

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JORGE LUIZ VALENTIM DOS SANTOS

APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS VISANDO
A REDUÇÃO DE COR DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR VARIEDADE RB-
92579

Maceió – AL

2020

Jorge Luiz Valentim dos Santos

APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS VISANDO A
REDUÇÃO DE COR DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR VARIEDADE RB-92579

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação
em Engenharia Química da Universidade Federal de
Alagoas, como requisito para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Química

Orientador: Profa. Dra. Sandra Helena Carvalho

Co-Orientador: Dr. José Leandro da Silva Duarte

Maceió – AL

2020

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

- S237a Santos, Jorge Luiz Valentim dos.
Aplicação de processos oxidativos avançados visando a redução de cor do caldo de cana-de-açúcar variedade RB-92579 / Jorge Luiz Valentim dos Santos. – 2020.
90 f. : il. color.
- Orientadora: Sandra Helena Carvalho.
Co-orientador: José Leandro da Silva Duarte.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2020.
- Bibliografia: f. 78-90.
1. Cana-de-açúcar. 2. Clarificação. 3. Peróxido de hidrogênio. 4. Processos oxidativos avançados. 5. Eletroflotação. 6. Eletrodegradação. I. Título.

CDU: 66.066.1

Jorge Luiz Valentim dos Santos

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NA
REDUÇÃO DE COR DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR
(Saccharum officinarum)**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Alagoas,
como requisito para a obtenção do
Título de Mestre em Engenharia
Química.

Aprovada em: Maceió, 29 de Julho de 2020.

BANCA EXAMINADORA

Sandra Carvalho

Prof^a. Dr^a. Sandra Helena Vieira de Carvalho (Orientadora – PPGEQ/UFAL)

José Leandro da Silva Duarte

Prof. Dr. José Leandro da Silva Duarte (Coorientador - PNP/PPGEQ/UFAL)

João Inácio Soletti

Prof. Dr. João Inácio Soletti (PPGEQ/UFAL)

Carmem Lúcia Zanta

Prof^a. Dr^a. Carmem Lucia de Paiva e Silva Zanta (PPGEQ/UFAL)

Vanderson Barbosa Bernardo

Prof. Dr. Vanderson Barbosa Bernardo (IQB/UFAL)

A meu pai, Luiz Valentim dos Santos (*in memoriam*), e à minha mãe, Maria das Dores dos Santos (*in memoriam*), pelo amor carinho e apoio nessa jornada.

Dedico

AGRADECIMENTOS

Ao Deus da minha vida, toda honra e toda glória sejam dadas a ele.

Aos meus pais, Luiz Valentim e Maria das Dores que me educaram e me orientaram durante toda a vida que estiveram perto de mim.

A minha esposa Andrea Patrícia que me escolheu para cuidar e me incentivar sempre, se dedicando aos nossos filhos e as demais coisas da casa, uma incansável guerreira, sempre fiel à Deus, intercedendo por mim.

Aos meus filhos Luíz Antonio, Giuliana, Alan e Jorge Moreira pelo incentivo e cuidado de sempre.

Aos meus irmãos Sérgio, Camerino e Crésio. As minhas irmãs Rosa Maria, Alexandra, Fátima, Joana, Maria José e a Rita que sempre me acolheram nas lutas do dia à dia. Aos meus irmãos Carlos e Camerino (InMemorian).

Ao meu amigo Jean Kleber grande incentivador que me acompanhou desde o início deste curso, me incentivando a fazer cada vez mais e melhor.

Aos amigos do Leap Ivys, João, Danilo e o meu especial muito obrigado a amiga Me.Nívea Brainer e a todos os demais que me orientaram naquele laboratório.

Aos meus amigos do CECA, Adeilson e Roberto pelo apoio na obtenção da espécie de cana utilizada nos experimentos.

A Direção da Usina Utinga Leão em nome da agrônoma Patricia Bezerra pelo apoio no fornecimento da espécie de cana utilizada nos experimentos.

À Profa. Carmem que me acolheu como um filho, que Deus lhe abençoe.

Aos meus orientadores Profa. Dra. Sandra e Dr. Leandro. Ao Dr. Leandro, meus agradecimentos pelos incansáveis ensinamentos e acompanhamento no dia a dia dos experimentos, dando todo o apoio logístico e o que foi necessário para a realização dos trabalhos.

À Dra. Sandra Helena e Dr. João Soletti, sempre preocupados com o andamento dos trabalhos e se colocando à disposição para me atender.

RESUMO

Substâncias fenólicas são responsáveis por conferir cor ao caldo de cana-de-açúcar. Sua remoção na etapa de clarificação do caldo, que ocorre após a moagem, torna um caldo claro e o açúcar de origem, fica mais branco e de maior valor comercial. O processo de sulfitação, que é aplicado com esse objetivo, proporciona barreiras na comercialização do açúcar cristal branco, em função dos resíduos de enxofre presentes acima dos limites das legislações vigentes no mercado internacional. Neste estudo, objetivando apresentar alternativas a clarificação do caldo de cana, foram estudados os Processos de Oxidação Avançado (POAs). Utilizou-se a variedade de cana-de-açúcar RB-92579, face a sua maior produtividade no campo, e sua limitação industrial devido a elevada cor do caldo. Os experimentos por POA mantiveram as condições operacionais da etapa de clarificação do caldo do processo industrial: temperatura em torno de 100 °C e pH entre 6,8 a 7,2, corrigido com solução de hidróxido de cálcio. Uma dosagem de 0,75 molL⁻¹ de peróxido de hidrogênio foi aplicada, além da exposição à luz ultravioleta. Os experimentos ocorreram em regime de batelada e em regime contínuo em reator de vidro em duas configurações: reator fechado sem espelho e reator aberto internamente espelhado. Para o tratamento do caldo por eletrólise foram utilizados eletrodos DSA[®] com base metálica de titânio, revestido com óxidos de rutênio e óxido de titânio, sendo aplicadas densidades de corrente de 10, 20 e 30 mA/cm². E empregou-se solução de Ca (OH)₂ para correção do pH do caldo bruto. Como resultado, obteve-se uma redução de 65% de cor ICUMSA aplicando o tratamento por POA, nos experimentos em batelada e nos realizados em reator fechado sem espelho. A fotólise do peróxido de hidrogênio, a 0,75 molL⁻¹ por irradiação de 85 Watts de luz ultravioleta aplicado em reator aberto e espelhado internamente, reduziu 85% a cor ICUMSA do caldo. Os experimentos realizados por eletrodegradação com densidade de corrente de 20 mA/cm² apresentaram uma maior eficiência na remoção da cor do caldo de cana-de-açúcar (90%), em um tempo de 90 minutos. Os resultados demonstraram que as aplicações por Processo Oxidativo Avançado por fotólise do peróxido de hidrogênio e do Processo Eletrolítico por eletrodegradação, podem ser alternativas em substituição ao processo por sulfitação, agregando maior valor ao açúcar.

Palavras-Chave: Cana-de-açúcar; Clarificação; Peróxido de hidrogênio; Processos oxidativos avançados; Eletroflotação; Eletrodegradação.

ABSTRACT

Phenolic substances are responsible for giving color to the sugarcane juice. Its removal in the broth clarification stage, which occurs after milling, makes a broth clear and the sugar of origin, becomes whiter and of greater commercial value. The sulfitation process, which is applied for this purpose, provides barriers to the commercialization of white crystal sugar, due to the sulfur residues present above the limits of the laws in force in the international market. In this study, aiming to present alternatives to clarifying the sugarcane juice, Advanced Oxidation Processes (POAs) were studied. The sugarcane variety RB-92579 was used, due to its greater productivity in the field, and its industrial limitation due to the high color of the juice. The experiments by POA maintained the operational conditions of the broth clarification stage of the industrial process: temperature around 100 °C and pH between 6.8 to 7.2, corrected with calcium hydroxide solution. A dosage of 0.75 molL⁻¹ of hydrogen peroxide was applied, in addition to exposure to ultraviolet light. The experiments took place in batch mode and in a continuous regime in glass reactor in two configurations: closed reactor without mirror and open reactor internally mirrored. For the treatment of the broth by electrolysis, DSA® electrodes with titanium metal base, coated with ruthenium oxides and titanium oxide, were used, with current densities of 10, 20 and 30 mA / cm² being applied. And Ca (OH) ₂ solution was used to correct the pH of the raw broth. As a result, a reduction of 65% in ICUMSA color was obtained by applying the treatment by POA, in batch experiments and in those carried out in a closed reactor without a mirror. The photolysis of hydrogen peroxide, at 0.75 molL⁻¹ by irradiation of 85 Watts of ultraviolet light applied in an open reactor and mirrored internally, reduced the ICUMSA color of the broth by 85%. The experiments carried out by electrodegradation with a current density of 20 mA / cm² showed greater efficiency in removing the color from the sugarcane juice (90%), in a time of 90 minutes. The results demonstrated that the applications by Advanced Oxidative Process by photolysis of hydrogen peroxide and Electrolytic Process by electrodegradation, can be alternatives in substitution to the process by sulphite, adding greater value to sugar.

Keywords: Sugar cane; Clarification; Hydrogen peroxide; Advanced oxidative processes; Electroflotation; Electrodegradation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 OBJETIVO GERAL.....	18
2.2–OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1 CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR – COMPOSIÇÃO.....	19
3.1.1 PRINCIPAIS COMPOSTOS PRESENTES NO CALDO DE CANA-DE- -AÇÚCAR – AÇÚCARES E NÃO-AÇÚCARES.....	23
3.1.2 COMPOSTOS CAUSADORES DE COR NO CALDO DE CANA-DE- CAN A-DE-AÇÚCAR.....	24
3.2 PROCESSO INDUSTRIAL DE EXTRAÇÃO E CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	29
3.2.1 PURIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	31
3.2.2 CALEAÇÃO SIMPLES OU CALAGEM.....	32
3.2.3 SULFO-CALAGEM.....	33
3.2.4 RESTRIÇÕES AO USO DE ENXOFRE NO PROCESSO CLARI- FICAÇÃO DO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	36
3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS-POAs.....	37
3.3.1 PEROXIDIZAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE- AÇÚCAR.....	40
3.3.2 FOTÓLISE DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO – H₂O₂	41
3.4 PROCESSOS ELETROQUÍMICOS.....	42
3.4.1 ELETROCOAGULAÇÃO.....	42
3.4.2 ELETRODOS DSA®.....	44

3.4.3 ATIVIDADE DOS ELETRODOS.....	45
3.4.4 OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA - ELETROOXIDAÇÃO.....	45
3.4.5 ELETROFLOTAÇÃO.....	47
3.4.6 ENERGIA CONSUMIDA NO PROCESSO ELETROLÍTICO.....	48
4 METODOLOGIA E MATERIAIS APLICADOS.....	50
4.1 PROCESSOS OXIDATIVOS E FOTOQUÍMICOS.....	50
• SISTEMA EM BATELADA.....	51
• EM REGIME CONTÍNUO UTILIZANDO REATOR DE VIDRO FECHADO NÃO-ESPELHADO.....	52
• EM REGIME CONTÍNUO UTILIZANDO REATOR DE VIDRO ABERTO ESPELHADO.....	52
4.2 PROCESSO ELETROQUÍMICO.....	57
• SISTEMA EM BATELADA.....	57
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
5.1 PROCESSO OXIDATIVO E FOTOQUÍMICO–SISTEMA EM BATELADA.....	61
5.2 PROCESSO OXIDATIVO E FOTOQUÍMICO–REGIME CONTÍNUO UTILIZANDO REATOR DE VIDRO FECHADO NÃO-ESPELHADO.....	66
5.3 PROCESSO OXIDATIVO E FOTOQUÍMICO–REGIME CONTÍNUO UTILIZANDO REATOR DE VIDRO ABERTO-ESPELHADO.....	68
5.4 PROCESSO ELETROQUÍMICO-SISTEMA EM BATELADA.....	72
6 CONCLUSÃO.....	77
7 REFERÊNCIAS	78

Índice de Tabelas

Tabela-1: Produção mundial de cana-de-açúcar.....	14
Tabela-2: Composição (%) em peso do colmo da cana-de-açúcar.....	20
Tabela-3: Dados analíticos do caldo-de-cana bruto - RB-92579.....	22
Tabela-4: Composição em %massa dos sólidos solúveis presentes no caldo de cana-de-açúcar.....	24
Tabela-5: Processos oxidativos avançados.....	37
Tabela-6: Potencial de oxidação de diferentes oxidantes em água.....	38
Tabela-7: Dados técnicos reatores de vidro fechado e aberto espelhado....	56
Tabela-8: Resultados analíticos inicial e final para pH, BRIX, Turbidez e cor ICUMSA – Processo oxidativo e fotoquímico – Sistema em batelada.....	61
Tabela-9: Dados analíticos do teste corrida (4) (H ₂ O ₂ /UV/Temp./Filtração (papel 80 g/cm ²)-Processo Oxidativo e fotoquímico – Sistema em batelada.....	65
Tabela-10: Resultados inicial e final de pH, BRIX, Turbidez e cor ICUMSA-Processo oxidativo e fotoquímico - regime contínuo - reator de vidro fechado não-espelhado.....	66
Tabela-11: Resultados inicial e final de pH, BRIX, Turbidez e cor ICUMSA-Processo oxidativo e fotoquímico - regime contínuo – reator aberto espelhado.....	69
Tabela-12: Resultados inicial e final de pH, BRIX, Turbidez e cor ICUMSA-Processo eletroquímico-regime em batelada.....	73

