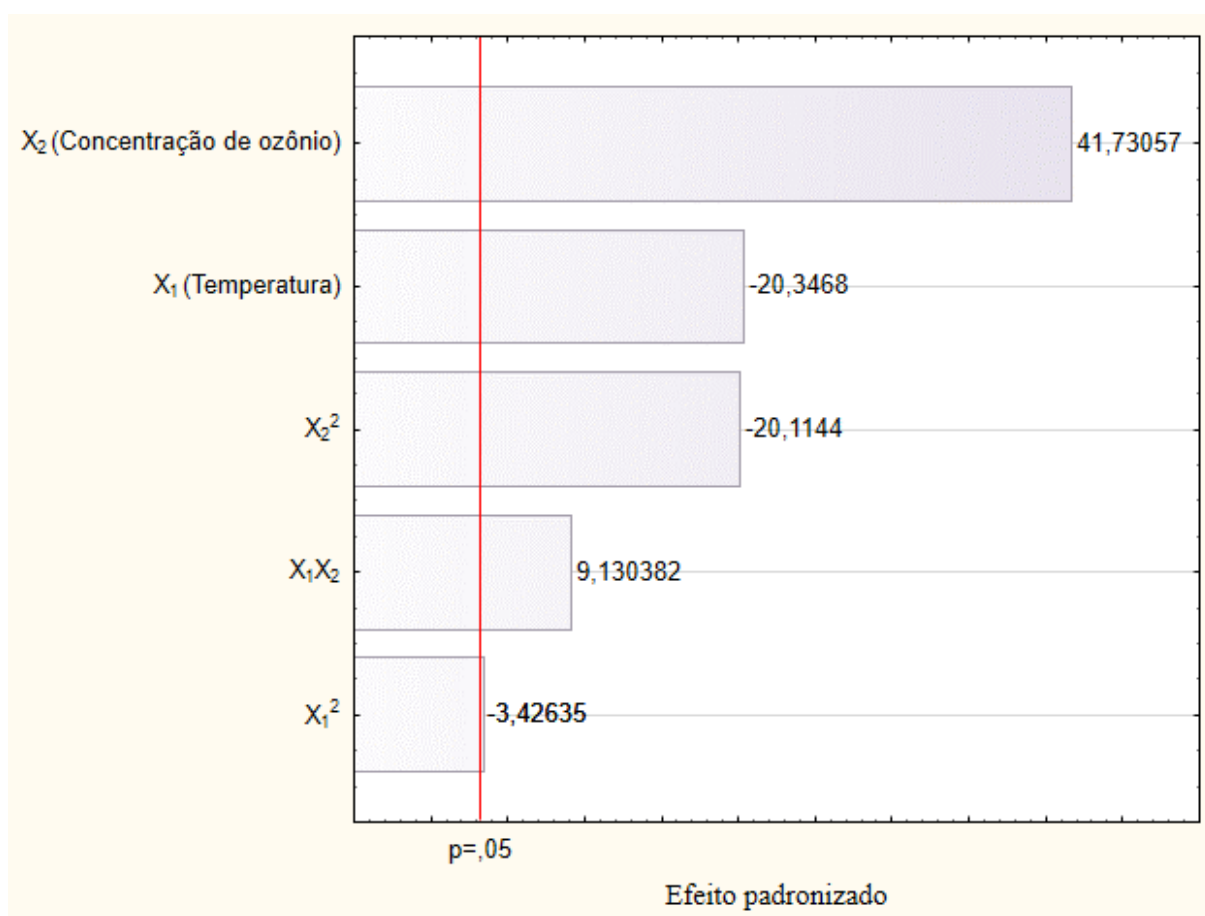


Figura 40 - Diagrama de Pareto para a remoção porcentual de cor ICUMSA ao final de 60 minutos.

As interações das variáveis independentes (concentração de ozônio e a temperatura) observadas no Diagrama de Pareto são confirmadas nos gráficos de superfície de resposta e de contorno (Figuras 41 e 42, respectivamente), em que se observam maiores remoções de cor para temperaturas entre 33 °C ($X_1 = -1,41$) e 55 °C ($X_1 = 0,0$) e concentração de ozônio entre 14 mg L⁻¹ ($X_2 = 0,0$) e 22 mg L⁻¹ ($X_2 = 1,41$), região em que se encontram os Exps. 2, 5 e 8.

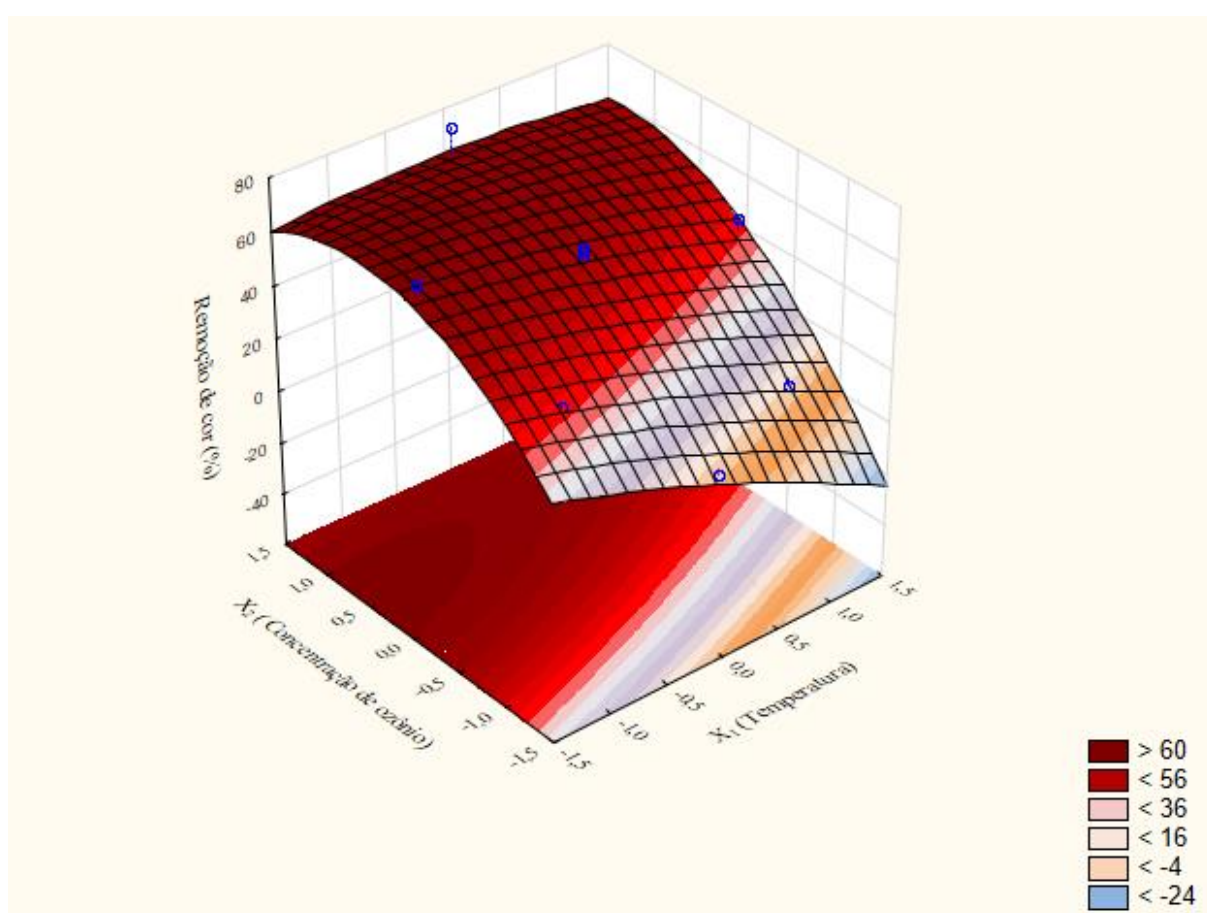


Figura 41 - Superfície de resposta para a remoção porcentual de cor ICUMSA ao final de 60 minutos.

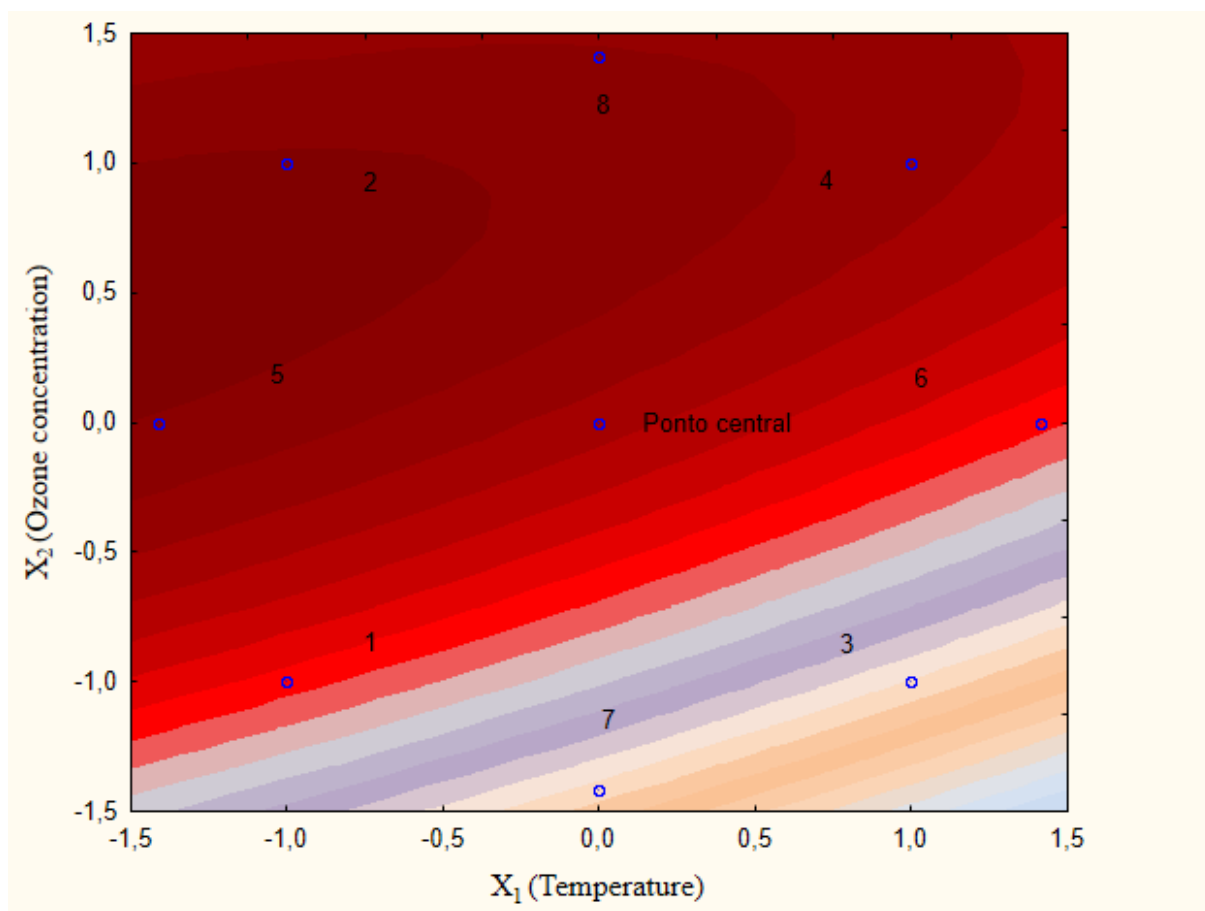


Figura 42 - Gráfico de contorno para a remoção percentual de cor ICUMSA ao final de 60 minutos.

5.1.2.5 Análises de tensão superficial e de viscosidade para o caldo de cana-de-açúcar ozonizado

As análises reológicas, tais como a viscosidade e a tensão superficial, são importantes para controle do processo de clarificação e, logo, para a fabricação de açúcar. De fato, um dos fatores dominantes na operação do cristalizador é a viscosidade, pois estabelece condições limitantes de trabalho, no processamento e no equipamento. Os parâmetros principais que podem ser controlados para manter a viscosidade dentro de uma faixa aceitável são o teor de sólidos solúveis (°Brix) e a temperatura (ARAÚJO, 2003). O mel final é uma mistura líquida de sacarose, água e compostos distintos da sacarose (glicose, frutose, dextrana, amido etc.) e sua viscosidade está relacionada principalmente com a natureza e concentração de compostos que não a sacarose, teor de sólidos totais e a temperatura (ARAÚJO, 2003). A viscosidade também influencia consideravelmente a centrifugação das massas cozidas, sendo responsável pela maior ou menor separação dos méis nesta etapa de processo, além de afetar a capacidade das centrífugas (CUDDIHY, PORRO, RAIH, 2001). Tendo em vista a importância da

viscosidade do caldo clarificado para seu pós-processamento, essa análise também foi realizada e os resultados são discutidos na sequência.

A seguir são apresentados os resultados de viscosidade (Figura 43) e de tensão superficial (Figura 44) para o caldo de cana para o Exp. 5 (33,7 °C; concentração de ozônio 14,5 mg L⁻¹), ponto ótimo calculado para a remoção de cor (60 °C; concentração de ozônio 21 mg L⁻¹), Exp. 4 (70 °C; concentração de ozônio 20 mg L⁻¹). As amostras foram analisadas na sequência dos ensaios de ozonização. De acordo com a Figura 43, verifica-se que não há variação significativa da viscosidade. A exposição ao ozônio e a oxidação de compostos presentes no caldo diminui a massa molar dos polímeros como pectinas, resultando em uma diminuição da viscosidade (MUTHUKUMARAPPAN *et al.*, 2016). Há relatos na literatura sobre o estudo da viscosidade de sucos, como foi o caso de Torres *et al.* (2011), que estudaram o efeito do ozônio sobre a consistência e viscosidade do suco de maçã. O suco de maçã é uma suspensão turva com matéria coloidal de partículas sólidas em uma solução de pectinas, proteínas, açúcares, ácidos orgânicos e sais e, portanto, apresenta elevada consistência, que diminuiu em função da concentração de ozônio, com redução da viscosidade. Segundo os autores, esses resultados foram satisfatórios visto que, no suco, a viscosidade tem de diminuir a fim de se obter um suco dentro dos padrões de qualidade.

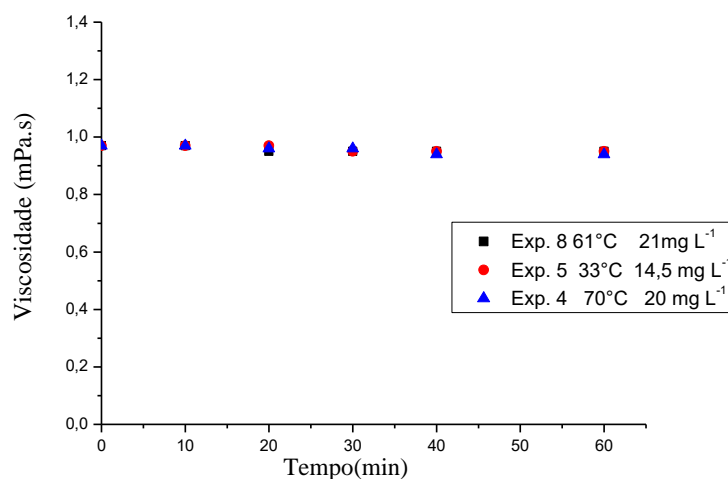


Figura 43 - Medidas de viscosidade para o caldo de cana-de-açúcar ozonizado ao longo do tempo de tratamento para os Exp. 8, 5 e 4.

A Figura 44 apresenta a análise de tensão superficial para o caldo de cana ozonizado em diferentes temperaturas e para a água. Verifica-se que não há mudanças significativas na tensão superficial do caldo nas temperaturas empregadas no estudo de ozonização neste trabalho. Não foram encontradas informações na literatura para caldo de cana-de-açúcar ou sucos para efeito de comparação.

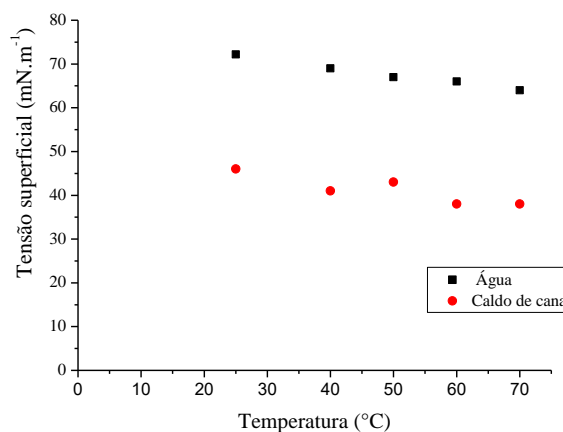


Figura 44 - Medidas de tensão superficial viscosidade para a água e para o caldo de cana-de-açúcar ozonizado nas condições do Exp. 5 (33,7 °C; 14,5 mg L⁻¹ de O₃) realizado com o caldo 2.