Índice de Figuras

Figura 1: Estrutura vegetal do colmo da cana-de-açúcar.....	19
Figura 2: Curva de maturação da variedade RB-92579 - teor % de sacarose aparente (Pol da cana) x Período de maturação.....	21
Figura 3: Estrutura molecular da sacarose. A: fórmula molecular estrutural; B: fórmula espacial tridimensional	23
Figura 4: Estrutura molecular da clorofila a e da clorofila b	25
Figura 5: Estrutura molecular da luteína(xantofila) contendo o grupo Hidroxila.....	26
Figura 6: Estrutura molecular básica das antocianinas, o íon flavílio.....	26
Figura 7: Reação de formação das melanoidinas.....	28
Figura 8: Fluxograma de extração do caldo de cana-de-açúcar.....	30
Figura 9: Fluxograma de clarificação do caldo de cana-de-açúcar.....	34
Figura 10: Esquema representativo das etapas da eletrooxidação da matéria orgânica tratada pelo processo eletrolítico	46
Figura 11: Desenho esquemático de uma célula eletrolítica, apresentando as fases distintas formadas pela adsorção das partículas pelas bolhas de gás	48
Figura 12: Desenho esquemático do sistema fotoquímico.....	51
Figura 13: Vista dos reatores: a) Não espelhado; b) Espelhado.....	52
Figura 14: Desenho esquemático e dimensões do reator de vidro fechado.....	53
Figura 15: Desenho esquemático e dimensões do reator de vidro Aberto espelhado.....	53
Figura 16: Desenho esquemático da unidade de fluxo contínuo.....	54
Figura 17: Vista da operação em fluxo contínuo.....	55
Figura 18: Ilustração representativa do sistema eletroquímico – Sistema em Bateladada.....	58
Figura 19: Variação percentual da cor ICUMSA (UI) no processo oxidativo e fotoquímico - Sistema em batelada.....	62

Figura 20: Variação percentual de turbidez (NTU) no processo oxidativo e fotoquímico – sistema em batelada.....	63
Figura 21: Comparativo de valores da cor ICUMSA (UI) do teste corrida (4) da tabela 8 versus teste corrida (4) com amostra filtrada em papel 80 gcm ⁻² , processo oxidativo e fotoquímico – sistema em batelada.....	65
Figura 22: Variação percentual da cor ICUMSA (UI) utilizando o reator fechado.....	68
Figura 23: Variação percentual da cor ICUMSA (UI) utilizando o reator aberto espelhado.....	70
Figura 24: Vista do caldo in natura e tratado, com redução de 85% da cor.	72
Figura 25: Variação de cor do caldo de cana variedade RB-92579 por eletrólise DSA (Ti/(Ru _{0,3} Ti _{0,7})O ₂ , Dj de 10 mA/cm ² , com e sem correção de pH(neutro e ácido).....	74
Figura 26: Variação de cor do caldo de cana-de-açúcar RB-92579 por eletrólise com DSA (Ti/(Ru _{0,3} Ti _{0,7})O ₂ , Dj de 10, 20 e 30 mA/cm ² com e sem correção de pH.....	75

1 INTRODUÇÃO

A cultura da cana de açúcar está consolidada no mundo e atualmente é considerada como uma das principais culturas de manejo, representando importante fonte de mão-de-obra no meio agrícola. Considerada cultura agrícola de ampla aplicação mundial, tendo participação em mais de 100 países, a cana-de-açúcar se destaca como importante fonte de energia renovável, possuindo aplicações na produção de bioplásticos, biocombustível, bioenergia e como matéria prima nas indústrias de alimentos e bebidas (FAPESP, 2007).

Apesar dessa elevada disseminação da cultura agrícola, a produção mundial de cana-de-açúcar está concentrada em apenas dez países com cerca de 80% de toda a produção mundial, como mostra a Tabela-01 (NOVACANA, 2019)

Tabela 1-Produção mundial de cana-de-açúcar

Países	Área Colhida	Produção	Área Colhida	Produtividade
	(>10Ha)	(10t)	(%)	(ton/ha)
Brasil	6153	455,3	30,2	74
Índia	4200	281,2	20,6	67
China	1220	100,7	6,0	82,5
México	0,668	50,6	3,3	75,7
Tailândia	0,936	47,7	4,6	51
Paquistão	0,907	44,7	4,6	51
Colômbia	0,426	39,8	2,1	93,4
Austrália	0,415	38,2	2,0	92
Indonésia	0,370	30,2	1,8	81,6
EUA	0,364	26,8	1,8	73,6
Outros	4713	276,2	23,1	58,6

Fonte: (FAO, 2008)

O Brasil e a Índia respondem, em conjunto, por pouco mais da metade da cana produzida mundialmente. Tal fato assume especial relevância quando se consideram possíveis expansões da produção de cana, principalmente pela grande diferença de modelos de produção agrícola consagrados no Brasil (concentrados em grandes produtores) e pela Índia (baseados em pequenos produtores) (NOVACANA, 2019).

No Brasil, a cana-de-açúcar é a terceira cultura temporária em termos de ocupação de área, devido, em particular, à excelente eficiência de conversão fotos-sintética da cana, que permite uma produtividade excepcional, em torno de 74 t/ha em média (NOVACANA, 2019).

Previsões têm sido feitas visando apresentar o cenário da produção mundial de cana-de-açúcar. Estas previsões apontam para uma maior concorrência para o Brasil, principal produtor e exportador mundial de açúcar, que está direcionando fortemente a moagem de cana para a produção de biocombustível (etanol). Essa mudança de direção vem sendo causada devido aos baixos preços do adoçante em meio ao excesso de oferta gerado por recordes na Índia, União Europeia e Tailândia (INC., 2018).

Segundo o Ministério da Indústria & Comércio Exterior a cota de participação do Brasil no mercado de exportação de açúcar refinado é de 11%, contra 89% do açúcar cristal bruto (SERV., 2019).

A comercialização de açúcar refinado branco produzido no Brasil, tem encontrado barreiras pela aplicação do dióxido de enxofre como fonte de sulfito no seu processo de fabricação. A União Europeia e América do Norte, preferem o açúcar oriundo da beterraba, pela ausência de sulfito. Apesar do dióxido de enxofre possuir regulamentação como produto GRAS (Generally Recognized As Safe), os países importadores de açúcar são cautelosos com relação a esse composto, por suspeitar que o mesmo é causador de efeitos alérgico. Esse fato, têm reduzido as exportações do açúcar refinado brasileiro (MORILLA, ALVES e AGUIAR, 2016). Por isso, o Brasil tem exportado basicamente o açúcar VHP-*very high polarization*, que é um açúcar bruto de baixo valor comercial (NOVACANA, 2013); (REIN, 2007); (MORILLA, ALVES e AGUIAR, 2015)

Diante desse cenário, o objetivo desse trabalho é apresentar alternativas que atentem para a aplicação de tecnologias que não utilizem o enxofre - no processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar - como agente de remoção de cor, como, por exemplo, os Processos Oxidativos Avançados - POAs. Sobre esse processo identificamos a existência de algumas técnicas utilizadas na clarificação do caldo de cana-de-açúcar, em substituição ao processo de sulfitação. Dentre estas técnicas, temos: ozônio (FONSECA, 2017), peróxido de hidrogênio (SARTORI, MAGRI e AGUIAR, 2015).

A fotólise do peróxido de hidrogênio por irradiação ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) também é um dos processos característicos de POA, que pode ocorrer naturalmente, constituindo-se em uma alternativa para degradar compostos orgânicos tóxicos. O H_2O_2 pode ser fotolisado por irradiação ultravioleta em comprimentos de onda de 200 a 300 nm ocasionando a quebra da ligação O-O da molécula de H_2O_2 gerando radicais hidroxila (HO^\bullet) (reação – 9 página-40) que agem na degradação de espécies orgânicas (HERNANDEZ, ZAPPI, *et al.*, 2002).

Outras tecnologias promissoras para o clareamento do caldo de cana-de-açúcar são as eletroquímicas. Por ter o elétron como matéria-prima principal e este ser uma espécie ecologicamente correta, os processos eletroquímicos têm se destacado em buscas pela sua aplicação (PANIZZA, BOCCA e CERISOLA, 2000), tendo como destaque a eletrooxidação.

Segundo (BRIGIDO, 2017), os processos eletroquímicos possuem a vantagem de não necessitar de produtos químicos, além de ter a sua utilização facilitada para a aplicação de melhorias como automação, controle de geração de resíduos, custos reduzidos com o surgimento dos atuais processos de obtenção de energia elétrica por conversão da energia solar através de células foto-voltaicas.

Como uma das importantes etapas do processo eletroquímico, a eletrooxidação têm sua eficiência diretamente ligada ao material utilizado no anôdo, onde ocorrem as reações de oxidação. Os materiais aplicados com esse objetivo, devem possuir alta resistência a corrosão e como também, possuírem estabilidade física e química superior aos sobrepotenciais positivos (ALVES, FERREIRA e LANZA, 2012).

Nesse sentido, os eletrodos classificados como Anodos Dimensionalmente Estáveis-DSA®, apresentam na sua estrutura, material contendo o titânio como base e revestido de óxido de rutênio ($\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$), o que lhe confere as características citadas acima. Ainda de acordo com ALVES *et al.*, (2011), esses eletrodos são considerados estáveis dimensionalmente, devido à forte interação que existe entre a sua superfície com a espécie hidroxila- OH^\bullet .

Este estudo teve o propósito de apresentar alternativas tecnológicas tais como os Processos Oxidativos Avançados-POAS em substituição ao processo de sulfitação da etapa de clarificação do caldo de cana-de-açúcar. Com a clarificação do caldo de cana-de-açúcar, sem a etapa de sulfitação, avaliar os impactos na redução de cor ICUMSA (International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis), através da aplicação de processos oxidativos avançados. Os estudos foram conduzidos a 100°C, uma vez que no processo industrial, o caldo é disponibilizado para o tratamento nesta temperatura. Foram realizados os seguintes experimentos: apenas com aquecimento, mantendo o caldo a 100 °C, com a adição do peróxido de hidrogênio (H₂O₂); e, com adição do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e incidência de luz ultravioleta. Além disso, foi também aplicada a técnica de eletrooxidação e eletroflotação com a utilização de Ânodos Dimensionalmente Estáveis – ADE, ou ainda *Dimensional Stable Anode* (DSA®).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho é a melhoria no processo de clarificação do caldo de cana para fins de produção industrial de açúcar, utilizando a tecnologia de H_2O_2 e H_2O_2/UV e processo eletrolítico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Utilizar os processos oxidativos avançados na clarificação do caldo de cana-de-açúcar;
- Estudar a aplicação das tecnologias eletrolíticas para redução da cor do caldo de cana-de-açúcar;
- Avaliar as tecnologias para aplicação na clarificação do caldo, visando a produção industrial;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

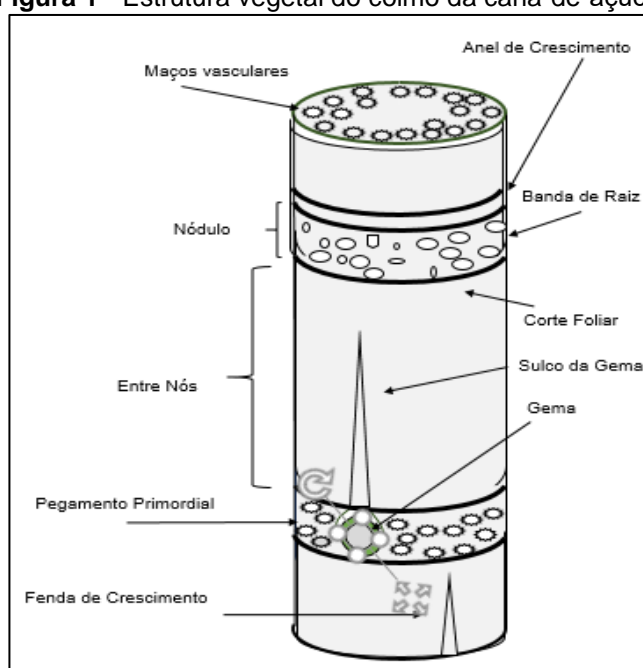
Para dar maior clareza ao estudo proposto, neste capítulo descreve-se sobre a cultura da cana-de-açúcar, os processos envolvidos desde o seu plantio e colheita, formação estrutural, composição e o processo de remoção da matéria prima, além dos processos de tratamento aplicados na etapa de clarificação e apresentação dos processos oxidativos avançados como tecnologia alternativa.

3.1 CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR - COMPOSIÇÃO

A **cana-de-açúcar** é uma planta que pertence a espécie *Saccharum L. Officinarum*. Há pelo menos seis espécies do gênero, sendo a cana-de-açúcar cultivada, um híbrido multiespecífico, recebendo a designação *Saccharum spp*. As espécies de cana-de-açúcar são provenientes do Sudeste Asiático. A planta é a principal matéria-prima para a fabricação do açúcar e álcool etílico (etanol) (VASCONCELOS, 2010).

A Figura 1 apresenta a estrutura vegetal da espécie (colmo), onde pode se verificar a região “entre nós”, local onde se acumula toda a matéria prima a ser extraído por esmagamento, ocorrendo a separação do caldo das fibras.

Figura 1 - Estrutura vegetal do colmo da cana-de-açúcar



Fonte: (JUNIOR, 2015).