5.1.2.6 Comparação da dose de ozônio consumido para remoção de cor ICUMSA para cada condição experimental

A Figura 45 distribui os resultados dos experimentos do planejamento da concentração de ozônio *versus* temperatura em termos da remoção de cor ICUMSA com a dose consumida de ozônio. Verifica-se que para o Exp. 5 (33,7 °C; concentração de ozônio 14,5 mg L⁻¹) foram alcançados 71,4% de remoção de cor com consumo de 800 mg L⁻¹ de ozônio, enquanto para o Exp. 8 (55 °C; concentração de ozônio 22,9 mg L⁻¹) obtiveram-se 75% de remoção de cor, mas com consumo de 1600 mg L⁻¹ de ozônio. O mesmo se aplica para o Exp. 2, que apresenta remoção de 60% de cor com dose consumida de ozônio em torno de 1600 mg L⁻¹. Claramente é possível analisar estes resultados de forma crítica e concluir que para esse processo de clarificação pode-se utilizar menor dosagem de ozônio para alcançar remoção de cor satisfatória.

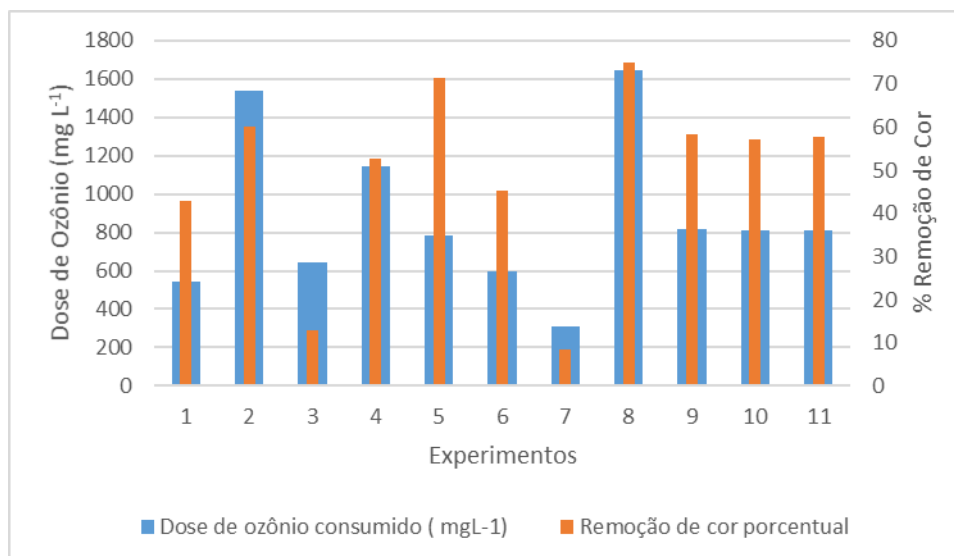


Figura 45 - Dose de ozônio consumida em relação à remoção percentual de cor ICUMSA para cada condição experimental. Experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 2.

5.2 CLARIFICAÇÃO DE CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR POR MEIO DE PROCESSO ELETROQUÍMICO

As análises realizadas nesse planejamento foram realizadas com o caldo de cana-de-açúcar 2, caracterizado conforme apresentado na seção de materiais e métodos, o pH do caldo foi mantido livre, sendo pH = 5,5. Os experimentos eletroquímicos foram realizados durante 50 minutos.

5.2.1 Remoção de cor ICUMSA

As Figuras 46-A, B e C apresentam a remoção percentual de cor ICUMSA em função do tempo, como resultado da variação de temperatura, para experimentos agrupados segundo a voltagem aplicada. A Figura 46-A mostra que no Exp. 1, realizado a 40 °C, ocorreu maior remoção de cor ao final de 50 minutos (igual a 20%), quando comparada à obtida no Exp. 3 (40 °C, 9,6% de redução da cor). O mesmo se verifica na Figura 46-B, que indica que para o Exp. 4, também realizado à maior temperatura, ocorreu menor remoção de cor quando comparada à obtida no Exp. 2 (35,3% de remoção). A Figura 46-C suporta esse comportamento, com clarificação mais acentuada nos Exps. 5 e ponto central (33 e 55 °C, respectivamente), com cerca de 35% de remoção de cor ao final de 50 minutos em ambos os casos.

Esses resultados indicam remoção de cor insatisfatória para temperaturas maiores, ainda que a voltagem aplicada na célula eletroquímica aumente. De fato, para as temperaturas

de 70 e 76,2 °C foi verificada a formação de uma película na superfície do eletrodo, no caso o anodo DSA. Sugere-se que essa película tenha sido formada a partir de compostos oriundos das reações de Maillard, que ocorrem a temperaturas superiores a 70 °C, ao final das quais são formadas melanoidinas. Tais reações prosseguem efetivamente a temperaturas superiores a 50 °C e são favorecidas em pH 4-7. As melanoidinas são compostas de colóides, compostos poliméricos e altamente dispersos, carregados negativamente devido à dissociação de ácidos carboxílicos e grupos fenólicos. Dessa forma, sugere-se que a película formada na superfície do eletrodo seja resultado da polimerização, como resultado de interações eletrostáticas com o eletrodo. Dessa forma, pode-se justificar a baixa remoção de cor observada para as temperaturas mais altas, uma vez que essa película funcionou como um bloqueio de espécies ativas provenientes das reações que se formam na superfície do eletrodo que favorecem a mineralização de compostos orgânicos (NURSTEN, 2005; MARTINS, JONGEN, VAN BOEKEL, 2000).

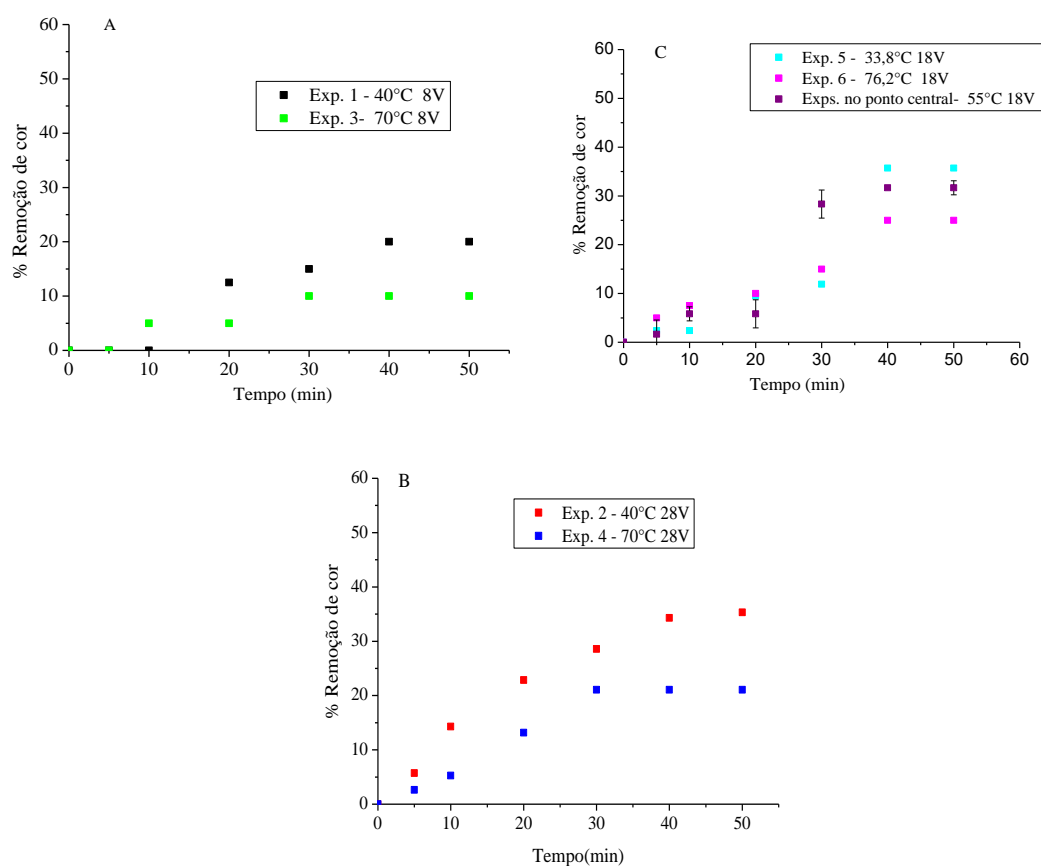


Figura 46 - Remoção percentual de cor ICUMSA para os experimentos eletroquímicos empregando o caldo de cana-de-açúcar 2. A) Exps. 1 e 3. B) Exps. 2 e 4. C) Exps. 5, 6 e central. Para o ponto central, tem-se remoção de $(31,5 \pm 0,5)\%$. Cor ICUMSA inicial de (39259 ± 2222) UI.

As Figuras 47-A, B e C apresentam a evolução e a remoção percentual de cor ICUMSA em função do tempo, como resultado da variação de voltagem aplicada na célula eletroquímica, para experimentos agrupados conforme a temperatura.

Em todos os casos, é nítido que a remoção de cor aumenta com o aumento da voltagem. De fato, as maiores remoções obtidas foram por volta de 35-40%, para experimentos realizados a temperaturas inferiores a 70 °C. Para a voltagem de 28 V, a Figura 47-A remoção de 35% da cor ao final de 50 minutos (Exp. 2). Essa observação é confirmada na Fig. 47-B, que indica que para a voltagem de 28 V alcançam-se maiores remoções, sendo de 20% (Exp. 4) contra 9,6% (Exp. 3). Na Figura 47-C pode-se notar que de fato a menor voltagem avaliada (3 V) não se alcança remoção de cor satisfatória.

Na literatura não foram encontrados trabalhos a respeito do uso de processo eletroquímico para clarificação de caldo de cana ou sucos, porém se encontram trabalhos para remoção de fenol com eletrodo DSA, como é o caso de Brito-Costa e Ruotolo (2012), que estudaram a remoção de fenol à concentração de 210 mg L^{-1} em meio condutivo com NaCl (3035 mg L^{-1}). Utilizaram o anodo DSA de $\text{Ti/Ti}_{0.7}\text{Ru}_{0.3}\text{O}_2$. Os autores verificaram que para 150 mA cm^{-2} obtiveram-se 52% de remoção do composto.

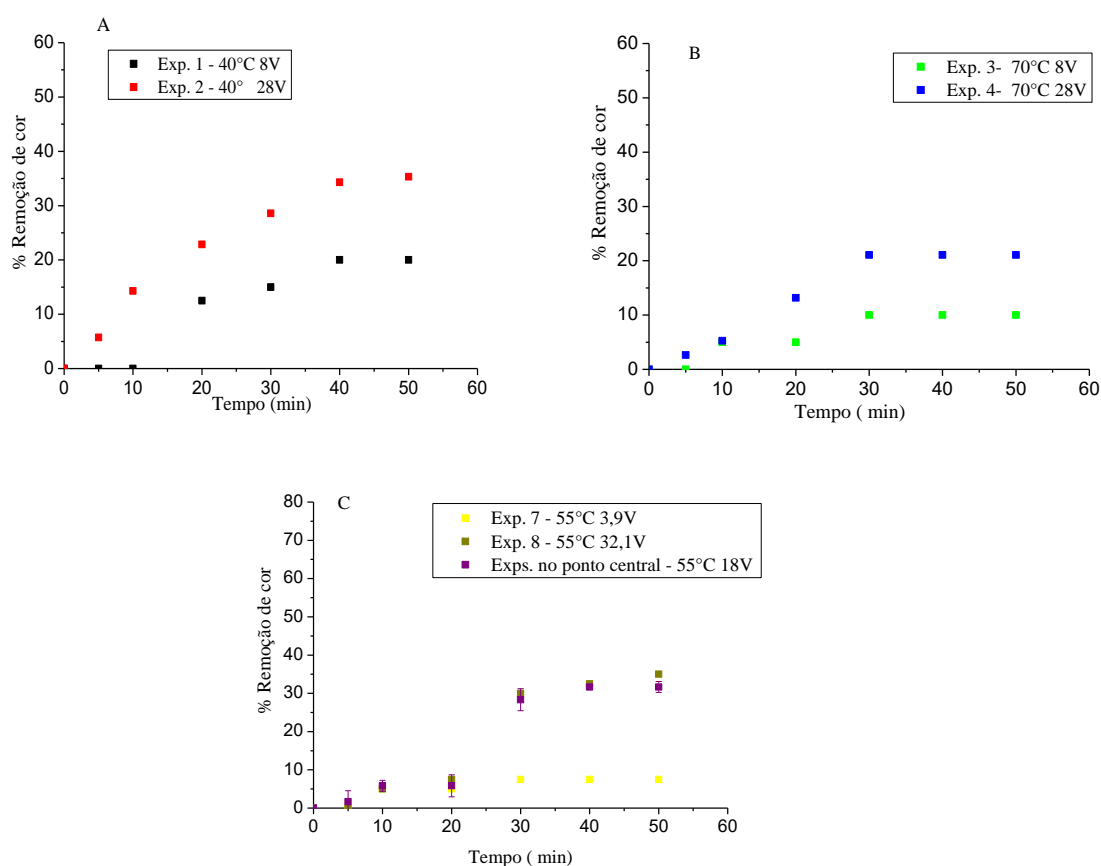


Figura 47 - Remoção porcentual de cor ICUMSA para os experimentos eletroquímicos empregando o caldo de cana-de-açúcar 2. A) Exps. 1 e 2. B) Exps. 3 e 4. C) Exps. 7, 8 e central. Para o ponto central, tem-se remoção de $(31,5 \pm 0,5)\%$. Cor ICUMSA inicial de (39259 ± 2222) UI.

5.2.2 Concentração de compostos fenólicos

As Figuras 48-A, B e C e 49-A, B e C apresentam a evolução da concentração de compostos fenólicos em função do tempo. Ao contrário do que se observou nos experimentos de ozonização, verifica-se que em todos os experimentos eletroquímicos houve aumento da concentração de compostos fenólicos com o tempo, sendo o caso mais proeminente observado no Exp.2, com variação de 600 para 900 mg L⁻¹ ao final do tratamento. Sugere-se que pode ter ocorrido formação de outros substratos de oxidação que podem interferir de maneira inibitória ou aditiva durante a análise dos compostos fenólicos pelo método Folin-Ciocalteu. A inibição pode ocorrer quando oxidantes, tais como o próprio oxigênio proveniente do ar, interferem na reação com o reagente Folin-Ciocalteu. Por sua vez, os efeitos aditivos ocorrem a partir de compostos não reagidos, tais como fenóis, aminas aromáticas, altos teores de açúcar ou ácidos. Nesse caso, sugere-se ter havido formação de algum composto que comprometeu as análises dos compostos fenólicos, o que não ocorreu nos experimentos de ozonização (SINGLETON *et al.*, 1999).

Bastola *et al.* (2017) realizaram um estudo sobre compostos interferentes na análise de compostos fenólicos. Os autores basearam-se em uma mistura de compostos fenólicos (ácidos gálico, vanílico, ferúlico e clorogênico) em concentrações de 0,1 a 1 mg L⁻¹. A partir dessa mistura, os autores adicionaram alguns interferentes, entre os quais glicose (40 mg mL⁻¹), xilose (20 mg mL⁻¹), ácido acético (3 mg mL⁻¹), hidroximetil furfural (HMF) (0,5 mg mL⁻¹), furfural (0,1 mg mL⁻¹), ácido fórmico (0,5 mg mL⁻¹), ácido ascórbico (1 mg mL⁻¹), vitamina B12 (1 mg mL⁻¹) e tirosina (1 mg mL⁻¹). As principais conclusões desse estudo mostraram que a glicose, o HMF, o furfural e a vitamina B-12 não interferiram na determinação de compostos fenólicos, enquanto o ácido ascórbico, a tirosina, o ácido fórmico e o ácido acético interferiram fortemente.