Nos colmos (região entre nódulos ou nós) em estado de maturação adequado, é onde se encontra toda a matéria prima a ser extraída da cana-de-açúcar, tais como o caldo e a fibra. O caldo apresenta a seguinte composição média: 74,5% de água; 25% de matéria orgânica; e, 0,5% de minerais, que não apresentam proporções constantes ao longo do colmo. A Tabela 2 apresenta a composição média mais detalhada da composição do colmo da cana-de-açúcar. A composição dos sólidos solúveis apresenta os não-açúcares orgânicos, constituídos de aminoácidos, gorduras, ceras, pigmentos, ácidos, etc., e os não-orgânicos, constituídos de SiO₂, CaO, MgO, K₂O, Cl, etc. Portanto, o caldo de cana é definido como uma solução de sacarose composta de água e sólidos solúveis (° BRIX), com composição de açúcares e não açúcares de 80% e 20% respectivamente, sendo este último distribuído como orgânicos e não-orgânicos (RIBEIRO, BLUMER e HORII, 1999).

Tabela 2 - Composição % em peso do colmo da cana-de-açúcar

Fibra (10 a 16%)			Caldo (84 a 90%)					
Celulose	Hemi-celulose	Lignina	Água	Sólidos solúveis (18 a 25%)				
			75 a 82%	Açúcares			Não-açúcares	
				Sacarose	Glicose	Frutose	Orgânicos	Inorgânicos

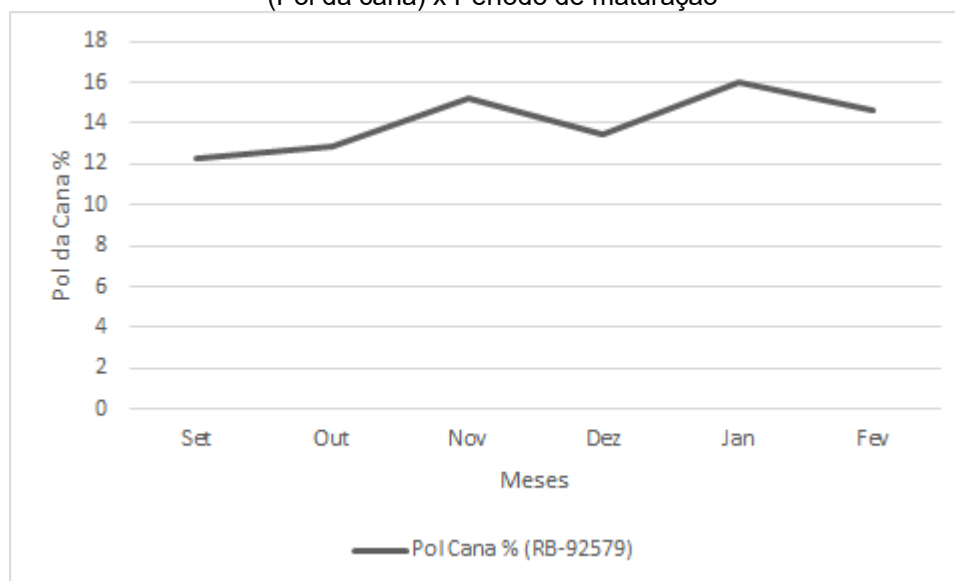
Fonte: (RIBEIRO, BLUMER e HORII, 1999).

A composição química da cana de açúcar é complexa em função dos fatores climáticos, propriedades físicas, químicas e microbiológicas do solo. Além disso, o manejo da cana, a variedade plantada e o tempo de maturação, são fortes influenciadores da sua composição

Após a preparação do solo, o ciclo de crescimento da cana, especificamente no Nordeste do Brasil, para as espécies desenvolvidas na região Nordeste, dentre elas a RB-92579 apresenta desempenho de maturação para ser colhida no meio da safra, conforme apresentado pela Figura-3 (curva de maturação da variedade RB-92579) (CONAB, 2018).

De acordo com a Figura 2, a variedade RB-92579 deve ser colhida no meio da safra, ou seja, entre Nov–Jan (região nordeste) indicando o seu PUI (Período Útil de Industrialização).

Figura 2 - Curva de maturação da variedade RB-92579 - teor % de sacarose aparente (Pol da cana) x Período de maturação



Fonte: (RIDESA BRASIL, 2010)

Assim visa obter maior conteúdo possível da cana em % em massa de sacarose aparente-Pol. O teor de Sólidos Solúveis Totais é medido em °BRIX (grau BRIX). Uma cana colhida com elevado Pol proporciona um maior rendimento na produção de açúcar, já que a safra na região nordeste ocorre entre agosto a março (CONAB, 2018).

Silva (2013) apresentou os resultados analíticos do caldo bruto extraído das amostras de cana-de-açúcar. A nomenclatura cana limpa e cana industrial referem-se a cana coletada diretamente na lavoura e a coletada nas cargas dos caminhões, respectivamente, Tabela 3. Segundo o autor, no processo industrial a variedade de cana que mais dificulta a clarificação do caldo é a RB 92-579 e isso é observado no elevado valor de sua cor, até 4 vezes maior que a cor do caldo da variedade SP 8642 e de outras variedades.

Tabela 3 - Dados Analíticos do caldo de cana bruto

	Variedade SP 8642		Variedade RB 92-579
	Cana Limpa	Cana Industrial	Cana Limpa
Brix (%)	18,59	18,61	13,32
pH	4,8	4,8	5,4
Cor (UI)	14,107	19,182	56,650
Turbidez (UI)	37,701	39,419	6,294

Fonte: (SILVA, 2013)

Estudos realizados por Costa et al., (2011), apontaram que a variedade de cana RB-92579 diante de mais três espécies avaliadas quanto a quantidade de matéria seca, produção de açúcar (BRIX) e produtividade (ton ha^{-1}), foi a espécie que se destacou com o rendimento agrícola de $89,1 \text{ ton ha}^{-1}$, superando a média nacional da safra (2009/2010) que registrou $81,6 \text{ ton há}^{-1}$. Um outro fator que chamou a atenção sobre essa espécie, foi o seu TPH (tonelada de açúcar por hectare), que juntamente com uma segunda espécie, apresentaram as maiores produtividades frente as demais, ou seja, 13,40 para RB-92579 e 12,80 para a espécie RB-93509.

De acordo com Costa et al. (2011), quanto a qualidade da matéria prima (teor de sólidos solúveis-BRIX), a RB-92579 se destacou juntamente com uma segunda espécie, já que se trata de um atributo que define o rendimento em açúcar e álcool da espécie. Cruz et al., 2009, estudando esta mesma espécie na região de alagoas, observou que, ao ser bem suprida com nutrientes, atingiu elevados valores de sólidos solúveis, chegando a 21,8% de BRIX, com apenas 10 meses de idade.

Ainda de acordo com (COSTA, FERREIRA, *et al.*, 2011), ao avaliar a espécie RB-92579 com relação a porcentagem de sacarose bruta (PCC), que representa o quanto de sacarose está presente nos sólidos solúveis totais (BRIX), a mesma, superou as demais espécies avaliadas. Por último, ao se avaliar o ATR (açúcar total recuperável), que por meio deste teor, a indústria elabora a tabela de pagamento aos produtores de cana, a espécie RB-92579 superou todas as demais espécies avaliadas, apresentando $139,4 \text{ kg de açúcar ton}^{-1}$ de cana. Todos estes fatores,

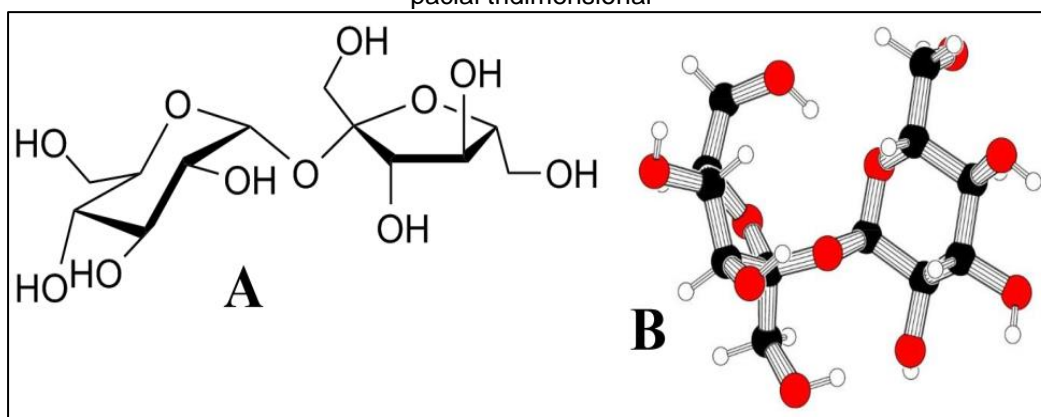
levaram os produtores da região de Alagoas e Pernambuco a plantarem esta espécie de cana-de-açúcar.

Aliado a tudo isso, a RB-92579 é identificada pelos seguintes benefícios: produtividade agrícola elevada, responde com rapidez a irrigação, sendo altamente eficiente no consumo de água, absorve com facilidade os nutrientes comuns, além de ser altamente resistente a broca comum (SIMÕES NETO, MELO, *et al.*, 2005); (RIDESA BRASIL, 2010).

3.1.1 PRINCIPAIS COMPOSTOS PRESENTES NO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR

AÇÚCARES - O teor de açúcar na cana é caracterizado pela presença da sacarose, glicose e frutose que compõem os sólidos solúveis e que juntamente com os não-açúcares, complementam a composição do caldo junto com a água. A figura 3 apresenta a estrutura molecular da sacarose.

Figura 3 - Estrutura molecular da sacarose. A: fórmula molecular estrutural; B: fórmula espacial tridimensional



Fonte: (ARTES-SEAD/UFSCAR, 2011).

Os açúcares como produto final, podem ser gerados, de acordo com o tipo de processamento em açúcar VHP (*very high polarization*); VVHP (*very very high polarization*); cristal branco; açúcar líquido e açúcar invertido, bem como de acordo com o processo de obtenção, tais como: orgânico ou natural; da forma de purificação, como mascavo ou refinado; de acordo com a concentração, como xarope, melado ou o melaço (sub produto) (STUPIELO, 1987).

NÃO-AÇÚCARES – Os não-açúcares fazem parte da composição do caldo de cana-de-açúcar compreendendo os orgânicos e inorgânicos. Dentre os orgânicos, temos os ácidos oxálico, tânico, málico, amidas, amidas ácidas, além de substâncias geradoras de cor, complementadas pela presença de pequenas quantidades de sais minerais e outras como ceras, graxas, resinas e gomas (NUNES e FINZER, 2018).

A Tabela 4 apresenta a composição em % massa dos sólidos solúveis presentes no caldo de cana-de-açúcar.

Tabela 4 - Composição em % massa dos sólidos solúveis presentes no caldo de cana-de-açúcar

Percentagem de Sólidos Solúveis (18 a 25)				
Açúcares (15 a 24%)			Não-açúcares (1 a 2,5%)	
Sacarose	Glicose	Frutose	Orgânicos	Não- Orgânicos
12 a 24	0,2 a 1	0,2 a 1	0,8 a 1,8	0,2 a 0,7

Fonte: (RIBEIRO, BLUMER e HORII, 1999)

3.1.2 COMPOSTOS CAUSADORES DE COR NO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR

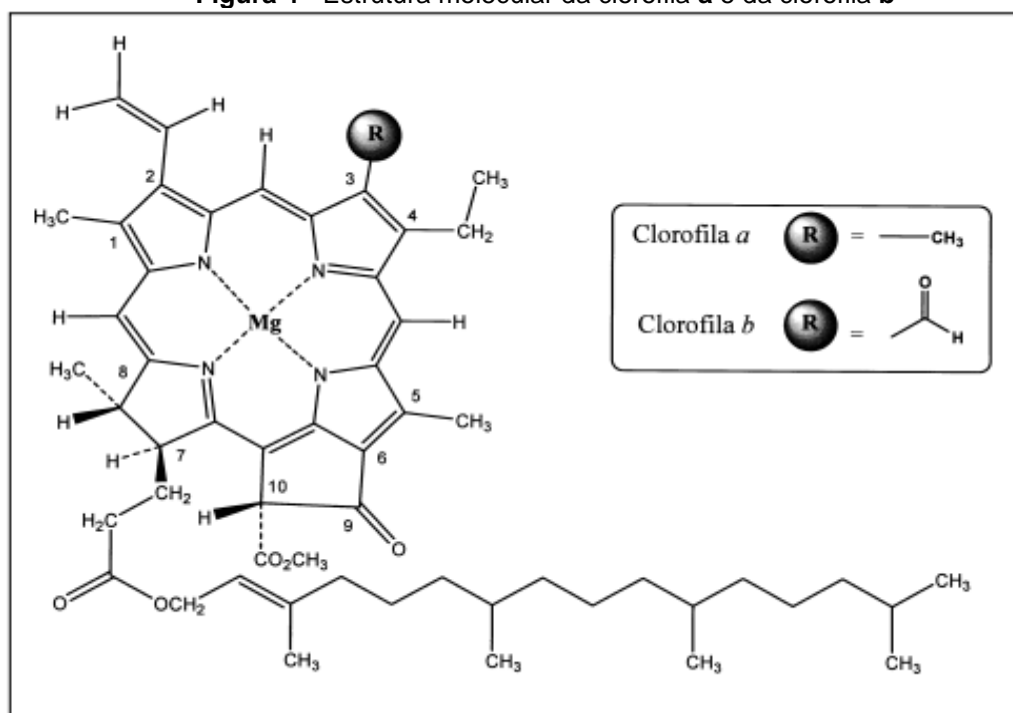
Após a colheita da cana-de-açúcar, torna-se necessário o seu processamento visando a extração do caldo e conseqüentemente sua purificação devido a presença de impurezas representadas por todos os compostos que diferem da sacarose, glicose e frutose, que são seus principais produtos. Por isso, a necessidade de processamento do caldo visando a remoção desses materiais, é de fundamental importância, já que a falta de qualidade dessa importante matéria prima, influencia na quantidade produzida e na qualidade do produto final (DOJAS, BATISTA e MARQUES, 2007).

A presença de cor no caldo de cana-de-açúcar, interfere na qualidade e valor de mercado final do açúcar produzido. Os pigmentos da planta(cana), como clorofilas, xantofilas e antocianinas; as reações de Maillard`s; o processo de caramelização e os produtos da degradação alcalina da frutose, formam a relação dos agentes causadores de cor no caldo de cana-de-açúcar (REIN, 2007).

Organismos fotossintéticos, são aqueles que possuem um ou mais pigmentos orgânicos, capazes de absorver a radiação visível, necessária para a reação fotoquímica da fotossíntese. Em plantas superiores, os principais pigmentos fotossintéticos são as clorofilas (**a** e **b**) e os carotenóides. Portanto, a clorofila – um dos pigmentos presentes nas plantas – são responsáveis pela cor verde característica, sendo a clorofila **a** de cor verde-azulada e a clorofila **b** de cor verde-amarelada. Essa última, é sintetizada pela oxidação do grupo metil da clorofila **a** para um grupo aldeído (STREIT, CANTERLE, *et al.*, 2005). As clorofilas **c** e **d** não estão presentes na cana-de-açúcar;

Na figura 4 é apresentada a estrutura química dos dois tipos de clorofilas.

Figura 4 - Estrutura molecular da clorofila **a** e da clorofila **b**

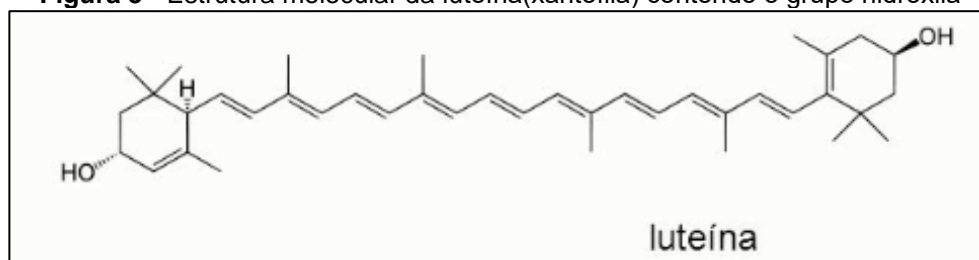


Fonte: (STREIT, CANTERLE, *et al.*, 2005).

Por ser insolúvel em meio líquido (no caldo e na água), a clorofila se encontra na forma de sólidos em suspensão podendo, portanto, ser removida pelo processo de filtração (FAVERO, 2011).

As xantofilas fazem parte do grupo de pigmentos carotenóides, encontrados em diversas espécies vegetais. As xantofilas, junto com os carotenos, fazem parte desse grupo, sendo as xantofilas, derivados oxigenados dos carotenos, podendo conter grupos funcionais de hidroxila, carbonila, metoxila, carboxila e epóxia (VOLP, RENHE e STRINGUETA, 2011). Na figura 5 é apresentada a estrutura molecular da luteína (xantofila). As xantofilas são agentes redutores e se instabilizam (perdem a cor) por oxidação, sendo essa a principal causa da sua degradação. São estáveis em faixa de pH de 3,0 a 7,0 (DELGADO-VARGAS, JIMENEZ-APARÍCIO e PAREDES-LOPEZ, 2000).

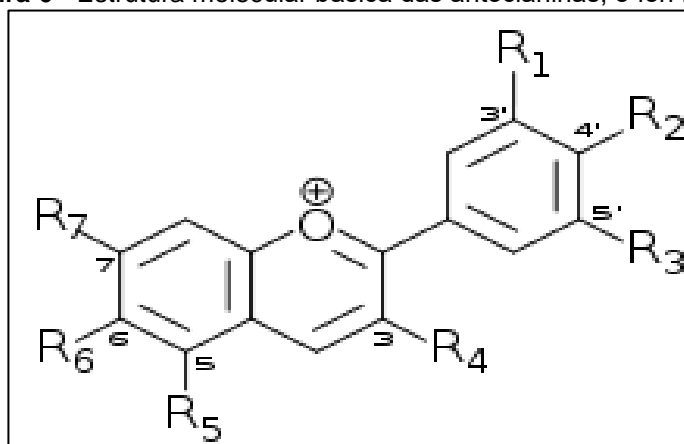
Figura 5 - Estrutura molecular da luteína(xantofila) contendo o grupo hidroxila



Fonte: (DELGADO-VARGAS, JIMENEZ-APARÍCIO e PAREDES-LOPEZ, 2000).

A antocianina, principal causa da cor secundária do córtex da cana, é muito solúvel na água e possui intensidade como corante. A dosagem de CaO em solução ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) auxilia na precipitação dessa substância, cuja quantidade percentual, depende da maior ou menor coloração da cana, o que torna difícil a sua eliminação por completo, mesmo com a adição do H_2S pelo processo de sulfitação (CASTRO e ANDRADE, 2007).

Na figura 6 é apresenta a estrutura molecular básica da antocianina, que são pigmentos pertencentes ao grupo dos flavonóides responsáveis por uma grande variedade de cores de frutas, flores e folhas que vão do vermelho-alaranjado, ao vermelho vivo, roxo e azul. As antocianinas apresentam como estrutura básica o cátion 2-fenilbenzopirílio ou, mais simplificada, cátion flavílio (DELGADO-VARGAS, JIMENEZ-APARÍCIO e PAREDES-LOPEZ, 2000)

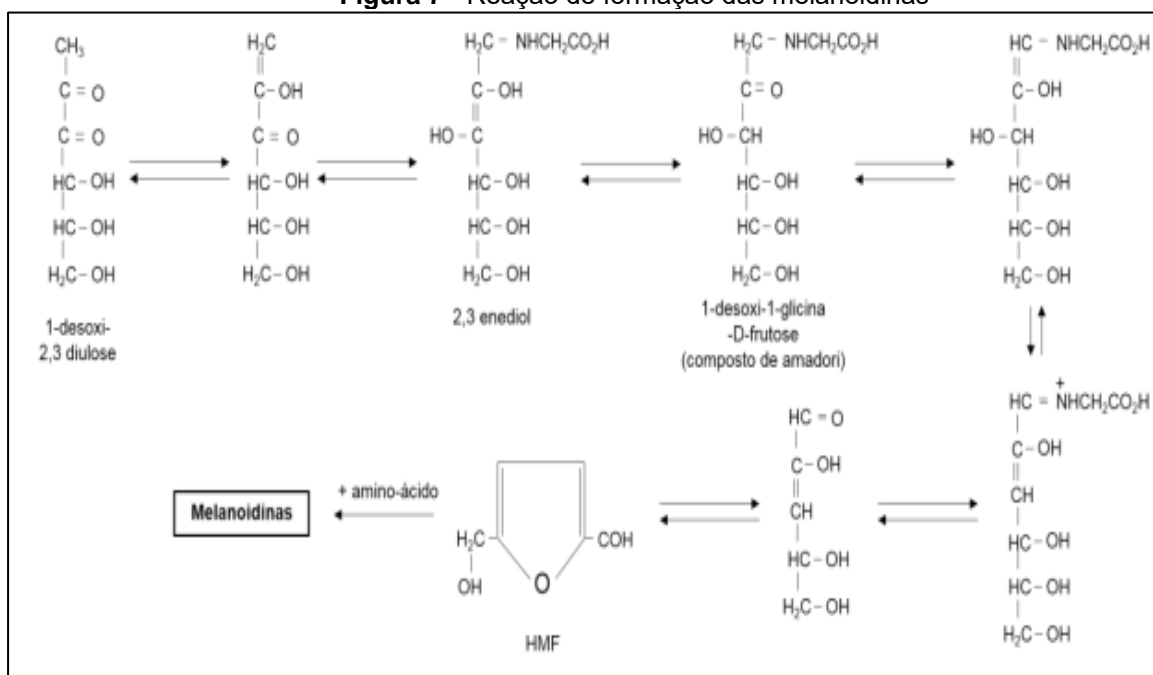
Figura 6 - Estrutura molecular básica das antocianinas, o íon flavílio

Fonte: (FREITAS, 2005)

As antocianinas são pigmentos instáveis e apresentam maior estabilidade em pH ácido (MARÇO, POPPI e SCARMINIO, 2008). A variação da estrutura da antocianina, passando de colorida para incolor, influencia no aspecto dos produtos estocados. A sua forma R^+ (íon flavílio) é a mais estável, que em meio aquoso: R^+ (forma catiônica colorida) + $H_2O \longrightarrow ROH$ (pseudo base incolor) + H^+ . Algumas antocianinas são vermelhas em pH ácido, adquirem coloração violeta em soluções neutra (pH neutro) e em pH alcalino, adquirem coloração azul. Ao sofrerem acilação, as antocianinas formam uma barreira a hidrólise do íon flavílio vermelho, ocorrendo a mudança de coloração para o azul base quinonoidal. E esses pigmentos acilados adquirem mais coloração em pH mais elevados, além de oferecerem mais resistência a presença de luz, calor e a perda de cor pelo SO_2 . (DELGADO-VARGAS, JIMENEZ-APARÍCIO e PAREDES-LOPEZ, 2000).

Em 1912, Louis Camille Maillard descreveu uma reação de escurecimento entre açúcares redutores (como D-glicose) e grupos amino. Os pigmentos marrons provenientes da reação, ora desejáveis em alguns alimentos, podem ser indesejáveis em outros, como é o caso do açúcar de cana-de-açúcar estocado por períodos prolongados, pois confere cor escura ao alimento. Essa reação ficou conhecido como reação de Maillard devido importância dada pelo pesquisador em diversas áreas como a fitopatologia e a geologia (BARBOSA, SOUZA, *et al.*, 2016); (LEONHARDT, 2015). A figura 7 apresenta as reações de formação das melanoidinas.

Figura 7 - Reação de formação das melanoidinas



Fonte: (LEONHARDT, 2015).

O escurecimento dos alimentos após o seu aquecimento, é proporcionado por reações químicas, que resultam na formação de substâncias marrons, denominadas de melanoidinas (SHIBAO e BASTOS, 2011). De acordo com BARBOSA et al. (2016), a formação das melanoidinas estão ligadas a uma série de reações paralelas e subsequentes, formando uma série de compostos que alteram a cor e escurecem os alimentos.

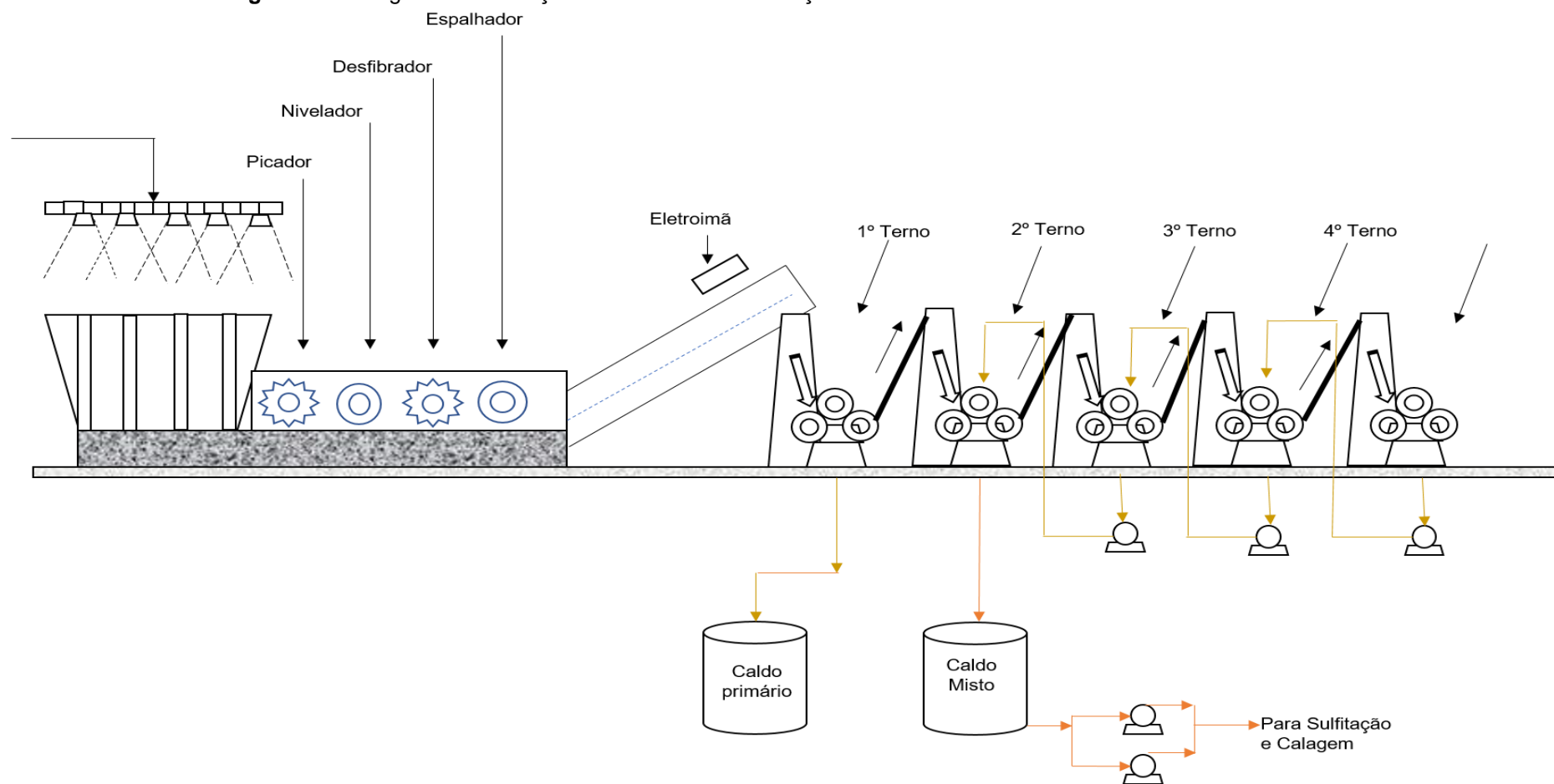
Por outro lado, a cor no caldo de cana-de-açúcar está diretamente relacionada com as reações enzimáticas de compostos fenólicos naturais presentes (OGANDO, AGUIAR e VIOTTO, 2019).