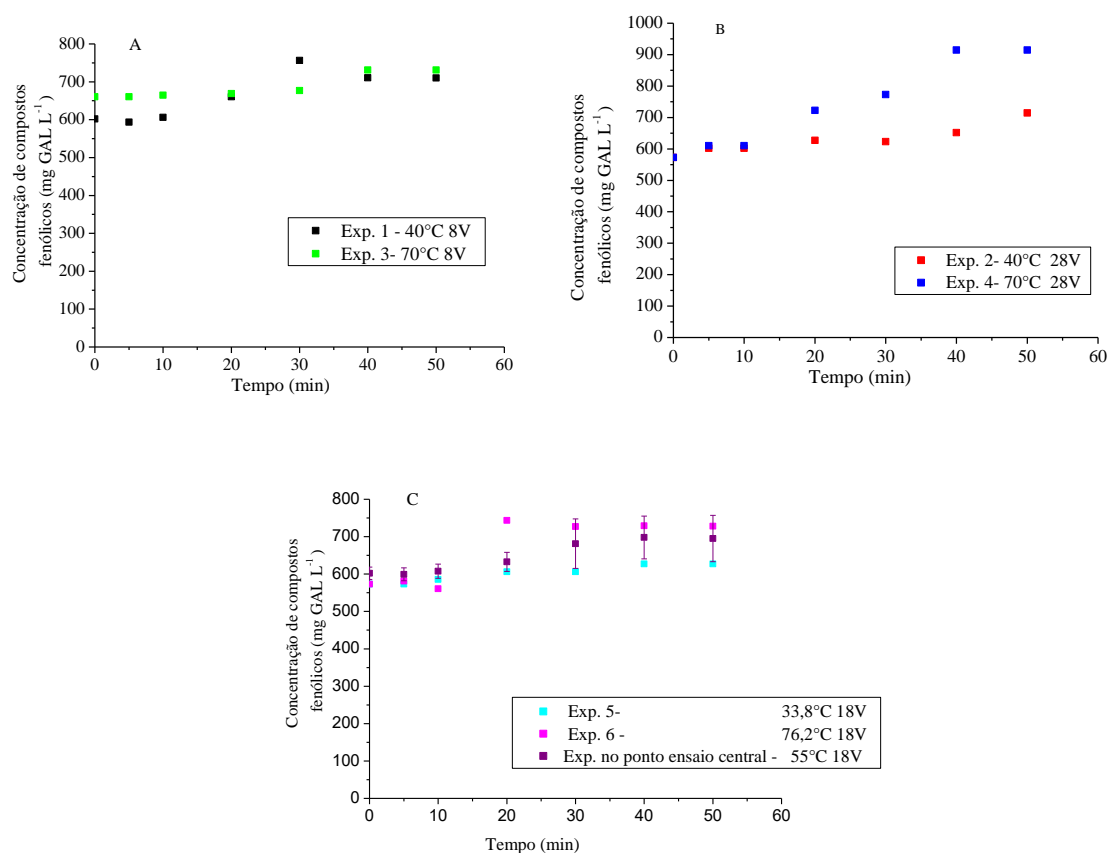


Figura 48 - Evolução da concentração de compostos fenólicos para os experimentos eletroquímicos empregando o caldo de cana-de-açúcar 2. A) Exps. 1 e 3. B) Exps. 2 e 4. C) Exps. 5, 6 e ponto central. Para o ponto central tem-se: concentração inicial de compostos fenólicos de $(602 \pm 16,6)$ mg GAL L⁻¹; concentração final de $(695,2 \pm 61,8)$ mg GAL L⁻¹. Concentração inicial de compostos fenólicos de $(610,3 \pm 47,1)$ mg GAL L⁻¹.

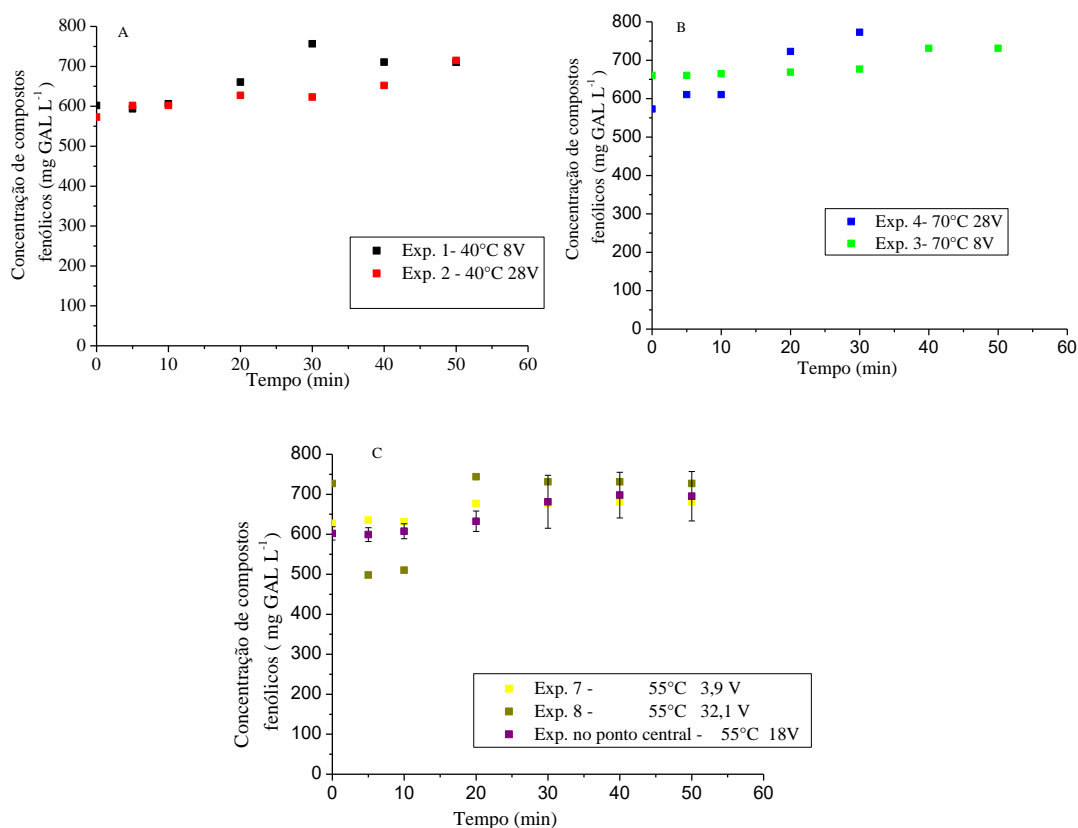


Figura 49 - Evolução da concentração de compostos fenólicos para os experimentos eletroquímicos empregando o caldo de cana-de-açúcar 2. A) Exps. 1 e 2. B) Exps. 3 e 4. C) Exps. 7, 8 e ponto central. Para o ponto central tem-se: concentração inicial de compostos fenólicos de $(602 \pm 16,6)$ mg GAL L⁻¹; concentração final de $(695,2 \pm 61,8)$ mg GAL L⁻¹. Concentração inicial de compostos fenólicos de $(610,3 \pm 47,1)$ mg GAL L⁻¹.

5.2.3 Concentração de sacarose

As Figuras 50-A, B e C apresentam a evolução da concentração de sacarose em função do tempo, como resultado da variação de temperatura, para experimentos agrupados segundo a voltagem aplicada. De modo geral, os resultados mostram que não ocorreu degradação da sacarose durante os experimentos eletroquímicos. Somente para o Exp. 6 (Fig. 50-C) verifica-se uma pequena redução da concentração de sacarose, da ordem de 3%. Esse resultado é positivo, já que o objetivo principal deste trabalho consiste em remover cor ICUMSA mantendo-se a concentração de sacarose. O mesmo se aplica para os resultados observados nas Figuras 51-A, B e C, em que os experimentos são agrupados conforme a temperatura.

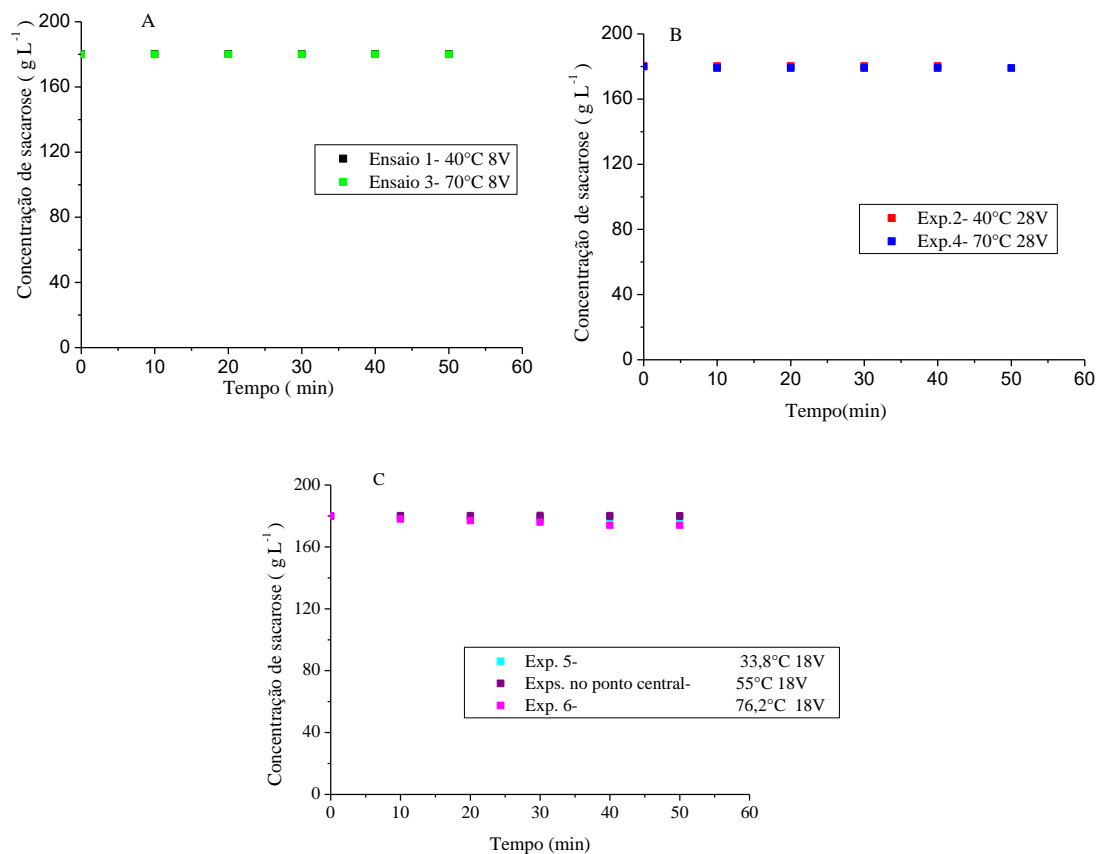


Figura 50 - Evolução da concentração de sacarose para os experimentos eletroquímicos empregando o caldo de cana-de-açúcar 2. A) Exps. 1 e 3. B) Exps. 2 e 4. C) Exps. 7, 8 e ponto central. Para o ponto central, tem-se: concentração inicial de sacarose de $(180 \pm 0,02)$ g L⁻¹ e concentração final de $(178,5 \pm 2,3)$ g L⁻¹. Concentração inicial de concentração de sacarose de $(180 \pm 0,1)$ g L⁻¹.

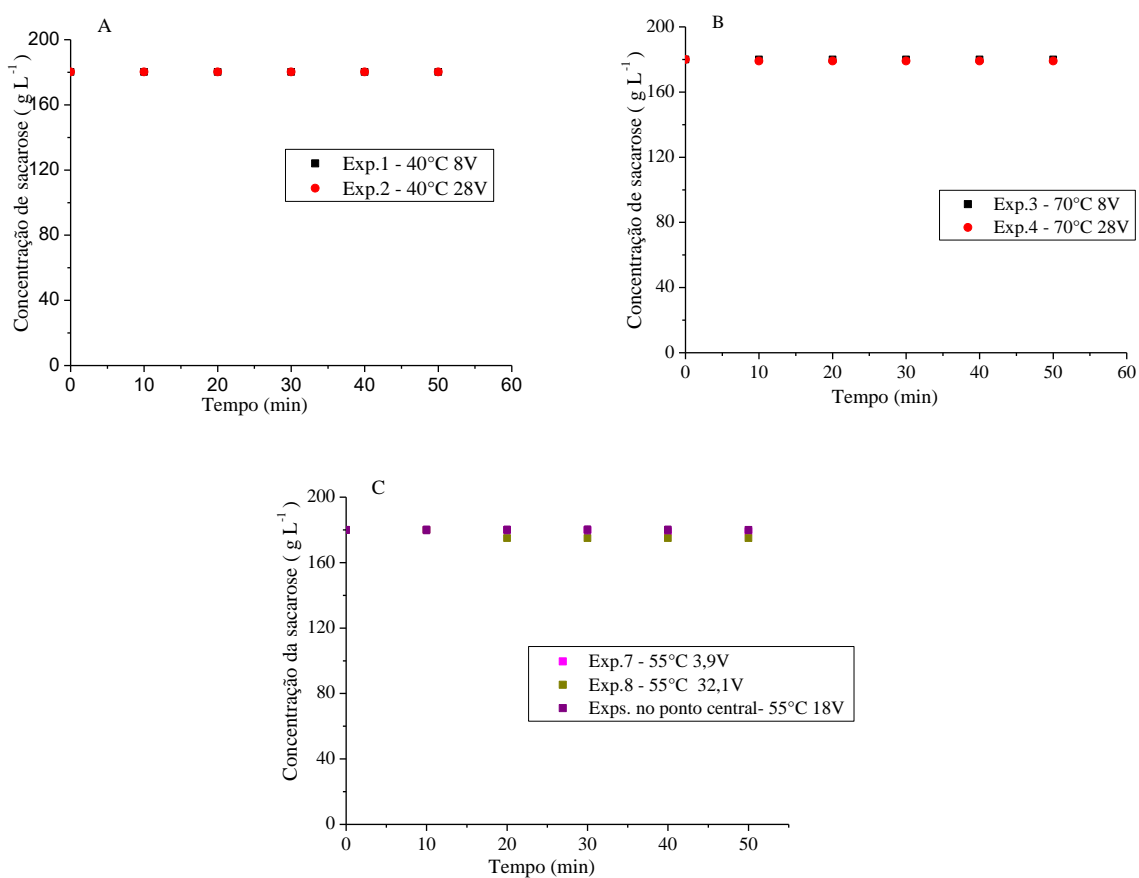


Figura 51 – Evolução da concentração de sacarose para os experimentos eletroquímicos empregando o caldo de cana-de-açúcar 2. A) Exps. 1 e 3. B) Exps. 2 e 4. C) Exps. 7, 8 e ponto central. Para o ponto central, tem-se: concentração inicial de sacarose de $(180 \pm 0,02)$ g L⁻¹ e concentração final de $(178,5 \pm 2,3)$ g L⁻¹. Concentração inicial de concentração de sacarose de $(180 \pm 0,1)$ g L⁻¹.

5.2.4 Análise estatística: remoção porcentual de cor ICUMSA e taxa específica de remoção de cor

Na Tabela 16 são apresentadas as variáveis independentes (temperatura e voltagem aplicada) e os valores das variáveis dependentes (remoção porcentual de cor ICUMSA no tempo de 50 minutos e taxa específica de remoção de cor de pseudo primeira-ordem, k).

Tabela 16 - Valores reais e codificados das variáveis independentes (temperatura e voltagem aplicada) e valores das respostas (remoção porcentual de cor ao final de 50 min e taxa específica de remoção de cor, k), para os experimentos eletroquímicos com caldo de cana-de-açúcar 2.

Exp.	Temperatura (°C)	Variável codificada (X_1)	Voltagem (V)	Variável codificada (X_2)	Respostas	
					% Remoção de cor ICUMSA (Y_1)	k (min ⁻¹) (Y_2)
1	40,0	-1,00	8,0	-1,00	20	0,0053
2	40,0	-1,00	28,0	1,00	35,3	0,0091
3	70,0	1,00	8,0	-1,00	9,6	0,0023
4	70,0	1,00	28,0	1,00	20	0,0054
5	33,8	-1,41	18,0	0,00	35	0,0097
6	76,2	1,41	18,0	0,00	25	0,0059
7	55,0	0,00	3,9	-1,41	7,5	0,0016
8	55,0	0,00	32,1	1,41	32	0,001
9 (C)	55,0	0,00	18,0	0,00	31	0,00092
10 (C)	55,0	0,00	18,0	0,00	32	0,00091
11 (C)	55,0	0,00	18,0	0,00	31,5	0,00092

A influência da temperatura e da voltagem aplicada sobre a remoção de cor ICUMSA (%) é dada pelo modelo de superfície de resposta, conforme a Equação 44. A Tabela 17 apresenta a ANOVA correspondente.

$$Y_1 = 31,500 - 1,681X_1 + 1,681X_1^2 + 7,506X_2 - 6,806X_1^2 - 1,15X_1X_2 \quad (44)$$

A Tabela 17 apresenta a análise de variância de regressão ANOVA correspondente. O coeficiente de determinação R^2 ajustado foi de 86,6%. Verifica-se que o modelo apresentou falta de ajuste.

Tabela 17 - ANOVA da regressão para a resposta remoção porcentual de cor ICUMSA ao final de 50 minutos de tratamento (Y_1). As variáveis codificadas X_1 e X_2 correspondem à temperatura e a voltagem aplicada, respectivamente.

Efeitos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F	p
X_1	195,448	1	195,4476	1172,685	0,000055
X_1^2	18,090	1	18,0903	108,542	0,001887
X_2	450,724	1	450,7238	2704,343	0,000016
X_2^2	296,480	1	296,4803	1778,882	0,000029
X_1X_2	5,290	1	5,2900	31,740	0,011063
Falta de ajuste	54,285	3	18,0950	108,570	0,001476
Erro puro	0,500	3	0,1667		
Soma dos quadrados	1003,409	11			

A Figura 52 apresenta o diagrama de Pareto para a remoção porcentual de cor ICUMSA. Pode-se observar que os efeitos da voltagem aplicada (linear e quadrático) e da temperatura (efeito linear) apresentaram significância estatística com 95% de confiança. Como discutido anteriormente, temperatura apresenta efeito negativo sobre a clarificação do caldo por meio do processo eletroquímico. Por outro lado, a voltagem aplicada apresenta efeito positivo, mas o efeito quadrático negativo dessa variável indica que a remoção de cor passa por um máximo à medida que a voltagem aplicada aumenta (Figuras 53 e 54).

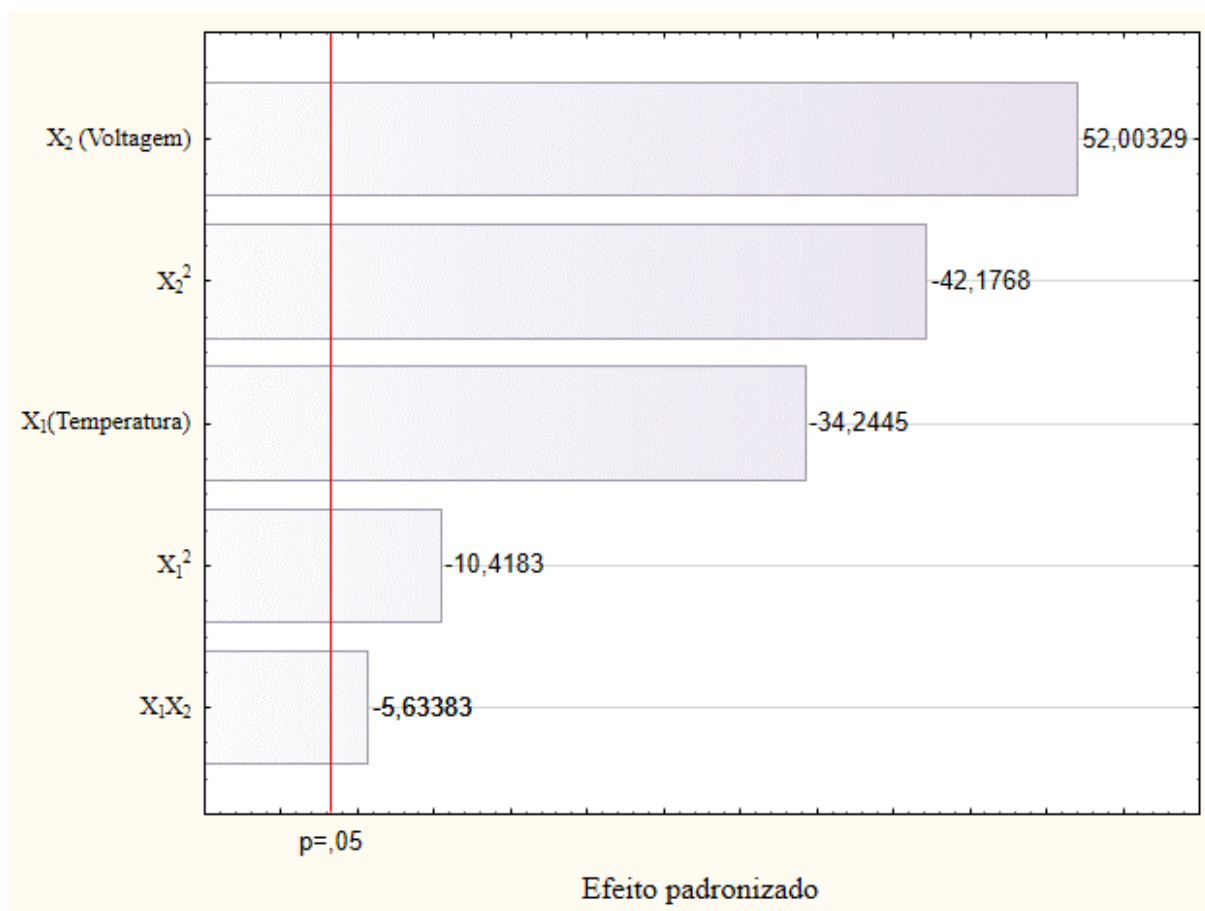


Figura 52 - Diagrama de Pareto para a remoção percentual de cor ao final de 50 minutos.

As Figuras 53 e 54 confirmam maiores remoções de cor ICUMSA para temperaturas mais baixas e potenciais mais altos. O ponto ótimo foi calculado, obtendo-se $X_1 = -1,73$ (29 °C) e $X_2 = 0,6$ (24 V), com remoção máxima de cor ICUMSA após 50 min de eletro-oxidação, calculada pela Equação 44, igual a 38,3%. O gráfico de contorno (Figura 54) indica que para $X_1 < 0,0$ e $X_2 > 0,0$ o processo eletroquímico apresenta as remoções de cor mais satisfatórias.

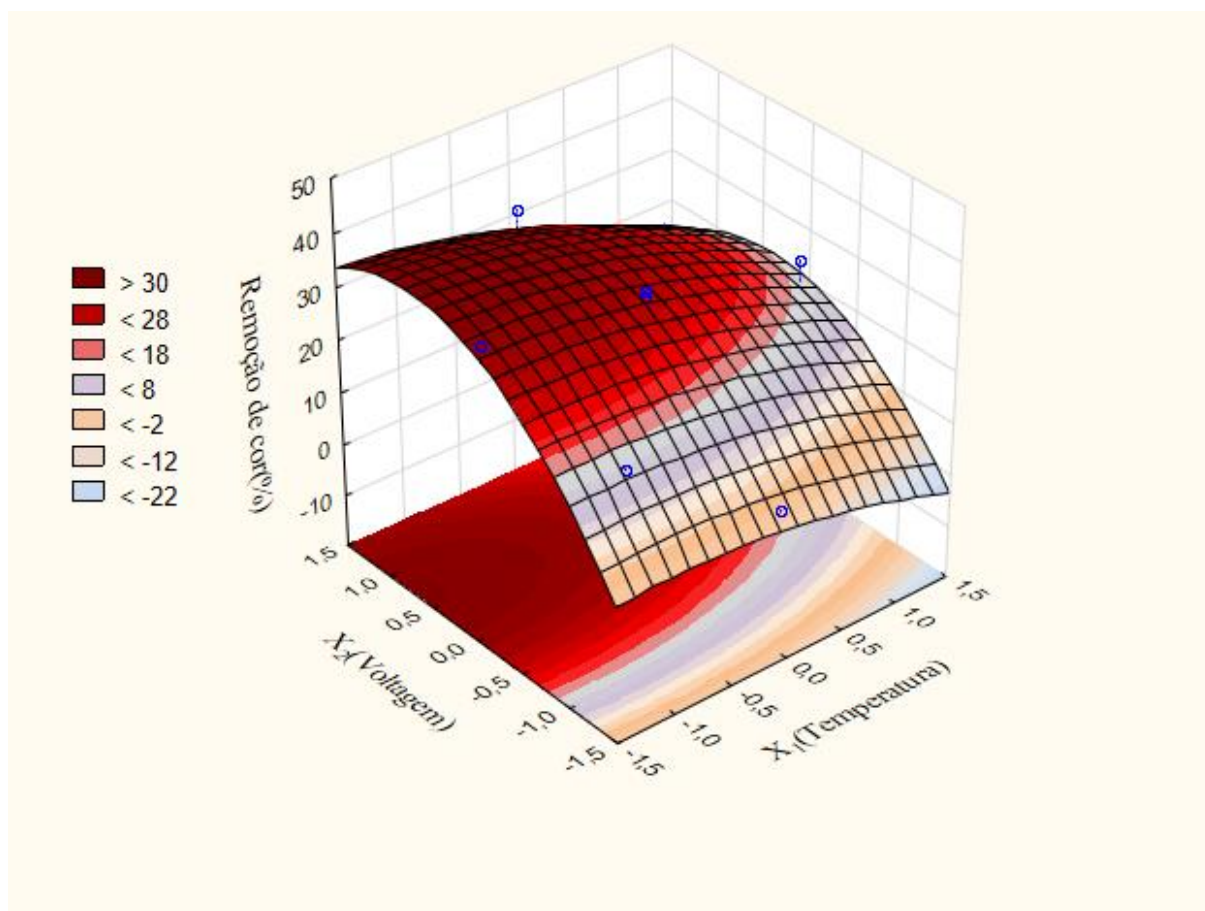


Figura 53 - Superfície de resposta para remoção porcentual de cor ICUMSA ao final de 50 minutos.

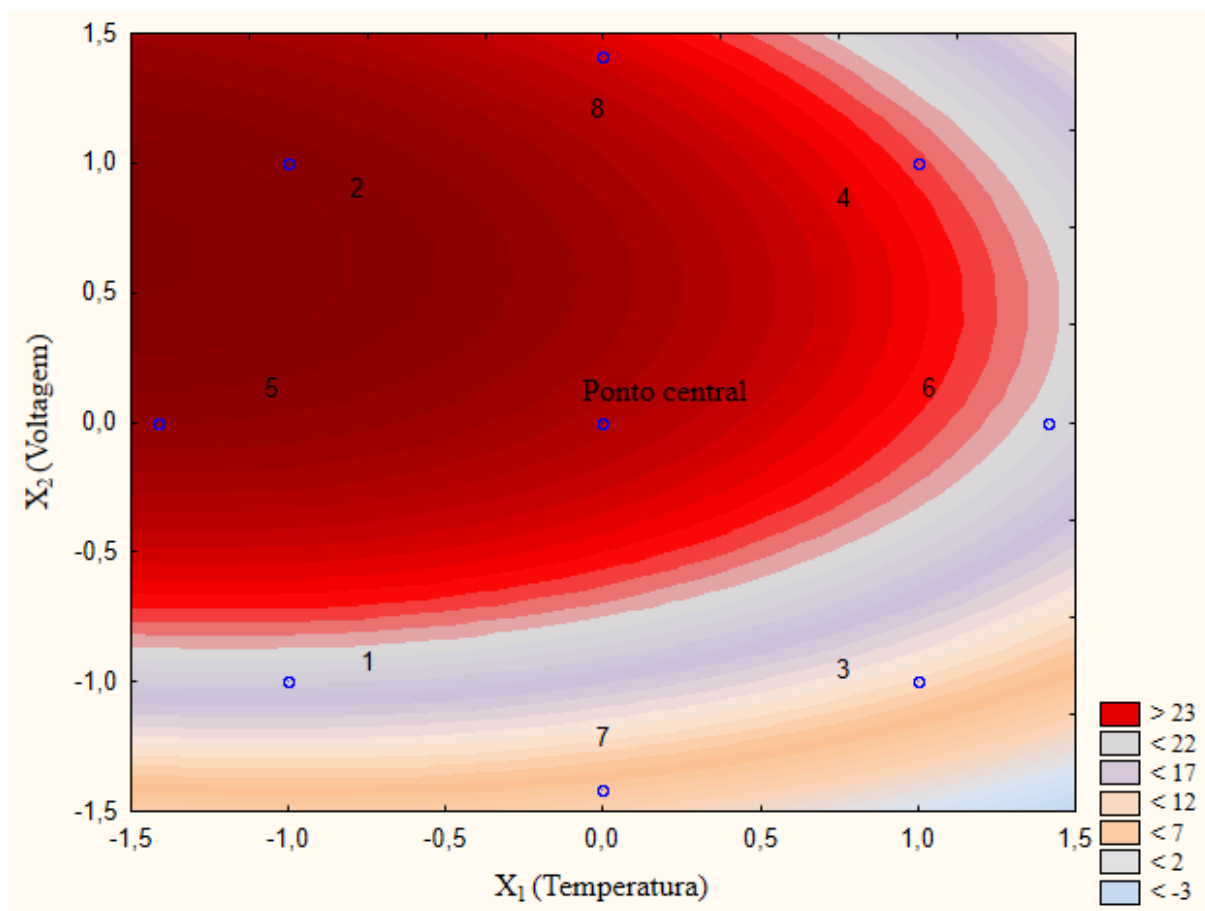


Figura 54 - Gráfico de contorno para a remoção porcentual de cor ICUMSA ao final de 50 minutos.

Para a taxa específica de remoção de cor ICUMSA (k , min^{-1}), o modelo de superfície de resposta em função da temperatura e da voltagem aplicada é dado pela Equação 45:

$$Y_2 = 0,0091 - 0,0015X_1 - 0,00096X_1^2 + 0,0023X_2 - 0,0019X_2^2 - 0,000175X_1X_2 \quad (45)$$

A Tabela 18 apresenta a análise de variância de regressão ANOVA. O coeficiente de determinação obtido foi de 87%. O diagrama de Pareto (Figura 55) revela que o termo X_2^2 apresenta efeito negativo sobre a taxa específica de remoção de cor, enquanto a temperatura (X_1) apresenta efeito positivo. Desse modo, pode-se verificar na superfície de resposta e no gráfico de contorno (Figuras 56 e 57, respectivamente) que para valores intermediários da voltagem aplicada obtêm-se clarificações mais rápidas. O ponto ótimo resulta em $X_1 = -0,87$ (42 °C) e $X_2 = 0,6$ (24 V), o que corresponde à taxa específica máxima de remoção de cor

ICUMSA de $0,0105 \text{ min}^{-1}$, calculada pela Equação 45. Com base nessa taxa, podem-se estimar os tempos necessários para remoção de 50% e 90% da cor ICUMSA por meio do processo eletroquímico, iguais a aproximadamente 66 e 220 min, respectivamente.

Tabela 18 - ANOVA da regressão, para a taxa específica de remoção de cor ICUMSA (Y_2). As variáveis codificadas X_1 e X_2 correspondem à temperatura e a voltagem aplicada, respectivamente.

Efeitos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F	p
X_1	0,000018	1	0,000018	5466,82	0,000005
X_1^2	0,000006	1	0,000006	1896,07	0,000027
X_2	0,000044	1	0,000044	13224,96	0,000001
X_2^2	0,000025	1	0,000025	7632,07	0,000003
X_1X_2	0,000000	1	0,000000	36,75	0,009007
Falta de ajuste	0,000007	3	0,000002	657,03	0,000101
Erro puro	0,000000	3	0,000000		
Soma dos quadrados	0,000097	11			

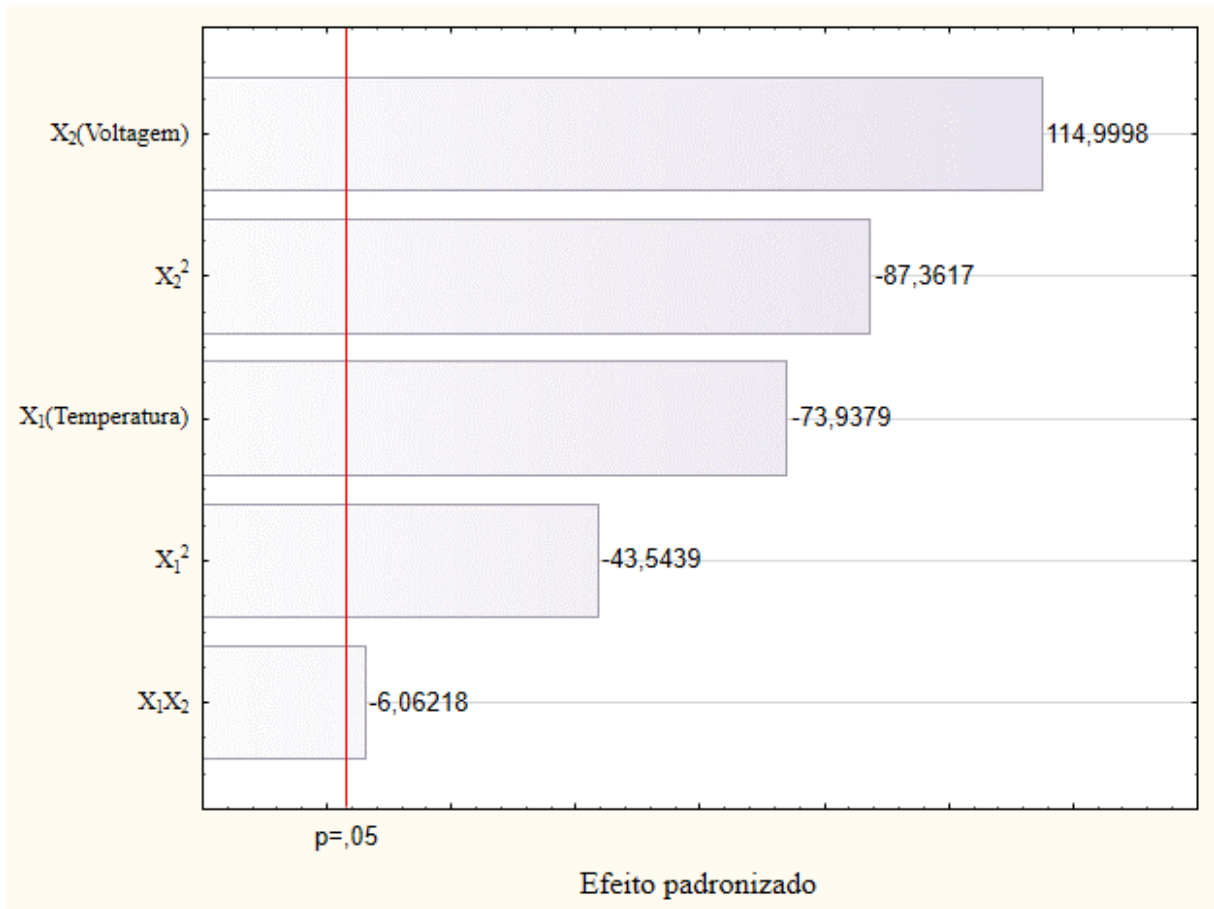


Figura 55 - Diagrama de Pareto para a taxa específica de remoção de cor ICUMSA.