Por definição, fenóis são compostos orgânicos que possuem uma ou mais hidroxilas ligadas diretamente no anel aromático. Estes compostos fornecem ao caldo de cana-de-açúcar uma característica ácida, devido a forma que se apresentam como ácidos fenólicos, denominados ácidos hidroxicinâmicos, que engloba os ácidos caféico e sinapínico (ABBAS, SABIR, *et al.*, 2014).

3.2 PROCESSO INDUSTRIAL DE EXTRAÇÃO E CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Para fins de produção de açúcar, na unidade industrial, após a recepção, a cana é lavada e transportada em esteiras para os equipamentos de preparo para extração do caldo por moagem: picador, nivelador, desfibrador e espalhador. Em seguida é feita a remoção de impurezas metálicas por eletroímã. O caldo de cana-de-açúcar é extraído nas moendas, por prensagem mecânica da cana entre cilindros, montados de forma triangular, provocando o esmagamento e consequentemente, a separação entre o caldo e a fibra (bagaço). A cada passagem pelas moendas, ocorre a embebição, que é a adição de água ou caldo diluído ao bagaço entre uma moenda e outra, visando aumentar a extração da sacarose (NOVACANA, 2013).

Figura 08 apresenta o fluxograma industrial padrão de extração do caldo.

Figura 8 - Fluxograma de extração do caldo de cana-de-açúcar

Fonte: (CRUZ, 2017).

3.2.1 PURIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR

O processo de purificação do caldo de cana-de-açúcar apresenta na etapa de clarificação, o estágio de remoção dos materiais sólidos em suspensão e dos materiais solúveis indesejáveis e causadores de cor, visando a obtenção de um caldo claro e de melhor qualidade (HUGOT, 1977).

De acordo com o tipo de açúcar a ser produzido, a clarificação deve tomar caminhos inerentes à cada tipo. Para a produção de açúcar VHP-*very high polarization* ou o açúcar VVHP-*very, very high polarizatiion*, a etapa se inicia com o processo de calagem a frio ou à quente ou chamada de calagem simples. Para a produção exclusiva do tipo exportação dos açúcares VHP e VVHP, elimina-se a etapa de sulfitação do caldo, substituindo-a pela adição de fosfato.

Caso seja necessário produzir o açúcar cristal branco, aplica-se o processo de sulfo-caleação, que se divide em duas etapas: a sulfitação, seguido de caleação ou calagem (LIMA, 2012).

Basicamente a clarificação é composta das seguintes etapas: coagulação, floculação e decantação, seguido de filtração. A coagulação é a etapa onde ocorre a neutralização de cargas elétricas dos materiais particulados em suspensão presentes no caldo, entre outras impurezas particuladas que passaram pelo processo de peneiramento (CHEN e CHOU, 1993).

A floculação ocorre por uma mudança do pH do caldo, que originalmente oscila entre 4,5 a 5,5 devido a presença dos ácidos orgânicos, além da elevação da temperatura do mesmo para valores entre 100 °C – 105 °C (SARTORI, 2014). A decantação ocorre por ação da gravidade, através do tamanho e peso dos flocos formados, o que contribui com a velocidade de decantação, de acordo com a lei de Stokes apresentada na equação (1) seguinte:

$$V_S = \frac{D^2(d_1-d_2).g}{18\mu} \quad (1)$$

Onde:

V_S – Velocidade de sedimentação (cm/s)

D – Diâmetro da partícula (cm)

d_1 – Peso específico do sólido (g/cm^3)

d_2 – Peso específico do líquido (g/cm^3)

μ - Viscosidade do líquido (poise)

g – Aceleração da gravidade (cm/s^2)

3.2.2 – CALEAÇÃO SIMPLES ou CALAGEM

Esse processo é usado nas usinas do Brasil, para obtenção do açúcar cristal bruto ou demerara ou VHP-*very high polarization*, utilizado como matéria prima nas refinarias de açúcar para obtenção de açúcar cristal branco entre outros.

A mesma consiste da adição de leite de cal hidratada – solução de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) obtida pela hidratação da cal virgem (CaO) em água até pH entre 7,2 a 8,2 - ao caldo bruto extraído das moendas, que inicialmente apresenta pH entre 4,8 a 5,3 ainda frio (por isso o nome calagem). A relação é de 500 a 800 g de CaO por tonelada de cana de açúcar processada (RIBEIRO, BLUMER e HORII, 1999).

Deve-se preparar o leite de cal a 15 °Be. Se o controle do pH do caldo for efetuado de forma automática, pode-se utilizar soluções com concentrações de 5 ° Be no máximo, visando obter um controle mais adequado. A calagem pode ser realizada de duas formas: à quente ou à frio (HUGOT, 1977).

Calagem à frio: injeta-se leite de cal ao caldo à 35°C, elevando-se o seu pH de 5,5 a 6,8 – 7,2, podendo chegar 8,3. Um detalhe a ser levado em conta, é que a presença de gomas, ceras e albuminas, no caldo frio, o tornam mais viscoso, dificultando a sua filtração. Por outro lado, a adição de leite de cal ao caldo quente eleva o rendimento da coagulação e incrementam a velocidade de precipitação de muitas impurezas, além de neutralizarem outros compostos existentes, tais como os ácidos orgânicos. Os fosfatos presentes floculam, adsorvendo grandes quantidades de materiais que causam cor ao caldo, além de coloides e outras impurezas (HUGOT, 1977).

Com relação ao desempenho da calagem frente a precipitação de impurezas (desempenho da clarificação do caldo), foi observado desempenho melhores para calagens com temperaturas entre 65,6°C à 101,7°C do que à 40,5°C que é considerada calagem à frio. Segundo HUGOT (1977), a solubilidade da cal aumenta com o conteúdo do açúcar e diminui com o aumento da temperatura.

Os métodos de calagem a quente e a frio, foram comparados com relação aos aspectos de: remoção de cor, precipitação de silicatos, velocidade de sedimentação de impurezas e remoção de sacarídeos. Os resultados apontam para um melhor desempenho na remoção de cor, pela precipitação de macromoléculas, compreendidas pelos polissacarídeos composto pelo amido e dextrana, precipitação de proteínas e dos sais de cálcio. Observa-se também maior remoção de turbidez a temperaturas mais elevadas pelo aumento do tamanho dos flocos, elevando a velocidade de sedimentação (LIMA, 2012)

Reações da calagem: No preparo do leite de Cal

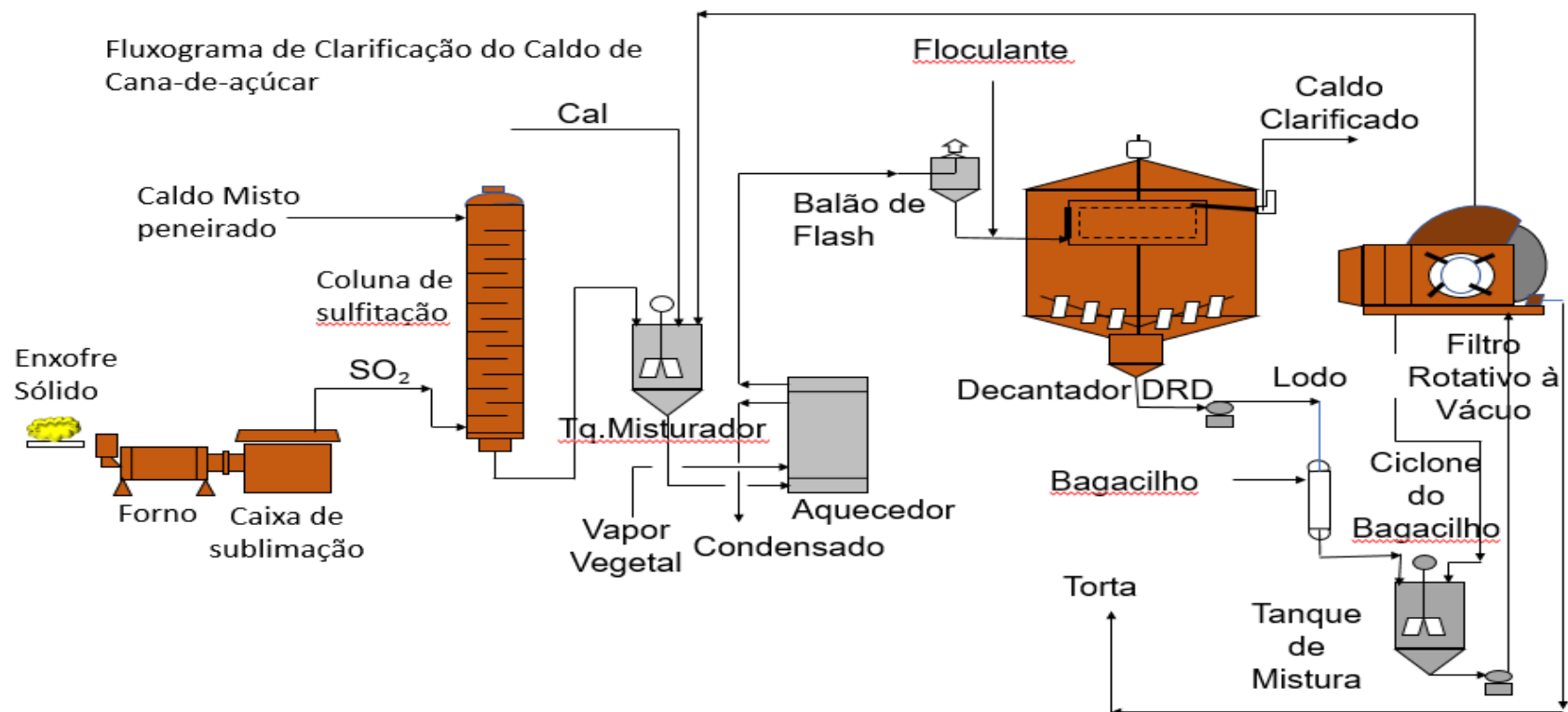


Ao ser adicionado ao caldo, a presença dos íons Ca^{++} , se ligam as cargas negativas dos coloides, formando flocos. Com o ajuste do pH entre 7,2 a 8,2, o ponto isoelétrico das proteínas é atingido, vindo a formar flocos, que são arrastados para o fundo do decantador (RIBEIRO, BLUMER e HORII, 1999).

3.2.3 SULFO-CALAGEM

A necessidade de produção de açúcar cristal branco, torna necessário a aplicação do processo de sulfitação do caldo de cana-de-açúcar. Diferentemente da calagem à frio ou à quente, a sulfitação ocorre primeiro, para em seguida, vir a caleação. O diagrama de processo de sulfitação e clarificação do caldo de cana de açúcar é apresentado na Figura-9 a seguir, mostrando as etapas de sulfitação e calagem.

Figura 9 - Fluxograma de clarificação do caldo de cana-de-açúcar



Fonte: (RIBEIRO, BLUMER e HORII, 1999)

De acordo com HUGOT (1977) a obtenção do (H_2SO_3) é causada pela combustão do enxofre em pedra, em forno à $363\text{ }^\circ\text{C}$, reação 2, para obter o dióxido de enxofre.



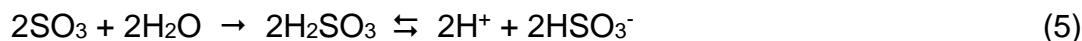
Com a temperatura do forno em torno de $1200\text{ }^\circ\text{C}$, o SO_2 (dióxido de enxofre) se decompõe liberando Oxigênio- O_2 conforme a reação 3:



O oxigênio liberado, reage com o SO_2 do meio, produzindo o anidrido sulfúrico ou trióxido de enxofre (SO_3), conforme reação 4:



O sulfito obtido é adicionado ao caldo misto, reagindo conforme reação 5.



Essa reação ocorre quando o gás SO_2 é borbulhado no caldo. Ao reagir com a água do caldo, forma o H_2SO_3 molecular (não dissolvido) e íons de HSO_3^- . Ainda de acordo com HUGOT (1977), a função do dióxido de enxofre (SO_2) no caldo, é a seguinte: a eliminação de materiais corantes e a possível transformação dos sais férricos gerados pelo contato da solução com tubulações, moendas e tanques, em sais solúveis ferrosos incolores.

Ou seja, de uma forma geral, a aplicação da sulfitação proporciona uma melhor eficiência no processo de fabricação do açúcar, por reduzir a viscosidade do xarope, influenciando na redução da massa cozida e dos méis, além da melhoria na cor do açúcar final (REIN, 2007).

Assim, a principal função do processo de sulfitação do caldo de cana-de-açúcar, com a injeção do gás sulfídrico diretamente no caldo, é a inibição das reações de formação de cor. Ocorre a formação do sulfito de cálcio, através da interação dos íons bisulfito (HSO_3^-) e do cálcio (Ca^{++}), gerando $\text{Ca}^{++}(\text{HSO}_3^-)_2$ que irá auxiliar na decantação das impurezas presentes (HUGOT, 1977).