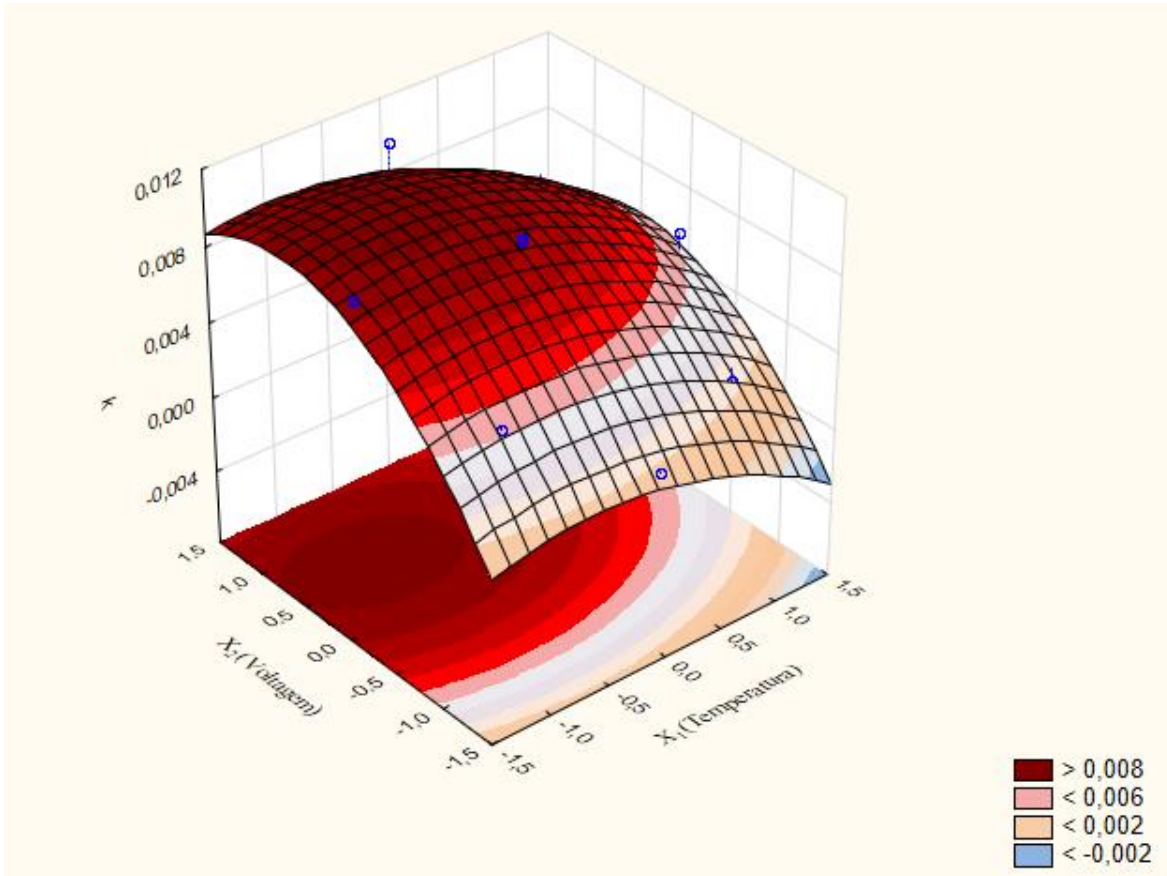


Figura 56 - Superfície de resposta para taxa específica de remoção de cor ICUMSA (k , min^{-1}).

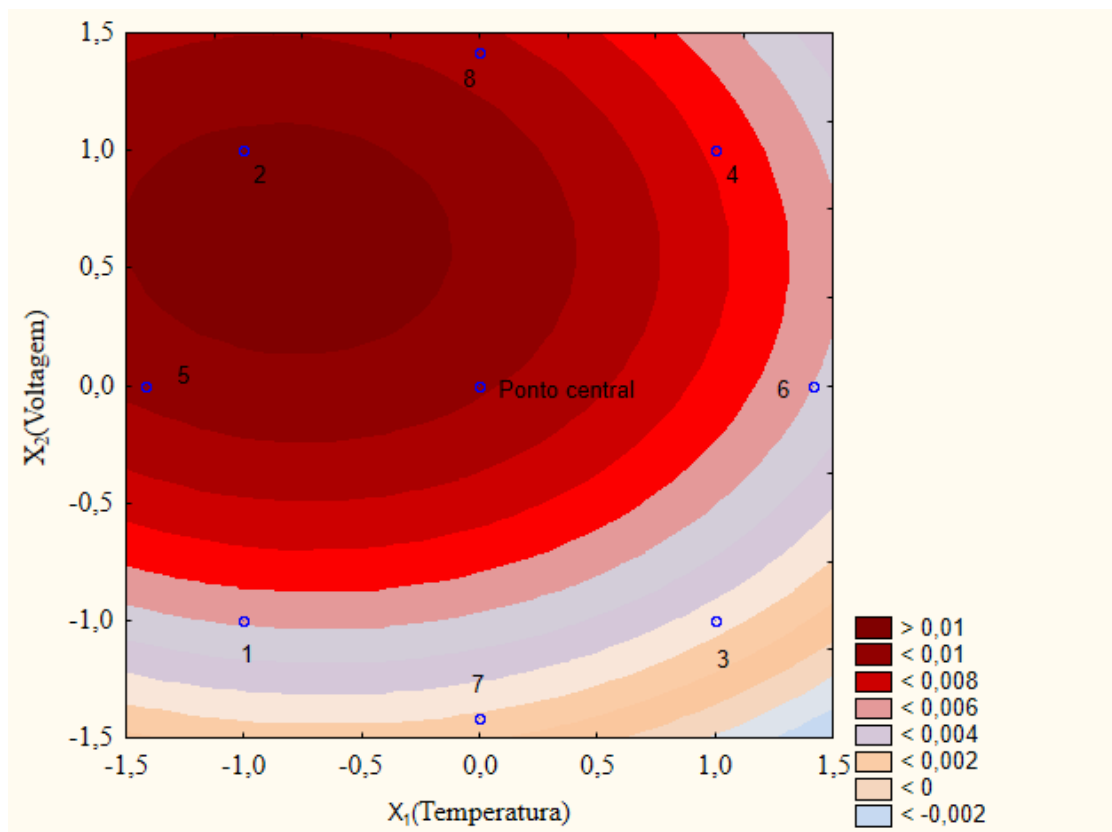


Figura 57 - Gráfico de contorno para a taxa específica de remoção de cor ICUMSA (k , min^{-1}).

5.2.5 Análises de tensão superficial e de viscosidade para o caldo de cana após os ensaios eletroquímicos

A seguir são apresentados os resultados de viscosidade e de tensão superficial para o caldo de cana-de-açúcar tratado nas condições do Exp. 4, ponto ótimo e para o Exp. 9. As amostras foram analisadas logo após os ensaios eletroquímicos. De acordo com a Figura 58, verifica-se que houve diminuição de 0,5 mPas na viscosidade, valor considerado não prejudicial para o caldo de cana.

A tensão superficial (Figura 59) foi analisada para verificar se não houve mudança durante os ensaios; essa análise foi realizada devido à importância da viscosidade do caldo clarificado para seu pós-processamento, conforme discutido na seção 5.1.2.5. Como mostra a Figura 59, a variação observada da tensão superficial foi muito pequena.

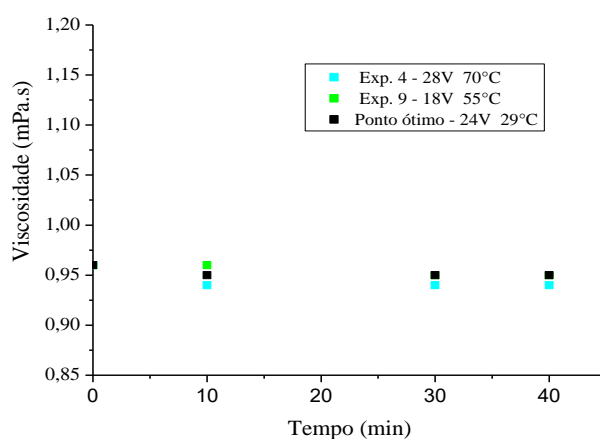


Figura 58 - Medidas de viscosidade para o caldo de cana-de-açúcar tratado eletroquimicamente para os Exp. 4, 9 e ponto ótimo (29 °C, 24 V) para a remoção percentual de cor.

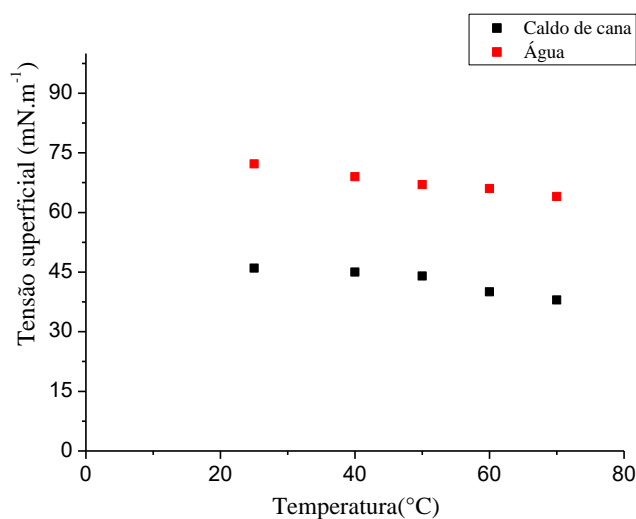


Figura 59 - Medidas de tensão superficial viscosidade para a água e para o caldo de cana-de-açúcar tratado eletroquimicamente nas condições do Exp. 4.

5.2.6 Relação da remoção de cor com o gasto energético

A Figura 60 apresenta os ensaios eletroquímicos em um gráfico de barras, apresentando nas ordenadas a porcentagem de remoção de cor ICUMSA e a densidade de corrente utilizada para cada condição experimental. Verifica-se que para uma mesma temperatura, 40 °C (Exps. 1 e 2), o Exp. 1 alcança 20% de remoção quando comparado com o experimento 2 (35% de remoção); contudo, no Exp. 1 foram consumidos apenas 20 mA cm⁻² contra 80 mA cm⁻² no Exp. 2.

Para a temperatura de 70 °C verifica-se que o Exp. 3 alcança menor remoção de cor (10%), mas consome 20 mA cm⁻², ao contrário do Exp. 4, no qual foram consumidos 80 mA cm⁻² para alcançar 20% de remoção. Como discutido anteriormente, a temperatura de 70 °C não foi satisfatória para nenhum dos experimentos realizados.

Para a temperatura de 55 °C, correspondente aos ensaios do ponto central e ao Exp. 7, verifica-se que no Exp. 7 alcançou-se menos que 10% de remoção de cor, enquanto no ponto central foram obtidos 30% de remoção, com densidade de corrente aproximadamente de

40mA cm⁻². O melhor resultado do planejamento corresponde ao obtido no Exp. 5, realizado à temperatura de 33 °C e com consumo de aproximadamente de 30 mA cm⁻².

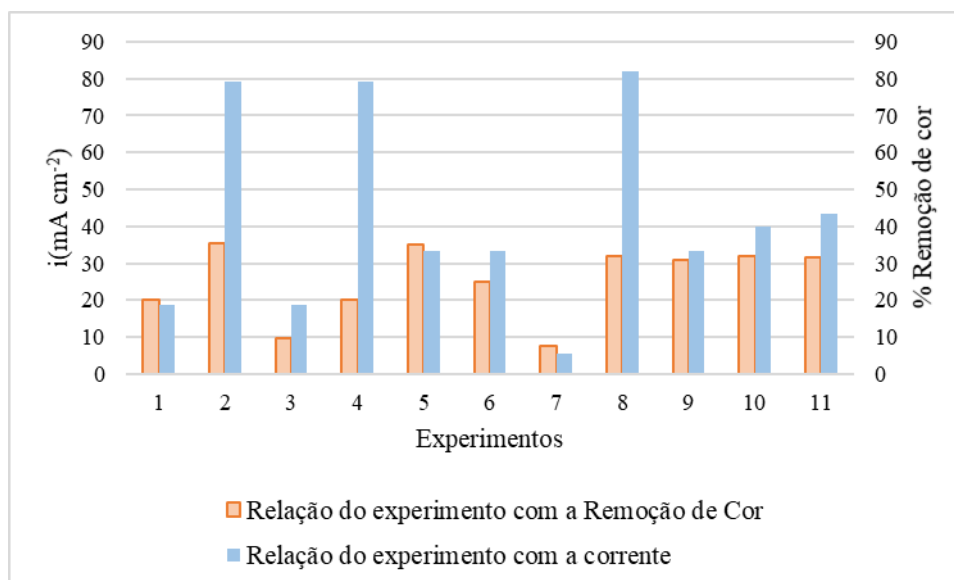


Figura 60 - Densidade de corrente em relação à remoção porcentual de cor ICUMSA para cada condição experimental.

5.3 COMPARAÇÃO DO CONSUMO ENERGÉTICO: OZONIZAÇÃO E PROCESSO ELETROQUÍMICO

Apresenta-se a seguir a comparação do consumo energético estimado para clarificação do caldo de cana-de-açúcar por meio da ozonização e do processo eletroquímico. Foram considerados o volume de caldo e o tempo de tratamento empregado em cada caso (0,25 L e 50 minutos para os experimentos eletroquímicos; 0,5 L e 60 minutos para os experimentos de ozonização); em ambos os casos, empregou-se o mesmo caldo. O consumo energético foi estimado conforme a Equação 46, como proposto por Bolton (2001), correspondendo à energia consumida (em kWh) por unidade de volume tratado, por ordem de grandeza de cor ICUMSA removida:

$$\text{Consumo energético} = \frac{\text{energia (kWh)}}{\left(\log \frac{\text{COR}_{\text{inicial}}}{\text{COR}_{\text{final}}}\right) \times \text{volume (m}^3\text{)}} \quad (46)$$

Os resultados são apresentados na Tabela 19 (processo eletroquímico) e Tabela 20 (ozonização). Observa-se na Tabela 19 que os tratamentos eletroquímicos que apresentaram

remoção máxima de cor ICUMSA correspondem aos Exps. 2 (35,3%) e 5 (35%), cujos valores de consumo energético foram iguais a $587 \text{ kW m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$ e $199 \text{ kW m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$, respectivamente. Nota-se que há experimentos com consumo energético menor, nos quais não se alcançou, porém, clarificação satisfatória.

Por outro lado, na maior parte dos experimentos de ozonização obtiveram-se remoções de cor ICUMSA ao final de 60 minutos de tratamento superiores às obtidas nos experimentos eletroquímicos. Dessa forma, a fim de permitir a comparação entre os processos com base em clarificações equivalentes, foram obtidos os valores dos tempos de ozonização correspondentes a 35% de remoção de cor, a partir da interpolação dos dados da evolução temporal da cor ICUMSA para esses experimentos (Tabela 20). No caso dos Exps. 3 e 7, esse procedimento não foi possível, uma vez que se alcançaram clarificações incipientes ao final de 60 min (12,9% e 8,2% de remoção de cor ICUMSA, respectivamente). Dessa forma, a comparação dos processos de clarificação considerando 35% de remoção de cor mostra que, com exceção do Exp. 8 ($539 \text{ kWh m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$), em todos os experimentos de ozonização o consumo energético estimado foi notadamente superior ao obtido na eletro-oxidação, variando entre 678 e $1016 \text{ kWh m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$ e tempos de tratamento variando entre 23,8 e 57 minutos.

Por outro lado, considerando-se o tempo total de ozonização (60 minutos), foram obtidas remoções de cor ICUMSA entre 8,2 e 75%, associadas a valores de consumo energético no intervalo $532\text{-}3230 \text{ kWh m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$. Verifica-se que o menor consumo energético ($442 \text{ kWh m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$) corresponde ao Exp. 5, com 71,4% de remoção de cor, seguido do Exp. 8 ($532 \text{ kWh m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$), com 75% de remoção de cor. Assim, a comparação dos dois processos de clarificação do caldo de cana-de-açúcar estudados, considerando o melhor desempenho de cada um, indica que o consumo energético não foi muito distinto.

Tabela 19 - Cor ICUMSA inicial, final e resultados de consumo energético por unidade de volume por ordem de grandeza de cor ICUMSA removida, para os experimentos de clarificação do caldo de cana-de-açúcar 2 por meio do processo eletroquímico.

Experimento (temperatura, °C; voltagem, V)	Cor ICUMSA inicial	Cor ICUMSA ao final de 50 min	Consumo energético correspondente a 50 min	Remoção de cor ICUMSA em 50 minutos (%)
			(kWh m ⁻³ ordem ⁻¹)	
1 (40; 8)	40000	32000	13	20
2 (40; 28)	34000	21998	587	35,3
3 (70; 8)	40000	36160	28	9,6
4 (70; 28)	38000	30400	1146	20
5 (33,8; 18)	42000	27300	199	35
6 (76,2; 18)	40000	30000	298	25
7 (55; 3,9)	40000	37000	5	7,5
8 (55; 32,1)	40000	27200	160	32
Média ponto central (55; 18)	39333	26943	226	31,5

Tabela 20 - Cor ICUMSA inicial, final e resultados de consumo energético por unidade de volume por ordem de grandeza de cor ICUMSA removida, para os experimentos de clarificação do caldo de cana-de-açúcar 2 por meio do processo de ozonização.

Experimento (temperatura, °C; concentração de ozônio, mg L ⁻¹)	Cor ICUMSA inicial	Cor ICUMSA do tempo correspondente a 35%	Tempo correspondente a 35% de remoção de cor ICUMSA (min)	Consumo energético correspondente a 35% de remoção de cor ICUMSA (kWh m ⁻³ ordem ⁻¹)	Remoção em 60 minutos	Cor ICUMSA ao final de 60 minutos	Consumo energético correspondente a 60 min (kWh m ⁻³ ordem ⁻¹)
1 (40; 8)	35000	22750	57	812	42,8	20020	660
2 (40; 20)	35000	22750	23,8	678	60	14000	804
3 (70; 8)	31000	20150	N/A	N/A	12,9	27000	2668
4 (70; 20)	36000	23400	34,4	981	52,7	17028	984
5 (33,7; 14,5)	35000	22750	39,7	849	71,4	10010	442
6 (76,2; 14,5)	35000	22750	47,5	1016	45,7	19005	905
7 (55; 6)	37000	24050	N/A	N/A	8,2	33966	3230
8 (55; 22,9)	32000	20800	18,9	539	75	8000	532
Ponto central (55; 14,5)	32000	20800	44,8	958	57,6	13536	642

6. CONCLUSÕES

O estudo de ozonização com efeito do pH e temperatura possibilitou investigar o que ocorre com a sacarose, cor ICUMSA e compostos fenólicos para diferentes valores de pH e temperatura. Na análise estatística possibilitou analisar o efeito do pH na degradação da sacarose e foi observado que para pH acima de 9 ocorre a degradação. Verificou-se que para remoções de cor acima de 70% é desejável realizar o planejamento para pH abaixo de 8. Os ensaios à temperatura de 60 °C ou próxima disso apresentaram menores concentrações de fenólicos ao final do tratamento.

Para os experimentos de ozonização em diferentes temperaturas e concentração de ozônio possibilitou mostrar que não é imprescindível utilizar concentrações de ozônio altas, os resultados mostraram que para concentração de 14,5 mgL⁻¹ alcança-se remoções cerca de 70% com consumo de energia de 442 kWh m⁻³ ordem⁻¹. De modo geral, a análise estatística indicou que maiores remoções de cor são previstas para temperaturas entre 33 e 55 °C e concentração de ozônio no gás à entrada do reator entre 14 e 22 mg L⁻¹. Pode-se observar também que se pode utilizar menor dosagem de ozônio para alcançar remoções de cor satisfatórias.

Na análise dos compostos fenólicos foi possível verificar que para a maior remoção alcançada no estudo sendo de 71% é necessário utilizar 14,5 mg L⁻¹ de concentração de ozônio. Cabe lembrar também que a ozonização em todas as condições estudadas não resultou em alterações significativas da viscosidade e tensão superficial do caldo de cana-de-açúcar clarificado. A sacarose se manteve intacta em todo planejamento experimental.

Para os experimentos eletroquímicos empregando ânodo DSA[®] e cátodo de grafite, verificou-se que a máxima remoção de cor ICUMSA ao final de 50 minutos de tratamento foi em torno de 35%, sendo que em todas as condições avaliadas a concentração de sacarose permaneceu praticamente inalterada. O consumo energético para as duas condições em que se obteve remoção máxima de cor ICUMSA (40 °C, 28 V; 33,8 °C, 18 V) foram iguais a 587 e 199 kWh m⁻³ ordem⁻¹, respectivamente. Cabe lembrar que o emprego do processo eletroquímico anódico é inédito para clarificação de caldo de cana-de-açúcar, de modo que muitas condições podem ser ainda otimizadas para se chegar a um processo mais eficiente.

Os resultados da análise estatística indicaram que a temperatura apresentou efeito negativo sobre a clarificação do caldo por meio do processo eletroquímico. Por outro lado, a

voltagem aplicada apresentou efeito positivo, que passa por um máximo à medida que a voltagem aplicada aumenta. Nesse caso, a condição ótima obtida para a eletro-oxidação corresponde a 29 °C e 24 V, com remoção máxima de cor ICUMSA predita após 50 minutos igual a 38,3%. Quanto à taxa de clarificação, a condição ótima obtida a partir da análise estatística foi de 42 °C e 24 V, para a qual se estimaram os tempos necessários para remoção de 50% e 90% da cor ICUMSA por meio do processo eletroquímico, iguais a aproximadamente 66 e 220 min, respectivamente. Também na clarificação via processo eletroquímico, as variações de viscosidade e tensão superficial do caldo após tratamento foram muito pouco significativas.

Por outro lado, ocorreu inativação do eletrodo DSA[®] acima de 70 °C, muito provavelmente devido à formação de compostos poliméricos na superfície do eletrodo a partir de compostos resultantes das reações de Maillard, bloqueando a transferência de espécies ativas que favorecem a degradação de compostos formadores de cor.

A comparação dos dois processos de clarificação do caldo de cana-de-açúcar, considerando 35% de remoção de cor ICUMSA, mostra que o consumo energético estimado para a ozonização foi maior que o do processo eletroquímico, variando entre 678 e 1016 kWh m⁻³ ordem⁻¹ e tempos de tratamento variando entre 23,8 e 57 minutos. Por outro lado, o consumo energético dos processos pode ser considerado similar, quando analisados na condição de melhor desempenho de cada um.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, E.F; BOSE, S.K; FRANCIS, R.C.; MOUSSAOUTI, M.E. Trapping of p-coumaryl and coniferyl alcohol during soda-antraquinone treatment: A means of estimating uncondensed β -O-4 structures in native lignin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, p. 9202-9210, 2012.

ANGELINO, D. A. **Effect of ozone treatment on quality of orange juice**. Thesis - Department of Food Science and Technology. University of Tennessee, 2003.

ANGLADA, Á; URTIAGA, A; ORTIZ, I. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: Fundamentals and review of applications. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 84, p. 1747-1755, 2009.

ARAÚJO, F. A. D. Processo de clarificação do caldo de cana pelo método da bicarbonatação. **Revista Ciências e Tecnologia**, v. 1, n. 1, p. 1-6, 2007.

BASTOLA, K.P.; GURAGAIN, Y.N.; BHADRIRAJU, V.; VLADANI, P. V. Evaluation of standards and interfering compounds in the determination of phenolics by Folin-Ciocalteu assay method for effective bioprocessing of biomass. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 8, p. 416-431, 2017.

BAUNSGAARD, D.; NORGAARD, L.; GODSHALL, M. A. Specific screening for color precursors and colorants in beet and cane sugar liquors in relation to model colorants using spectrofluorometry evaluated by HPLC and multiway data analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 1687-1694, 2001.

BELTRÁN, F. J. Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems. In: **Kinetics of the direct ozone reactions**. Valência: Lewis Publishers, cap. 3, p. 31, 2004.

BELTRÁN, F. J.; GARCÍA-ARAYA, J.F.; GIRÁLDEZ, I. Gallic acid water ozonation using activated carbon. **Applied Catalysis**, v. 63, p. 249-259, 2006.

BELTRÁN, F.J.; MANUEL, G.; RIVAS, F.J.; ACEDO, BENITO. Determination of kinetic parameters of ozone during oxidations. **Water Environment Research**, v. 72, n. 6, p. 689-697, 2000.

BELTRAN-HEREDIA, J.; TORREGROSA, J.; DOMINGUEZ, J.R.; PEREZ, J. A. Kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewaters. **Water Research**, v. 35, p. 1077-1085, 2001.

BENÍTEZ, J. F.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; ACERO, J. L.; PINILLA, M. L. Ozonation kinetics of phenolic acids present in wastewaters from olive oil mills. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 638-644, 1997.

BRILLAS, E.; BOYE, B.; SIRÉS, I.; GARRIDO, J.A.; RODRÍGUES, R.M.; ARIAS, C.; CABOT, P-L.; COMNINELLIS, C. Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 4487-4496, 2004a.

BRILLAS, E.; BOYE, B.; BAÑOS, M.A.; CALPE, J.C.; GARRIDO, J.A, Electrochemical degradation of chlorophenoxy and chlorobenzoic herbicides in acidic aqueous medium by the peroxi-coagulation method, **Chemosphere** v. 51, p. 227-235, 2004b.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processos oxidativos avançados e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, n. 3, p. 36-47, 2012.

BRITTO-COSTA, P. H; RUOTOLO, A. M. Phenol removal from wastewater by electrochemical oxidation using boron doped diamond (BDD) and Ti/Ti_{0.7}Ru_{0.3}O₂ DSA[®] electrodes. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, p. 763-773, 2012.

BOX, G. E. P; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G. **Statistics for Experimenters**, 2nd Ed., New York: Wiley, 2005, 633p.

BOURZUTSCHKY, H. C. C. Color formation and removal - Options for the sugar and sugar refining industries: a review. **Zuckerindustrie**, v. 130, n. 6, p. 470-475, 2005.

BUCHELI, C. S.; ROBINSON, S. P. Contribution of enzymatic browning to color in sugarcane juice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 2, p. 257-261, 1994.

BUHLER, R. E., STAEHELIN, J., HOIGNÉ, J. Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. HO₂/O₂⁻ and HO₃/O₃⁻ as intermediates, **Journal of Physical Chemistry**, v. 88, p. 2560-2564, 1984.

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

CHEN, J.C.P. **Cane Sugar Handbook: A manual for cane sugar manufacturers and their chemists**. New York: John Wiley & Sons, cap. 2, p. 30-40, 1993.

CLARKE, M. A., LEGENDRE, B. R. Quality of sugarcane: Impacts on yield of sugar and quality factors. **STAB: açúcar, álcool e subprodutos**, v. 17, p. 36-40, 1999.

COMNINELLIS, C. Electrode material for the electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. **Studies in Environmental Science**, v. 59, p. 77-102, 1994.

COMNINELLIS,C.; KAPALKA, A.; MALATO,S.; PARSONS,S.A.; POULIOS,I.; MANTZAVINOS, D. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. **Journal of Chemical Technology Biotechnology**, v. 83, p. 769-800, 2008.

CONAB. Disponível em: [file:///C:/Users/Adriana/Downloads/Cana-de-acucarZ-ZAnaliseZMensalZ-ZFevereiroZ-Z2019_1%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/Adriana/Downloads/Cana-de-acucarZ-ZAnaliseZMensalZ-ZFevereiroZ-Z2019_1%20(1).pdf). Acesso em: 30/06/2019.

COOPERSUCAR. Disponível em: <https://www.copersucar.com.br/noticias/funcionamento-de-uma-usina-de-cana-de-acucar/>. Acesso em :30/06/2019.

CRIEGEE, R. Mechanism of ozonolysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 14, p. 745-752, 1975.

CUDDIHY, J. A.; PORRO, M. E.; RAIH, J. S. The presence of total polysaccharides in sugar production and methods for reducing their negative effects. **Journal American Society of Sugarcane Technologists**, v. 21, p. 73-91, 2001.

DAVIS, S. B. A review of colour removal mechanisms in sugar refinery processes. **Communications from the Sugar Milling Research Institute**, v. 24, p. 112-115, 2001b.

DAVIS, S. B. Laboratory ozonation trials on Hulett Refineries raw melt. **Sugar Milling Research Institute Technical Report**, v. 14, p. 63-72, 1999.

DAVIS, S. B. The use of ozone for colour removal at the malelane refinery. **South African Sugar Technologists' Association (SASTA)**, v. 72, p. 55-260, 1998.

DAVIS, S. B. Colour removal with ozone in cane sugar processing. **Sugar Industry Technology Inc.**, v. 55, p. 125-137, 1996.

DAVIS, S. B.; MOODLEY, M.; SINGH, I.; ADENDORFF, M. W. The use of ozone for colour removal at the malelane refinery. **Process South African Sugarcane Technology**, v. 72, p. 255-260, 1998.

DENORA, 2019. Disponível em: <http://www.denora.com/company/history.html>. Acesso em: 11/07/2019.

DIAO, E.; WANG, J.; LI,X.;WANG,X.;SONG,W.;GAO,DONGSHENG. Effect of ozone processing on patulin, phenolics compounds and organic acids in apple juice. **Journal of Food Science Technology**, v. 56, n. 56, p. 957-965, 2019.

DWIVEDI, R.; ZULFIQAR, A. Impact of electrolytic clarification on turbidity of cane juice. **Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences**, v. 5, p. 2762-2772, 2015.

EISENHAUER, H. R. The ozonation of phenolic wastes. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 40, n. 11, p. 1887-1899, 1968.

EMBRAPA [2019]. Disponível em: https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_104_22122006154841.html. Acesso em: 05-07-2019

EMPRAL [2016]. Disponível em: <http://www.empral.com.br/jaboticabal/downloads/04.pdf>. Acesso: 11-12-2016.

ERIKSON, R. E.; ANDRULIS, P.J.; COLLINS, J.C.; LUNGLE, M.L.; MERCER, G.D. Mechanism of ozonation reactions. IV. Carbon-nitrogen double bonds, **Journal Organic Chemistry**, v. 34, p. 2961-2966, 1969.

FAVERO, D. M. F. **Clarificação do caldo de cana-de-açúcar pelo processo de carbonatação**. 2011. Dissertação-Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

FLOX, C.; AMMAR,S.;ARIAS,C.;BRILLAS,E.;VARGAS-ZAVALA,A.V.;ABDELHEDI,R. Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium, **Applied Catalalys B: Environmental**, v. 67, p. 9-11, 2003.

FONSECA, C. R. **Ozonização: uma alternativa para clarificação do caldo de cana-de-açúcar**. Tese de Doutorado-Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017a.

FONSECA, C. R.; PAIVA, J.L.; RODRIGUEZ, E.M.; BELTRÁN, F.J.;TEIXEIRA,A.C.S.C. Degradation of phenolic compounds in aqueous sucrose solutions by ozonation. **Ozone-Science and Engineering**, v. 39, p. 255-263, 2017b.

FÓTI, G., GANDINI, D.; COMNINELIS, C.; PERRET, A.; HAENNI, W. Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO₂ and synthetic diamond anodes. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 2, p. 228-230, 1999.

FREIRE, R. S., PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, p. 504-511, 2000.

GHANBARI, F.;MORADI,M.;MEHDIPOUR,F.;GOHARI,F. Simultaneous application of copper and PbO₂ anodes for electrochemical treatment of olive oil mill wastewater. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, p. 5828-5836, 2016.

GOMEZ, M.; PEREZ, R.; RAMOS, R. Method of refining sugar with ozone. **Proceedings-international society of sugar cane technology**, v. 17, p. 2066-2071, 1987.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J.A.; SAUPE, A. **Ozonation of water and wastewater**, Weinheim: Wiley-VCH, 2000.

HARBORNE, J. B. **Methods in plant biochemistry**, 1: Plant Phenolics. London: Academic Press, 1989, p. 34-41.

HOANG, L. V.; ACHA,V.;MARION,R. Degradation of phenol, benzene and cyanides in semi-industrial ozonation pilot plant: The Effects of operating parameters. **Environmental Science and Engineering**, v. 10, p. 282-303, 2017.

ICUMSA, GS23-9. The determination of sugar solution colour at pH 7.0. International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis, 2005.

JARAMILLO-SÁNCHEZ, G. M. et al. Ozone processing of peach juice: impact on physicochemical parameters, color, and viscosity. **Ozone: Science & Engineering**, v. 40, p. 205-2012, 2018.