3.2.4 RESTRIÇÕES AO USO DE ENXOFRE NO PROCESSO DE

CLARIFICAÇÃO DO AÇÚCAR

A comercialização de açúcar cristal branco produzido no Brasil tem encontrado barreiras no sentido da sua qualidade, face às restrições estabelecidas por países da Europa, Canadá e Estados Unidos, no que se refere a presença de resíduos de enxofre acima das legislações de mercado. Oriundos do processo de sulfitação aplicado na remoção de cor durante a clarificação do caldo de cana de açúcar, os resíduos de enxofre presentes no produto final, vêm fazendo com que a comercialização de açúcar *VHP-very high polarization* de menor valor comercial sejam incrementadas (MORILLA, ALVES e AGUIAR, 2015)

Por sua vez, a complexidade da cana de açúcar com relação a sua composição e características, está diretamente ligada ao seu cultivo, clima, fitossanitário, solo, processo de colheita, idade, etc. Neste cenário a cor é um dos mais importantes parâmetros medido no caldo, sendo o seu processo de remoção, um dos maiores influenciadores do custo do açúcar cristal branco (OGANDO, AGUIAR e VIOTTO, 2019).

A necessidade de controle adequado dos residuais de SO_2 no açúcar de acordo com o *Coldex Alimentarius* (que pretende reduzir de 15 mg/kg para 10 mg/kg) devido a associação desse teor com reações alergênicas, além dos impactos no meio ambiente, proporcionam buscas por tecnologias limpas que proporcionem a produção de alimentos seguros (MORILLA, ALVES e AGUIAR, 2015).

Aplicações de tecnologias alternativas em substituição a sulfitação, estão sendo aplicadas, sendo dentre estas, os processos oxidativos avançados - POAs face à sua elevada eficiência na remoção de compostos orgânicos, tais como a própria cor. Esses processos englobam as aplicações de ozônio (SARTORI et al., 2017), peróxido de hidrogênio (MANDRO, MAGRI, et al., 2017) e radiação ionizante (LIMA, AGUIAR, et al., 2016), entre outras (CHEN, 2004); (OGANDO, AGUIAR e VIOTTO, 2019).

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS-POAs

Os processos oxidativos avançados atuam por reações de oxidação, gerando radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), espécies altamente oxidantes ($E^\circ = 2,8 \text{ eV}$), e em quantidade suficiente, provocam a mineralização da matéria orgânica, transformando-a em água, dióxido de carbono- CO_2 e ânions inorgânicos (PIGNATELLO, OLIVEROS e MACKAY, 2006).

A Tabela 5 apresenta os principais processos oxidativos possíveis, de acordo com as tecnologias disponíveis.

Tabela 5 - Processos Oxidativos Avançados

Processos Oxidativos Avançados	
Reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2(+3)}$)	$\text{Mn}^{+2}/\text{ácido oxálico}/\text{O}_3$
Reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2(+3)}/\text{UV}$)	Oxidação supercrítica úmida
Fotocatálise ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$)	Ultra-som
Ultravioleta (UV)	UV/vácuo
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Oxidação ar úmido
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	Radiação ionizante
O_3/UV	Microondas
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$	Plasma pulsado

Fonte: (SILVA, 2007).

A Tabela 6 apresenta os agentes químicos e seus potenciais de oxidação.

Tabela 6 - Potencial de oxidação de diferentes oxidantes em água

OXIDANTE	POTENCIAL PADRÃO DE REDUÇÃO (V)
OH (Radical Hidroxila)	2,80
O (Oxigênio singlet)	2,42
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
Radical hidroperóxido (HO ₂)	1,7
Íon permanganato (MnO ₄)	1,67
Dióxido de cloro	1,50
Cloro	1,36
O ₂	1,23

Fonte: (EPA, 2001)

O radical hidroxila é um agente oxidante de maior potencial, diante das principais espécies apresentadas (EPA, 1998). Isso significa que o radical HO• é uma espécie química altamente oxidante, cuja tendência é adquirir elétrons, provocando a mineralização da matéria orgânica, transformando-a em CO₂, água (H₂O) e íons inorgânicos.

Outrossim, o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é a fonte mais comum de radicais HO•, seja por sua decomposição catalítica na presença de íons metálicos ou de óxidos semicondutores, ou por irradiação com luz ultravioleta (UV) (SOUZA, SILVA, *et al.*, 2018).

Os POAs apresentam vantagens como: geração da espécie HO• que possui forte poder oxidante; não seletiva; mineralização total dos poluentes, proporcionando oxidação total de espécies inorgânicas, além de decompor reagentes aplicados como oxidantes presentes em químicos de menor impacto ao meio ambiente.

Por fim, opera em condições ambientes de temperatura e pressão (DEZOTTI, 2008).

Considerando a aplicação de fonte de radiação UV, existe uma preocupação com os custos de energia envolvidos, o que pode ser solucionado utilizando-se a energia solar (placas foto-voltaicas). Esta mesma solução pode ser aplicada para os problemas de custos envolvidos com a aplicação do processo eletroquímico, cuja eficácia é diretamente proporcional ao aumento da tensão elétrica (DEZOTTI, 2008). O processo eletrolítico apresenta as vantagens de facilidades para automação e controle, além de não necessitar da aplicação de produtos químicos (ARAÚJO, ANTONELLI, *et al.*, 2016).

O uso de alternativas que não venham interferir no processo, tais como energia solar (luz solar como fonte de luz ultravioleta), combinado com os demais processos de tratamento, podem resultar em reduções de custos de instalação e de produtividade (ARAÚJO, ANTONELLI, *et al.*, 2016).

Em muitas combinações de POAs existem efeitos de sinergia, ou seja, há uma melhora na eficiência que é maior que a simples soma das duas (ou mais) técnicas. Um exemplo disso é a degradação do pesticida Atrazina (MALPASS, MIWA, *et al.*, 2007), onde a combinação de técnicas eletroquímicas e fotoquímicas produziram um efeito além da simples soma das duas técnicas (ARAÚJO, *et al.*, 2016).

Visando a redução da cor ICUMSA do caldo de cana, (GUIMARÃES, DA SILVA, *et al.*, 2018) aplicaram a fotólise de ultravioleta com lâmpada de 125 e 250 W e exposição entre 30 a 60 minutos. Segundo os pesquisadores, o processo atuou de forma mais eficaz como esterilizante do que como clarificante. Uma alternativa com aplicação da fotólise do peróxido de hidrogênio com UV e temperatura, poderá trazer resultados mais eficaz na remoção de cor do caldo-de-cana.

As tecnologias de processos oxidativos avançados englobam também a aplicação do ozônio, radiação ultravioleta, peróxido de hidrogênio (H₂O₂), e radiação ionizante (CHEN, 2004; OGANDO, AGUIAR e VIOTTO, 2019)

O processo de eletrocoagulação é baseado na produção de agentes coagulantes no local da aplicação, por descarga elétrica. Esses coagulantes podem agregar impurezas presentes na solução a ser clarificada e removê-las por flotação e/ou sedimentação. O tipo de coagulante produzido, depende do tipo de eletrodo utilizado no processo. Eletrodos de alumínio são amplamente utilizados devido ao seu baixo custo, alta disponibilidade, apresentar maior eficácia na remoção de carbono orgânico e maior durabilidade que o ferro (outro material típico de eletrodo) (OGANDO, AGUIAR e VIOTTO, 2019).

Tratamento por eletrocoagulação foi aplicado em amostras de caldo-de-cana nas condições dos parâmetros definidas de acordo com testes preliminares e mais próximas das usinas de cana. A temperatura, o pH, a distância entre os eletrodos e os sólidos solúveis (BRX) foram fixados a: 40°C (temperatura do caldo de cana antes de entrar no tratamento durante a fabricação do açúcar cristal), 5,5 (pH normal do caldo de cana), 1 cm (determinado nos testes anteriores) e 18° BRX (semelhante ao caldo de cana), respectivamente.

Os testes foram divididos de acordo com as voltagens aplicadas de 35, 45, 55 e 65 V, com duração de 1 hora cada e coleta de amostras de 5 ml a cada 10 min. com seringa. Após os testes, as amostras foram centrifugadas e os resultados de redução de cor ICUMSA obtidos foram de 52 e 58,7% para 55 V e 65V respectivamente (OGANDO, AGUIAR e VIOTTO, 2019).

3.3.1 PEROXIDIZAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Com certificação FDA-*Food and Drug Administration*, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é reconhecido como um produto GRAS-*Generally Recognized As Safe* para aplicações como agente de branqueamento de produtos alimentícios desde 1979 (SARTORI, MAGRI e AGUIAR, 2015).

Ao ser aplicado peróxido de hidrogênio (H_2O_2) no tratamento do caldo de cana de açúcar, observou-se apreciáveis reduções nos teores de diversos compostos, dentre eles, foram destacados os aminoácidos, açúcares redutores, amido e polifenóis, além de considerável redução nos teores de cinzas e da viscosidade, além do aumento da pureza do xarope, por ação na remoção dos não-açúcares. Aliado a isso, houve predominância de reações irreversíveis na decomposição de

compostos causadores de cor (pigmentosos), conservando o açúcar tratado por longos períodos sem sofrer qualquer alteração (SARTORI, et al., 2014).

Através de estudos envolvendo a aplicação de peróxido de hidrogênio na redução de cor ICUMSA do caldo de cana-de-açúcar, ficou constatado o seguinte, com relação a melhor aplicação para redução da cor ICUMSA: pH entre 3,0 a 7,0 (meio ácido); temperatura entre 40 à 70°C; dosagem de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) acima de 600 ppm (SARTORI, CORRÊA, et al., 2014).

SARTORI, et al., (2014) observaram a degradação de sacarose, utilizando temperatura de 62° C com pH ácido, em torno de 3,8. Não houve diminuição visual da cor do caldo de cana de açúcar com concentrações de H₂O₂ de até 5000 ppm. Em testes isolados com dosagens de peróxido de hidrogênio na amostra de 1 ppm sem agitação e à temperatura ambiente, não houve alteração visível de cor. Nestas condições, o peróxido de hidrogênio não apresentou uma boa atuação como clarificante para o caldo de cana-de-açúcar.

Durante a atuação do peróxido de hidrogênio, podem ocorrer reações de autodecomposição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em hidroperóxido (HO•₂) – que possui menor potencial redox e água (FLORES, 2008). Outros autores afirmam que a taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio cresce à medida que o pH aumenta (OLIVEIRA, 2011).

A velocidade máxima de decomposição do peróxido, reação 6, aumenta à medida que o pH se aproxima de 11,6 (FLORES, 2008). Na reação, o radical hidroxila é desativado aproximadamente 100 vezes mais rápido na presença do ânion hidroperóxido (HO•₂) do que na presença do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (reações 7 e 8 abaixo) (OLIVEIRA, 2011).



3.3.2 FOTÓLISE DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Diferentes processos fotoquímicos são capazes de degradar ou destruir poluentes por meio de reações como a oxidação por ação direta de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e ozônio (O₃), e a oxidação por fotocatalise com dióxido de titânio (TiO₂) formando radicais hidroxila. Esses processos ocorrem ao associar a irradiação ultravioleta com agentes oxidantes fortes, a exemplo do peróxido de hidrogênio, ozônio e com catálise empregando o dióxido de titânio (ARAUJO, et al., 2016).

Uma das alternativas para degradar compostos orgânicos é a fotólise do peróxido de hidrogênio por irradiação UV. Para isso, deve-se aplicar comprimentos de onda de 200 a 300 nm representado como $h\nu$, onde “ ν ” representa a frequência e “ h ” a constante de Plank na reação de fotólise do H₂O₂, conforme a reação 9.



A intensidade de energia envolvida, proporciona a quebra da ligação O – O (oxigênio – oxigênio), causando a quebra da molécula de H₂O₂ produzindo os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que agem na degradação das espécies orgânicas (HERNANDEZ, ZAPPI, *et al.*, 2002).

Nesse sentido, é possível encontrar alternativas técnicas experimentais com os processos oxidativos avançados, visando a obtenção de resultados que tragam uma maior redução da cor em unidades ICUMSA (UI) do caldo de cana-de-açúcar.

Esse trabalho visa a realização de testes de clarificação do caldo de cana-de-açúcar com aplicação dos processos oxidativos avançados, envolvendo principalmente radiação ultravioleta (UV); peroxidização (aplicação de peróxido de hidrogênio); fotólise do peróxido de hidrogênio (UV/H₂O₂), além do processo eletrolítico.

3.4 PROCESSOS ELETROQUÍMICOS

Uma alternativa a fotólise do peróxido de hidrogênio na degradação de compostos orgânicos fenólicos como um processo oxidativo avançado, é a eletrocoagulação ou também denominada de eletroflotação, que na sua essência, é um processo genuinamente eletroquímico.

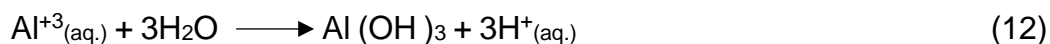
3.4.1 ELETROCOAGULAÇÃO

Processos eletroquímicos, como a eletrocoagulação, surge como uma alternativa ao uso de sulfito, devido ao seu sucesso no tratamento de água potável, tratamento de efluentes de indústrias têxteis, de óleo, galvanização e curtumes (CHEN, 2004).