KAPALKA, A; FÓTI, G; COMNINELLIS, C. Basic principles of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **In: COMNINELLIS, C.; CHEN, G. Electrochemistry for the Environment**. p. 1-23. Springer: New York, 2010.

KORT, M. J. Colour in the sugar industry. In: Birch, G. G. K; Parker, J. **Sugar: science and technology**. London: Applied Science Publishers Ltd. 1979, p. 97-130.

LI, H.; GUO, A.; WANG, H. Mechanisms of oxidative browning of wine. **Food Chemistry**, v. 108, p. 1-13, 2008.

MACHADO, R. M. D.; TOLEDO, M. C. F.; VICENTE, E. Sulfito em alimentos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 9, p. 265-275, 2006.

MAFRA, P. H. Sulfitação do caldo de cana e aspectos ambientais decorrentes: ênfase às emissões de dióxido de enxofre. Belo Horizonte: Reler; 2004, p. 60-70.

MATSUOKA, S.; GARCIA, A. A. F.; ARIZONO, H.. Melhoria de cana-de-açúcar. **In: BORÉM, A. (ed.) Melhoria de espécies cultivadas**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa: Editora da UFV, v. 1, p. 205-251, 2005.

MARTINS, S. I. F. S.; JONGEN, W. M. F.; BOEKEL, M. A. J. A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. **Trends in Food Science and Technology**, v. 11, p. 364-373, 2000.

MERSAD, A. et al. Colorants in the sugar industry: laboratory preparation and spectrometric analysis. **International Sugar Journal**, v. 1254, p. 269-281, 2003.

MOCHI, V. T. **Montagem e desenvolvimento experimental de uma unidade de ozonização**, Tese, Universidade Estadual de Campinas, 2010.

MOODLEY, M.; DAVIS, S. B.; ABENDORFF, M. Full scale decolourisation trials with ozone. **International Sugar Journal**, v. 101, p. 165-170, 1999.

MOREIRA, F. C. et al. Electrochemical advanced oxidation processes for sanitary landfill leachate remediation: Evaluation of operational variables. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, p. 161-171, 2016.

MUTHUKUMARAPPAN, K.; TIWARI, B.K.; O'DONNELL, C.P.; CULLEN, P.J. Ozone and CO₂ processing: rheological and functional properties of food. In: J. Ahmed, H. S. Ramaswamy, S. Kasapis, and J. I. Boye **Novel Food Processing: Effects on Rheological and Functional Properties**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2016, p. 127-141.

NGUYEN, D. M. T. **Color removal from sugarcane juice**. Thesis. Queensland University of Technology. School of Chemistry, Physics and Mechanical Engineering, 2013.

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

NURSTEN, H. **The Maillard reaction chemistry, biochemistry and implications**. London, UK, Royal Society of Chemistry: RSC, 2005.

PACHECO, J. R. **Avaliação de um sistema de ozonização baseado em coluna de borbulhamento**, Dissertação, Universidade Estadual de Campinas, 2012.

PANIZZA, M. Importance of electrode material in the electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants. In: Comninellis, C.; Chen, G. **Electrochemistry for the Environment**. Springer: New York. 2010, p. 25-54.

PANIZZA, M; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 69-75, 2009.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Electrochemical processes for the treatment of organic pollutant. In: Zinger, D.V. **Advances in Chemistry Research.**, New York: Nova Science 2006, p. 1-38.

PRATI, P; CAMARGO, G. A. Característica do caldo de cana e sua influência na estabilidade da bebida. **Bioengenharia**, v. 2, p. 37-44, 2008.

PROCKNOR, 2019. Disponível em: <https://www.procknor.com.br/br/artigos/a-ultrafiltracao-do-caldo-de-cana>. Acesso em: 27/07/2019.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. Environmental electrochemistry – fundamentals and its applications in pollution abatement. In: **Current Methods for pollutant treatment**. California: Academic Press, 1997, p. 36-48.

REIN, P. Cane Sugar engineering. Berlin: Verlag, 2007, p. 274-276.

RIFFER, R. Nonsugars and sugar refining. In: **Chou, C.C. Handbook of sugar refining: A manual for the design and operation of sugar refining facilities**. New York: John Wiley & Sons: 2000, p. 627-660.

RIZZI, G. P. Chemical structure of colored Maillard reaction products. **Food Reviews International**, v. 13, p. 1-28, 1997.

RODRIGUES, R.; SPERANDIO, L. C. C., ANDRADE, C. M. G. Investigation of color and turbidity in the clarification of sugarcane juice by ozone. **Food Process Engineering**, v. 4, p. 1-11, 2018.

RODRIGUEZ, J.; RODRIGO, M.A.; PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Electrochemical oxidation of acid yellow 1 using diamond anode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, p. 2285-2289, 2009.

ROSS, H. A.; MCDUGALL, G. J.; STEWART, D. Antiproliferative activity is predominantly associated with ellagitannins in raspberry extracts. **Phytochemistry**, v. 68, p. 218-228, 2008.

SALA, M.; DEL RÍO A.; MOLINA, J. Influence of cell design and electrode materials on the decolouration of dyeing effluents. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 70-88, 2012.

SARTORI, J. A. S.; ANGOLINI, C.F.F.; EBERLIN, M.N.; AGUIAR, C.L. Criegee mechanism as a safe pathway of color reduction in sugarcane juice by ozonation, **Food Chemistry**, v. 255, p. 181-187, 2017.

SARTORI, J. A. S.; ANGOLINI, C. F. F.; EBERLIN, M. N.; AGUIAR, C. L. Reactions involved in phenolics degradation from sugarcane juice treated by ozone. **Ozone-Science and Engineering**, v. 41, p. 1-7, 2018.

SCHMIDT, F. L.; EFRAIM, P. Pré-processamento de frutas, hortaliças, café, cacau e cana-de-açúcar. **In: Pré processamento da cana-de-açúcar, extração e tratamento do caldo**. Ed Elsevier, 2015, p. 71-73.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso**. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária, 2001, p. 230-235.

SEMVIMLI, M.; SARIKAYA, H. Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dye concentration. **Journal Chemistry Technology Biotechnology**, v. 7, p. 842-850, 2002.

SILVA, A. C. **Degradação de corante em meio salino por ozonização**. Tese de Doutorado-Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2006.

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

SINGLETON, V.L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTÓS, R.M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu Reagent. **Methods in Enzymology**, v. 99, p. 152-178, 1974.

SPENCER, G. Manual de fabricantes de azucar de cana e quimicos azucareros. New York: John Wiley & Sons, 193 p, cap. 2, p. 25-30, 7 ed.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M.A.; RODRIGO, M.A.; PANIZZA, M. Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 8336-8367, 2014.

SMITH, P., PATON, N. H. Sugarcane flavonoids. In: **Sugar technology reviews** Amsterdam: Elsevier: 1985, p. 117-141.

THERMO FISCHER. Disponível em : <https://appslab.thermofisher.com/App/1960/hilic-determination-sugars-by-hplc-with-ri-detection>. Acesso 25/06/2020.

TIWARI, B. K. *et al.* Modelling colour degradation of orange juice by ozone treatment using responde surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 88, p. 553-560, 2008.

TOMIYASU, H., FUKUTOMI, H., GORDON, G., Kinetics and mechanism of ozone tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 80-87, 1985.

TORRES, B. *et al.* Effect of ozone processing on the colour, rheological properties and phenolic content. **Food Chemistry**, v. 124, p. 721-726, 2011.

UDOP. Disponível em: <https://www.udop.com.br/index.php?item=noticias&cod=1180565>. Acesso: 13/07/2019.

ULLMANN. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, **In: Ozone**. EUA: Wiley, p. 637-644, 2000.

RIBEIRO, C.A.F.; BLUMER, S.A.G.; HORII, J. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/377937/mod_resource/content/1/apostila%20a%C3%A7ucar.pdf. Acesso em: 4/07/2019.

VERMERRIS, W.; NICHOLSON; R. **Phenolic compound biochemistry**. Doetinchem, Netherlands: Springer, 2006.

VERVERIDIS, F.; TRANTAS, E.; DOUGLAS, C.; VOLLMER, G.; KRETZCHMAR, G.; PANOPOULOS, N. Biotechnology of flavonoids and other phenylpropanoid-derived natural products. Part I: Chemical diversity, impacts on plant biology and human health. **Biotechnology Journal**, v. 10, p. 1214-1234, 2007.

APÊNDICE A

Gráficos referentes ao planejamento da Tabela 4.

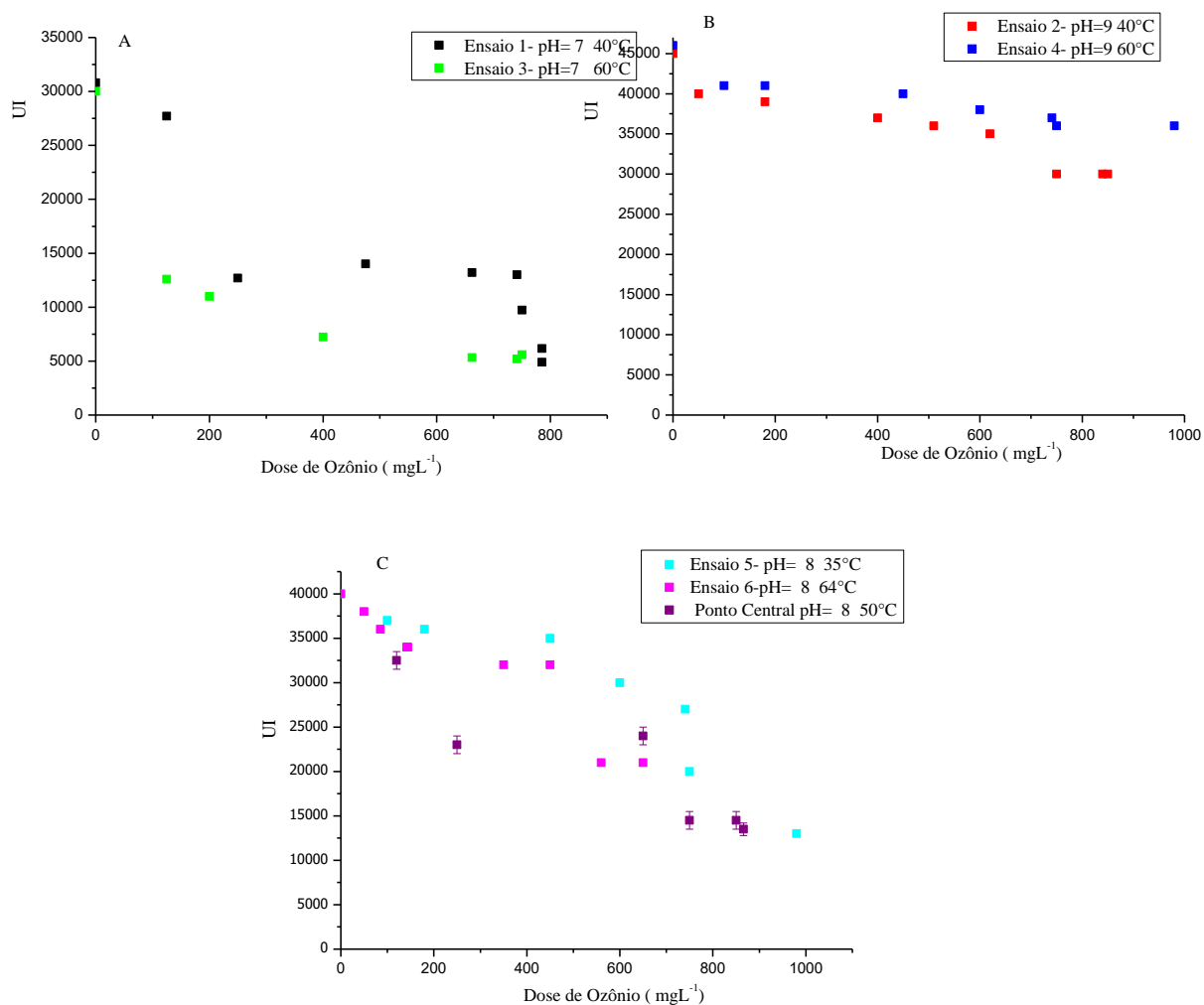


Figura A1 - Cor ICUMSA para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 1. A) Exps. 1 e 3. B) Exps. 2 e 4. C) Exps. 5, 6 e ponto central. Para o ponto central, tem-se remoção de $(52,8 \pm 0,5)\%$. Condições: vazão de gás, $0,6 \text{ L min}^{-1}$; concentração de O_3 no gás alimentado ao reator, 20 mg L^{-1} . Cor ICUMSA inicial $(40280 \pm 7929) \text{ UI}$.

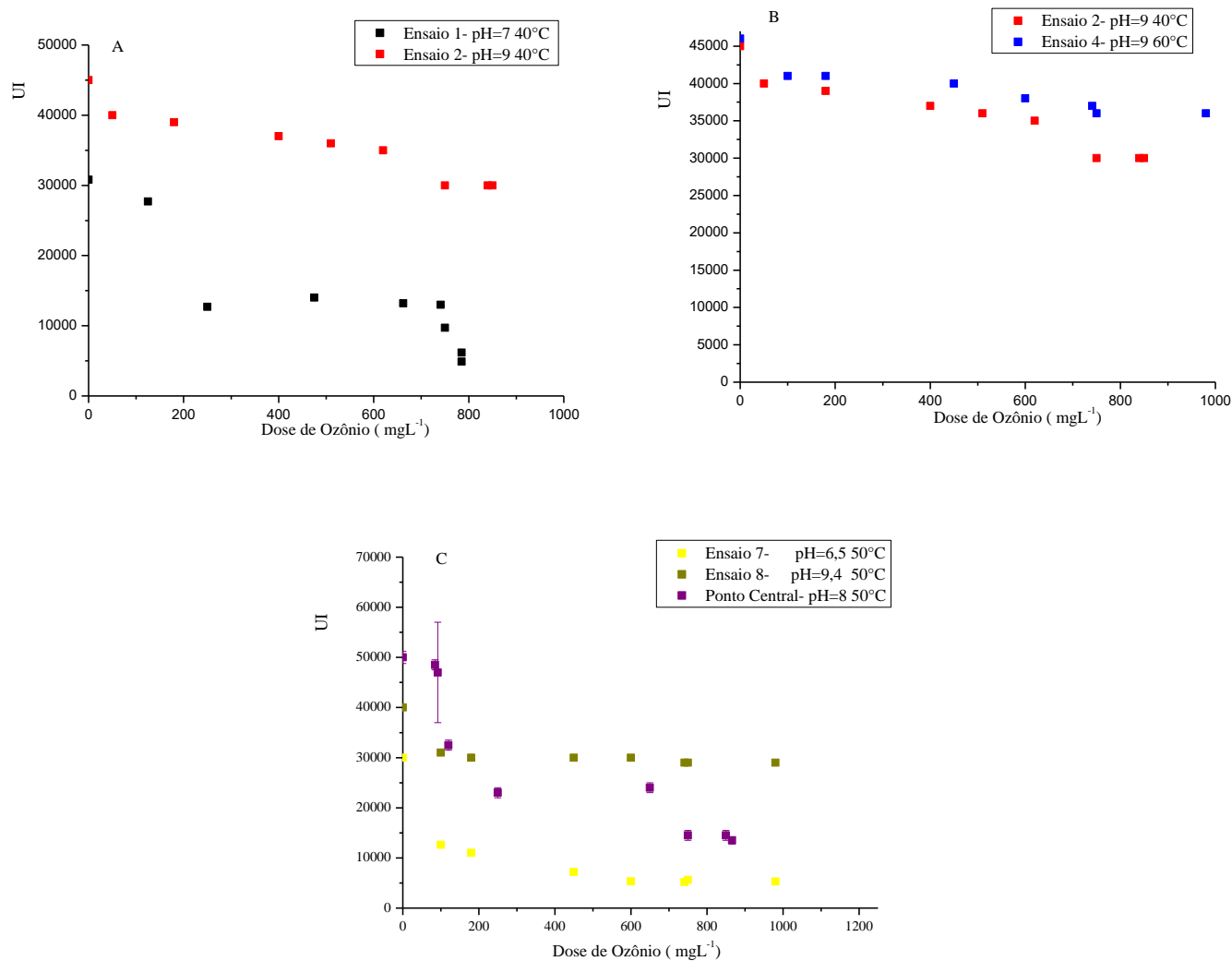


Figura A2 (cont.) - Cor ICUMSA para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 1. A) Exps. 1 e 3. B) Exps. 2 e 4. C) Exps. 5, 6 e ponto central. Para o ponto central, tem-se remoção de $(52,8 \pm 0,5)\%$. Condições: vazão de gás, $0,6 \text{ L min}^{-1}$; concentração de O_3 no gás alimentado ao reator, 20 mg L^{-1} . Cor ICUMSA inicial $(40280 \pm 7929) \text{ UI}$.