O processo é baseado na produção de agentes coagulantes *in situ* por carga elétrica. Tais coagulantes podem agregar impurezas na solução e removê-las por flotação ou sedimentação. O tipo de coagulante, depende do tipo de eletrodo aplicado (OGANDO, AGUIAR e VIOTTO, 2019).

Dentre os químicos coagulantes mais utilizados no mercado, temos o hidróxido de alumínio e os sulfatos férrico e/ou ferroso. Para a produção destes *in-situ*, utiliza-se conseqüentemente eletrodos de alumínio e eletrodos de ferro respectivamente. Os eletrodos de alumínio são muito utilizados, devido as suas vantagens com relação aos eletrodos de ferro, tais como: baixo custo de aquisição, facilidade de ser encontrado no mercado, além de apresentar maior efetividade na remoção de matéria orgânica (carbono orgânico) e mais durável (OGANDO, AGUIAR e VIOTTO, 2019).

A eletrocoagulação com eletrodos de alumínio, apresentam as seguintes reações 10 a 12.



A reação (10) ocorre no anodo, após a aplicação da carga elétrica. A reação (11) ocorre no cátodo. O íon Al^{+3} gerado, hidrolisa na solução espontaneamente e forma espécies monoméricas, tipo $\text{Al}(\text{OH})_3$, que podem eventualmente polimerizar e formar espécies iônicas de elevado peso molecular (GARCIA-SEGURA, EIBAND, *et al.*, 2017).

A eletrocoagulação, proporciona quatro mecanismos que removem a matéria orgânica, tais como: retenção de impurezas como coagulante (por formação de íons cátions no meio - neutralização de cargas); adsorção com interações físico-química; neutralização de cargas por formar um bloco de sinais contrários aos das impurezas do meio (coagulante bloqueia as cargas livres das impurezas) e complexação (coagulantes se ligam a grupos funcionais de impurezas, envolvendo a molécula) (GARCIA-SEGURA, et al., 2017). Esses mecanismos, auxiliam na remoção de compostos fenólicos (FAJARDO, RODRIGUES, *et al.*, 2015).

Se o propósito do tratamento do caldo de cana-de-açúcar é o processo oxidativo avançado para a remoção de espécies que proporcionam cor ao caldo, então a busca por eletrodos de materiais que possam proporcionar a liberação *in-situ* das espécies capaz de impulsionar as reações de oxirredução no meio, torna-se necessário. Nesse caso, a aplicação dos eletrodos DSA[®]-*Dimensional Stable Anode* passa a ser uma opção devido a sua aceitabilidade considerável no mercado, face a sua versatilidade no que concerne produção *in-situ* de agentes oxidantes de elevado potencial (CARVALHO, ANDRADE e BUENO, 2006).

De acordo com Ramalho (2008), quando os eletrodos do processo eletrolítico aplicado são eletrodos dimensionalmente estáveis (DSA), que são constituídos de material resistente a corrosão no meio, ocorrem somente os processos de eletroflotação e eletrooxidação.

3.4.2 ELETRODOS DSA - Ânodos Dimensionalmente Estáveis

Os eletrodos DSA[®] fazem parte de uma tecnologia de fabricação suíça desenvolvida desde os anos 60 e atualmente se destaca como um dos materiais muito importante na aplicação de processos eletrolíticos para a indústria química, especificamente para a indústria eletroquímica de produção de cloro-soda, além de aplicações na produção de cloro e oxigênio, envolvendo também as aplicações de oxidação de substâncias orgânicas (CARVALHO, ANDRADE e BUENO, 2006).

Esses eletrodos constituem-se de uma base metálica, na maioria das vezes Ti(Titânio), sobre a qual uma camada de óxidos metálicos é aplicada, por diferentes

técnicas, sendo as mais comuns: decomposição térmica de cloretos; método de spray-pirólise; método sol-gel e decomposição térmica de precursores poliméricos (DPP) (TRASATTI, 2000).

A camada de óxido nos eletrodos DSA[®] é racionalizada misturando-se óxidos com propriedades catalíticas, tais como o óxido de rutênio (RuO_2) e outros, óxidos que fornecem estabilidade mecânica como o óxido de titânio e óxido de tântalo ($\text{TiO}_2, \text{Ta}_2\text{O}_5$), necessários para melhorar a aderência da mistura no suporte e aumentar a estabilidade dimensional (SHIEH e HWANG, 1993).

Outra aplicação destes materiais observa-se na oxidação eletroquímica de compostos orgânicos presentes em águas residuais, tais como formaldeído, fenol, clorofenol, poluentes orgânicos, lignina, ácido húmico, álcool benzílico (CARVALHO, ANDRADE e BUENO, 2006).

3.4.3 ATIVIDADE DOS ELETRODOS

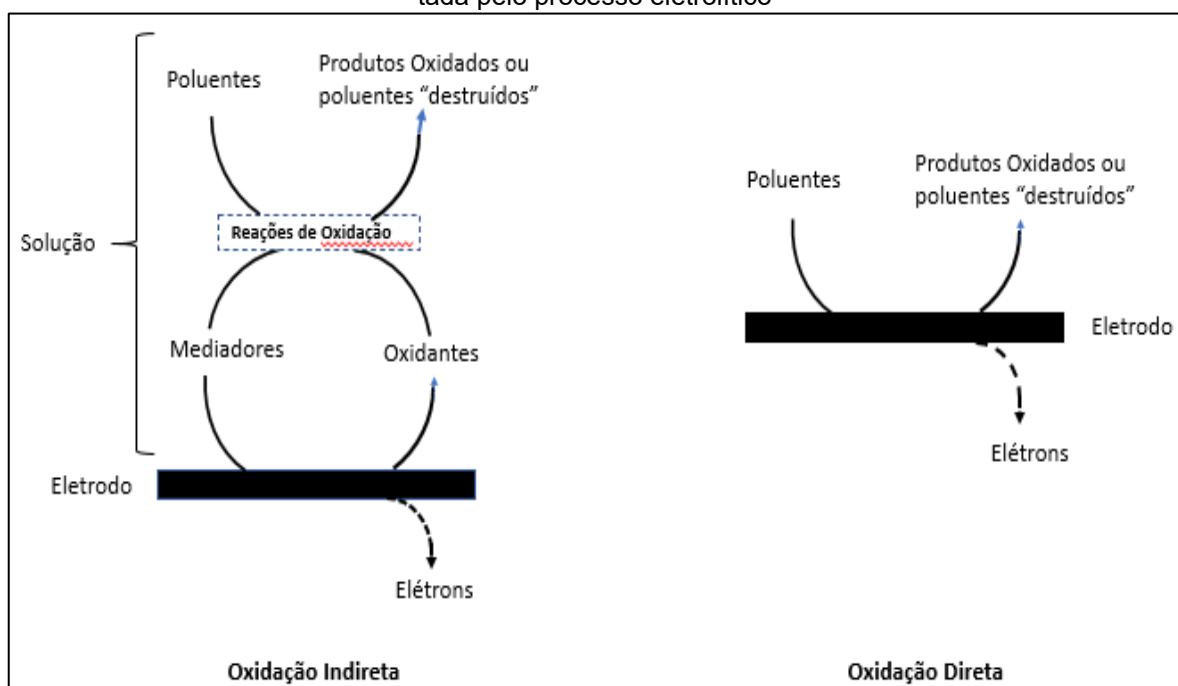
O material anódico, pode ser dividido em duas classes distintas: eletrodos ativos e não-ativos. Os eletrodos ativos apresentam baixo sobre-potencial de evolução de oxigênio, são bons electrocatalisadores para oxidação eletroquímica direta e, conseqüentemente, levam a oxidação seletiva de poluentes orgânicos. Nesse sentido, alguns materiais como carbono e grafite, platina, óxido de irídio e óxido de rutênio, podem ser considerados eletrodos ativos. Os eletrodos não-ativos, apresentam alto sobrepotencial de evolução de oxigênio e são electrocatalisadores pobres para oxidação eletroquímica direta, ainda assim, existe a possibilidade de ocorrência nestes eletrodos (OLIVEIRA, 2012).

3.4.4 OXIDAÇÃO ELETROQUIMICA - ELETROOXIDAÇÃO

Os processos de oxidação eletroquímica podem ocorrer de duas formas diferentes, tais como: oxidação direta e oxidação indireta. Por ser um processo oxidativo, uma das etapas, denominada de oxidação direta, ocorre no anodo em regiões diferentes, ou seja, na superfície do eletrodo (anodo) os elétrons se transferem

para o composto a ser oxidado. Por outro lado, na região mais afastada da superfície anódica ou catódica, denominada de “seio da solução” são formados oxidantes fortes, que reagem homoganeamente com a matéria orgânica presente (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997). A figura 10 apresenta um esquema representativo das etapas da eletrooxidação dos poluentes.

Figura 10 - Esquema representativo das etapas da eletrooxidação da matéria orgânica tratada pelo processo eletrolítico



Fonte: (Adaptado de (MACHADO, 2015).

Ao se aplicar um processo eletroquímico com o objetivo de condicionar as espécies poluentes existentes em um meio aquoso, ocorre reações paralelas, e dentre elas, temos a eletrólise da água (oxidação), conforme as reações 13 e 14:



A aplicação de um potencial suficientemente positivo, deve ser utilizado para que as reações de oxidação da água venham a ocorrer, conforme a reação-13, onde se observa a liberação de oxigênio. Sómente com a aplicação de elevados potenciais, ocorre a evolução simultânea do oxigênio. A presença da água no meio, promove essa reação, denominada de reação parasita (COMNINELLIS, 1994).

Ainda de acordo com COMNINELLIS (1994), o processo de oxidação direta das moléculas orgânicas presentes no meio, ocorrem por três mecanismos, a saber:

a) Ocorre a formação de uma espécie contendo um radical hidroxila adsorvida:



b) O radical $\cdot\text{OH}$ adsorvido pode interagir com vacâncias (espaços vazios na estrutura do material anódico) de oxigênio presentes no ânodo oxidado. Nesta etapa, pode ocorrer a transferência do oxigênio do radical $\cdot\text{OH}$ adsorvido para a estrutura do óxido anódico, formando um óxido que é denominado de óxido superior, EO_{x+1} (a espécie ativa):



c) Em seguida, o óxido superior (o composto orgânico), é oxidado ao entrar em contato com o eletrodo, por absorver o oxigênio da espécie ativa:



A espécie EO_{x+1} (denominada de espécie ativa) ao mesmo tempo em que proporciona a oxidação do poluente, ainda proporciona a geração de oxigênio, verificando-se a ocorrência de uma competitividade entre as reações da equação 17 e da equação 18 respectivamente, denominada de reação parasita.



A formação de espécies intermediárias e de filmes poliméricos insolúveis na superfície anódica, se constituem nos principais problemas do processo de oxidação eletroquímica direta. Isso acontecendo, ocorre a formação de barreiras para impedir total ou parcialmente, a atividade catalítica dos eletrodos (COMNINELLIS, 1994).

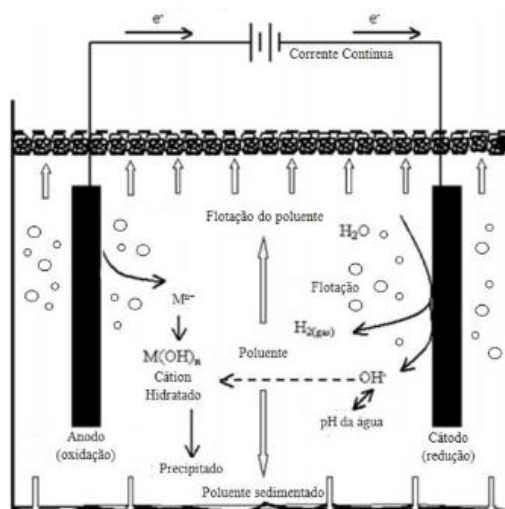
3.4.5 – ELETROFLOTAÇÃO

Como parte integrante do processo eletroquímico, a eletroflotação têm sua importante participação no desempenho desse processo. A eletroflotação pode ser definida como o processo eletroquímico que consiste na geração de bolhas de gás de espécies químicas como oxigênio- O_2 e hidrogênio- H_2 . A geração de micro-bolhas desses gases (de tamanho $< 0,001$ mm), proporcionam o processo de remoção do material particulado pela ocorrência do processo de eletrooxidação, através do arraste das pequenas partículas pelas bolhas de gás para a superfície do reator, para daí, serem removidas com facilidade (RAMALHO, 2008); (MARCONDES, 2012).

Esse processo ocorre por 04(quatro) etapas: Geração de pequenas bolhas de gás oxigênio e hidrogênio (respectivamente nas regiões anódica e catódica); contato entre as bolhas de gás e as partículas em suspensão; adsorção das bolhas de gás na superfície das partículas e finalizando com a ascensão do conjunto de partículas com as bolhas de gás para a superfície (MARCONDES, 2012).

De acordo com (NASCIMENTO, GOBBI, *et al.*, 2014), quando as bolhas de ar adsorvem as partículas presentes, formam-se duas fases distintas no meio, por diferença de densidade entre a fase contínua e a fase dispersa. Na Figura 11 abaixo, temos um desenho esquemático de uma célula eletrolítica, apresentando as interações que ocorrem no meio.

Figura 11 - Desenho esquemático de uma célula eletrolítica, apresentando as fases distintas formadas pela adsorção das partículas pelas bolhas de gás



Fonte: (MOLLAH *et al.*, 2004).