APÊNDICE B

Gráficos referentes ao planejamento da Tabela 6.

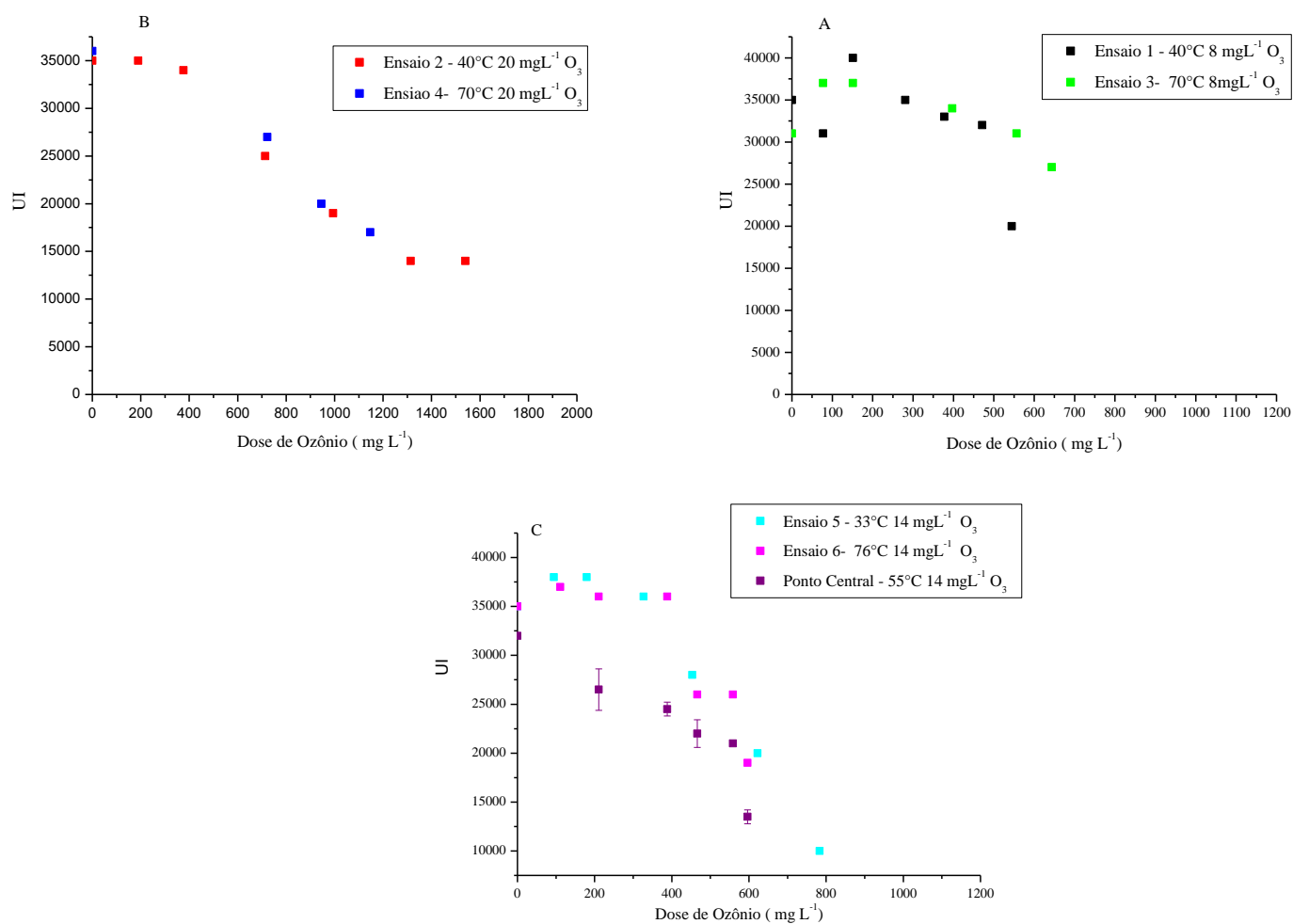


Figura B1 - Cor ICUMSA para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 2 A) Exps. 1 e 3. B) Exps. 2 e 4. C) Exps. 5, 6 e ponto central. Para o ponto central, tem-se remoção de $(57,6 \pm 11,5)\%$. Condições: vazão de gás, $0,9 \text{ L min}^{-1}$; pH 5,5. Cor ICUMSA inicial de $(34222 \pm 2048) \text{ UI}$.

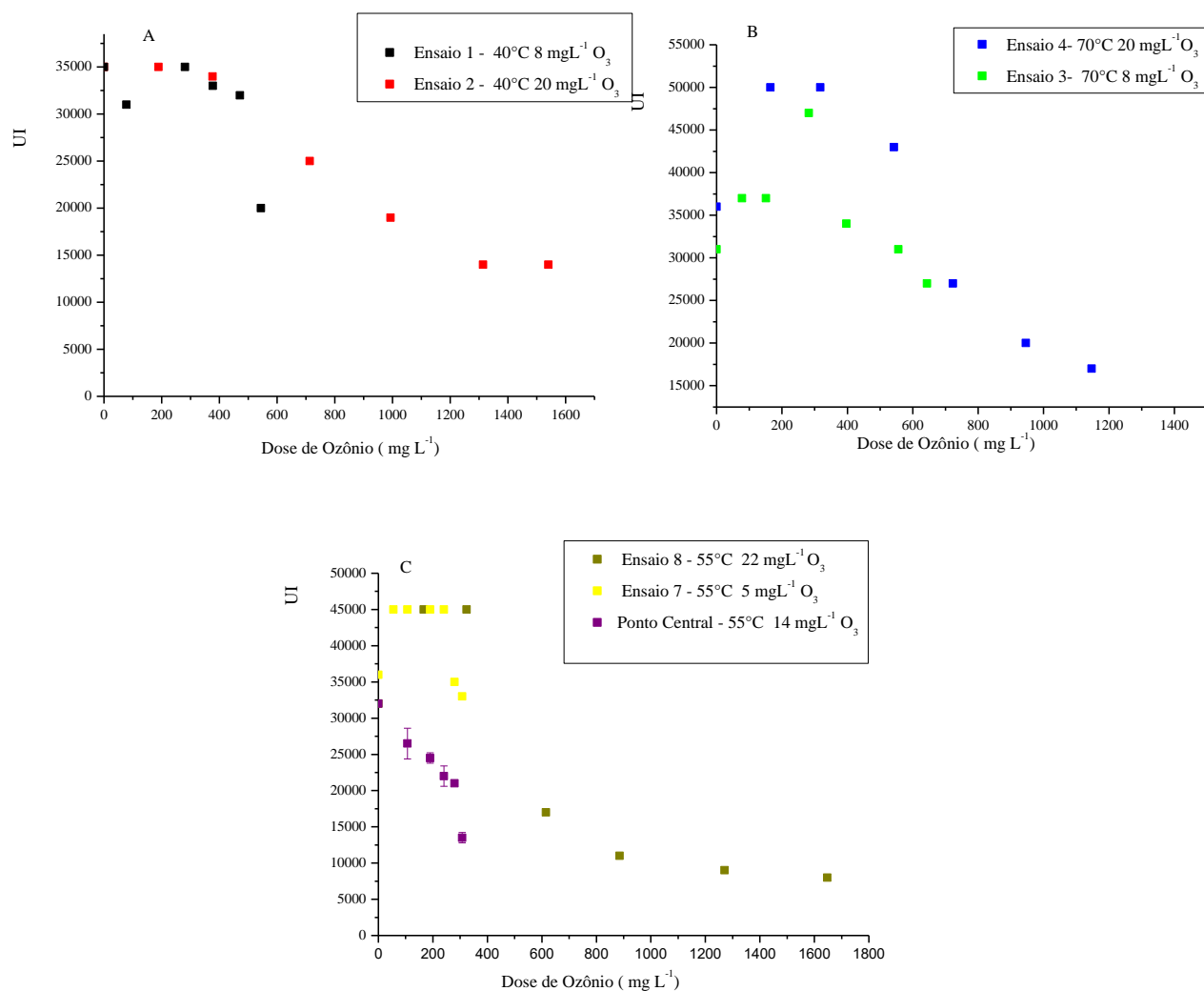


Figura B2 - Cor ICUMSA para os experimentos de ozonização do caldo de cana-de-açúcar 2 A) Exps. 1 e 3. B) Exps. 2 e 4. C) Exps. 5, 6 e ponto central. Para o ponto central, tem-se remoção de $(57,6 \pm 11,5)\%$. Condições: vazão de gás, $0,9 \text{ L min}^{-1}$; pH 5,5. Cor ICUMSA inicial de $(34222 \pm 2048) \text{ UI}$.

APÊNDICE C

Gráficos referentes ao planejamento da Tabela 7.

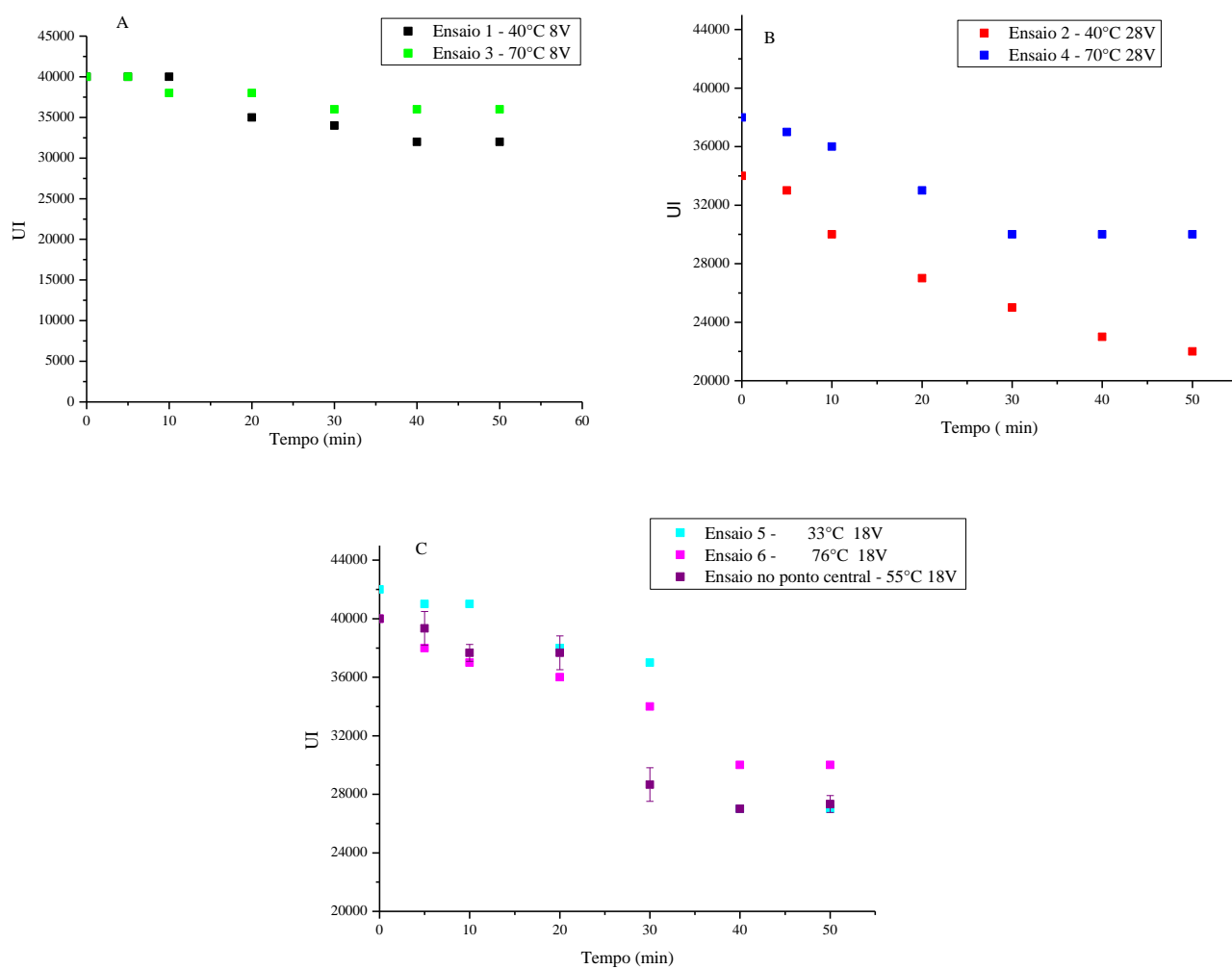


Figura C1 - Cor ICUMSA para os experimentos eletroquímicos empregando o caldo de cana-de-açúcar 2. A) Exps. 1 e 3. B) Exps. 2 e 4. C) Exps. 5, 6 e central. Para o ponto central, tem-se remoção de $(31,0 \pm 0,5)\%$. Cor ICUMSA inicial de (39259 ± 2222) UI.

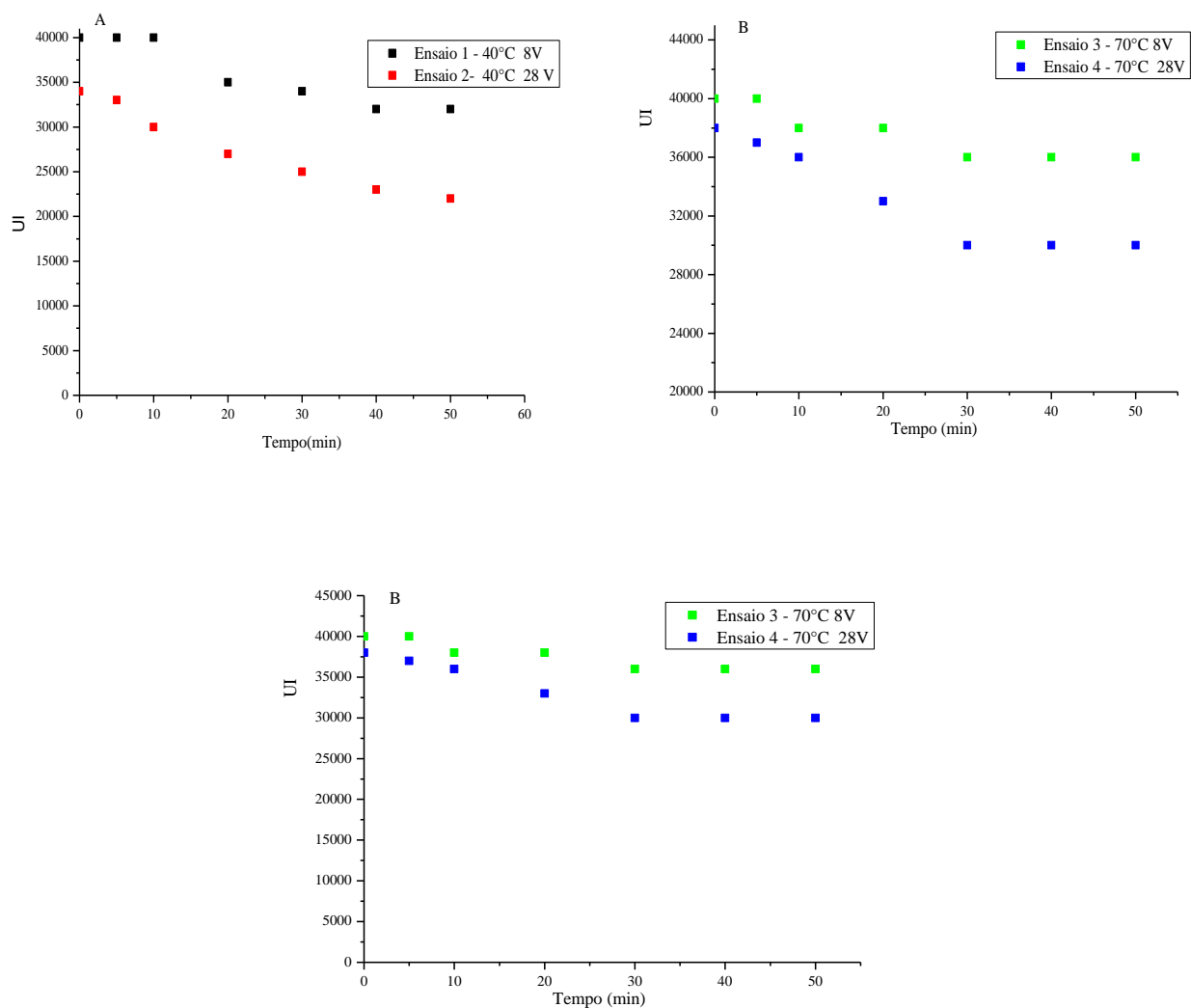


Figura C2 - Cor ICUMSA para os experimentos eletroquímicos empregando o caldo de cana-de-açúcar 2. A) Exps. 1 e 3. B) Exps. 2 e 4. C) Exps. 5, 6 e central. Para o ponto central, tem-se remoção de $(31,0 \pm 0,5)\%$. Cor ICUMSA inicial de (39259 ± 2222) UI.