3.4.6 – ENERGIA CONSUMIDA NO PROCESSO ELETROQUIMICO

O custo da energia elétrica consumida no processo eletrolítico pode ser calculado em função da tensão elétrica aplicada no experimento, segundo a metodologia proposta por Kobya et al. (2006), Equação 2.

$$C_{energia} = \frac{(U \times I \times t)}{V} \quad (2)$$

sendo:

U , a tensão elétrica aplicada ao sistema, em Volts

I , a corrente elétrica aplicada, em A

V , o volume do caldo tratado, em m³

t , o tempo de aplicação da corrente, horas.

4. METODOLOGIA

A cana-de-açúcar, variedade RB 92579, foi gentilmente cedida pelo Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Alagoas – CECA/UFAL e pela Usina Utinga Leão do Grupo EQM.

A extração do caldo foi realizada em moinho de rolos com acionamento elétrico, no Laboratório de Sistemas de Separação de Otimização de Processos da Universidade Federal de Alagoas – LASSOP/UFAL. O preparo e caracterização das amostras de caldo de cana de açúcar foram realizadas no Laboratório de Eletroquímica do Instituto de Química da Universidade Federal de Alagoas - LEAP/IQB/UFAL.

Nas amostras do caldo *in natura* foram analisados o pH, a turbidez e a cor em unidade ICUMSA (UI) e o grau BRIX (°BRIX) do caldo.

Foram utilizados os seguintes reagentes para os testes analíticos do caldo de cana-de-açúcar: solução de hidróxido de cálcio P.A., a concentração de 20 g.L⁻¹; solução de peróxido de hidrogênio a 35%, P.A.; e, água destilada para diluição da amostra de caldo de cana-de-açúcar, nas leituras de absorvância no espectrofotômetro.

Os experimentos foram realizados na seguinte ordem, pré-estabelecida:

4.1. Processos oxidativos e fotoquímicos

- Sistema em batelada
- Em regime contínuo utilizando reator de vidro fechado e não-espeelhado;
- Em regime contínuo utilizando reator de vidro aberto e espeelhado;

4.2. Processo Eletroquímico

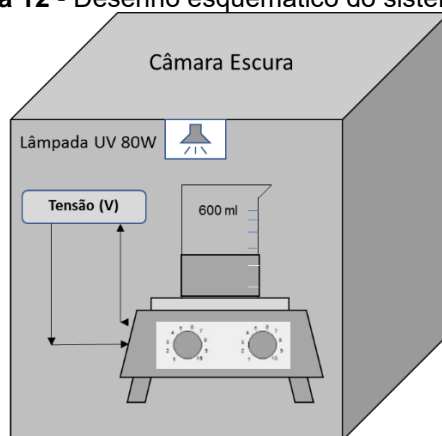
- Sistema em batelada

4.1. Processos oxidativos e fotoquímicos

- Sistema em batelada

Foram realizados testes em batelada para obtenção de parâmetros iniciais da clarificação do caldo utilizando peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta (H_2O_2/UV). Para este fim, foi montado um sistema composto por um béquer de 600mL, posicionado sobre um agitador magnético com sistema de aquecimento, visando a manutenção da temperatura. Esse aparato foi inserido numa câmara escura munida com lâmpada ultravioleta, sem bulbo de vidro, de 85W de potência, fixada na parte superior da caixa, Figura 12. A câmara foi totalmente fechada, a fim de garantir o confinamento da radiação ultravioleta.

Figura 12 - Desenho esquemático do sistema fotoquímico



Fonte: Autor, 2019.

Para cada experimento foi utilizado um volume inicial de 250 ml do caldo de cana-de-açúcar *in natura*, variedade RB 92-579. Visando simular as condições reais de processo, e evitar a inversão da sacarose presente no caldo de cana de açúcar, foi realizada a correção do pH do caldo *in natura*, inicialmente 5,0 para 7,0. Para este fim, foi utilizada uma solução de hidróxido de cálcio (P.A.) a uma concentração de 20 gL^{-1} . Após atingir a temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, os sistemas de aquecimento e de agitação foram desligados e as amostras permaneceram sob as condições pré-estabelecidas por 90 minutos. Foram realizadas coletas de amostra antes e durante os experimentos, para posterior análise. A primeira amostra, tempo zero, representa o momento no qual o caldo já se encontra a 100°C e os reagentes foram adicionados. A partir daí foram coletadas amostra a cada 15 minutos até os 90 minutos totais do experimento.

Para cada etapa de acordo com a ordem pré-estabelecida na página-50, itens 4.1 e 4.2, os experimentos foram realizados em quatro corridas de acordo com os marcadores (1) a (4), a mesma temperatura do processo industrial, aproximadamente 100 °C, sempre com a correção de pH, a saber:

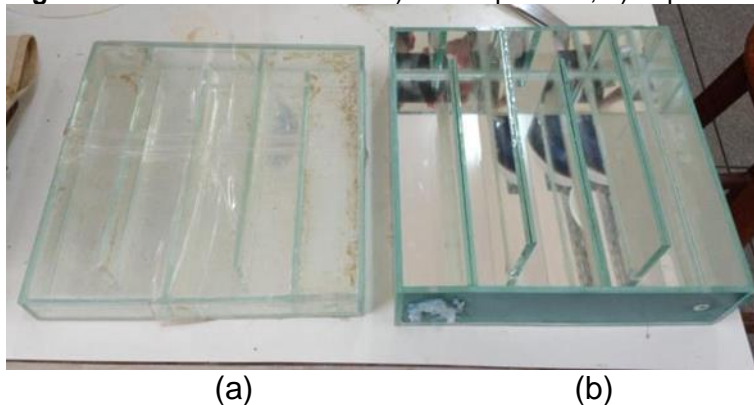
- (1) Amostra branco, ou seja, apenas caldo *in natura*, a 100°C;
- (2) Com adição de 0,75 mol/L de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), a 100°C, e sem radiação ultravioleta;
- (3) Sem adição do peróxido de hidrogênio (H₂O₂), a 100°C, e com radiação ultravioleta; e,
- (4) Com adição de 0,75 mol/L de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), a 100°C, e com radiação ultravioleta.

4.1. Processo oxidativo e fotoquímico

- Em regime contínuo utilizando reator de vidro fechado e não-espelhado;
- Em regime contínuo utilizando reator de vidro aberto e espelhado;

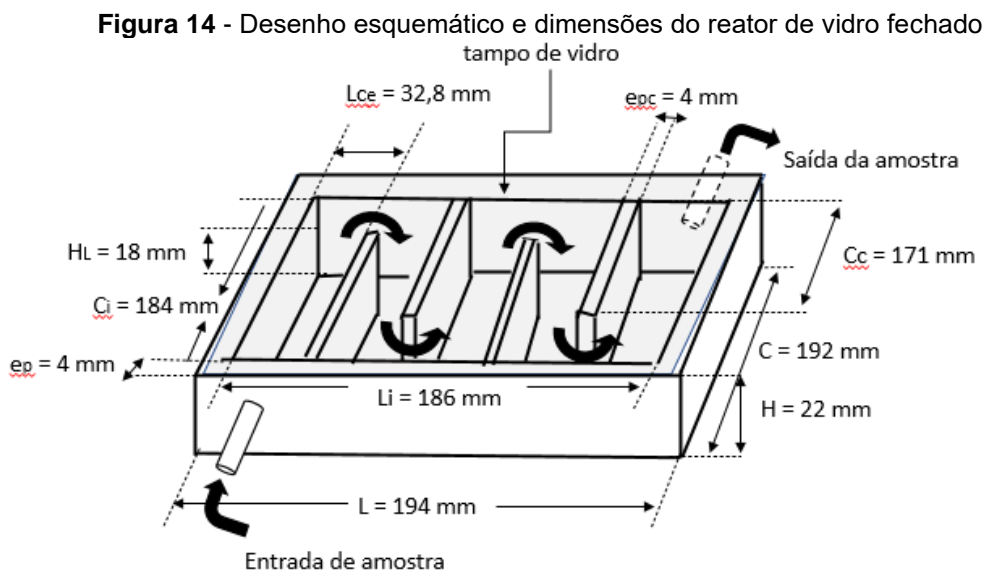
Nas corridas experimentais desse processo, foram utilizados dois tipos de reator, apresentados na Figura 13:

Figura 13 - Vista dos reatores: a) Não espelhado; b) Espelhado



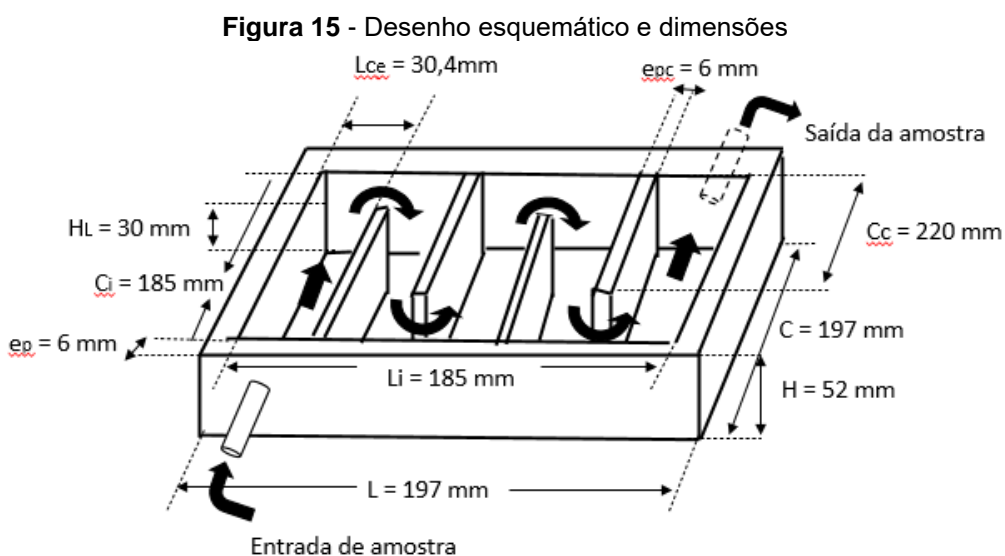
Fonte: Autor, 2019.

1. Reator de vidro com tampo de vidro na parte superior (doravante denominado fechado) e sem revestimento interno de espelho, munido com chicanas, para direcionamento do fluxo. As dimensões do reator estão apresentadas na Figura 14.



Fonte: Autor, 2019

1. Reator de vidro sem tampo de vidro na parte superior (doravante denominado aberto) e espelhado internamente, munido com chicanas, para direcionamento do fluxo. As dimensões do reator estão apresentadas na Figura 15.



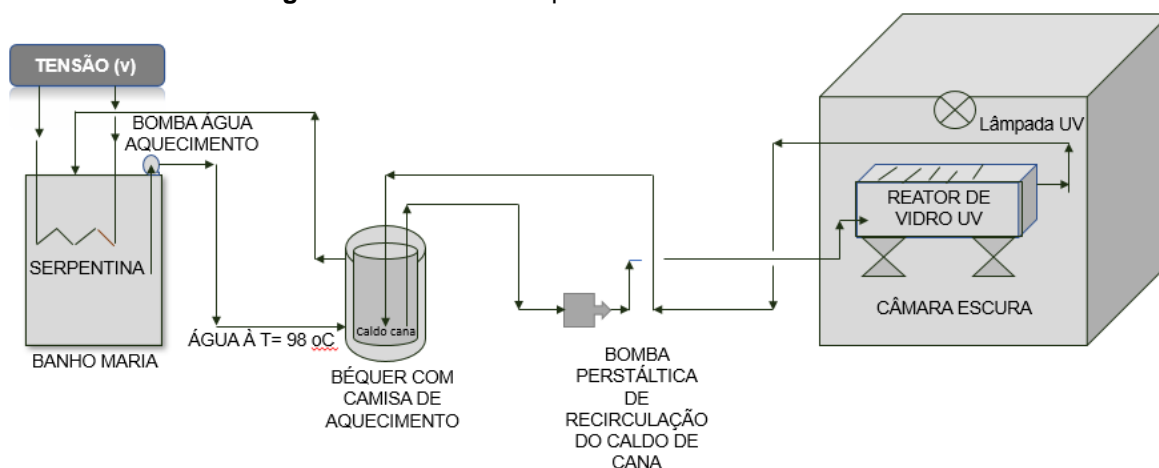
Fonte: Autor, 2019

Foi utilizado o procedimento experimental abaixo descrito para as corridas utilizando processo oxidativo avançado (POA) (processo oxidativo e fotoquímico), referente aos dois reatores, espelhado e não-espelhado, Figuras 14 e 15:

1. Caixa protetora para confinamento da radiação ultravioleta (UV);
2. Lâmpada para irradiação UV de potência 85 W, sem o bulbo protetor, fixada internamente na parte superior da caixa protetora;
3. Banho para aquecimento com controle de temperatura, marca Microquimica, modelo MQBTC99-20;
4. Trocador de calor, na forma de vaso encamisado, com circulação do fluido quente da base para o topo da camisa, Figura 16;
5. Bomba peristáltica marca MasterFlex, modelo Easy-load, para a recirculação da amostra no trocador de calor, visando a manutenção da temperatura do caldo.

As Figuras 16 e 17 apresentam o desenho esquemático e uma vista da operação do processo oxidativo e fotoquímico em regime contínuo, utilizando os reatores fechado e aberto espelhado, respectivamente.

Figura 16 - Desenho esquemático da unidade de fluxo contínuo



Fonte: Autor, 2019

Figura 17 - Vista da operação em fluxo contínuo



Fonte: Autor, 2019.

Nos experimentos realizados no reator fechado foi utilizado o pH do caldo *in natura*, enquanto que para os experimentos realizados no reator espelhado, o pH do caldo foi ajustado de aproximadamente 5,2 (no caldo *in natura*) para pH neutro (aproximadamente 7), de forma a evitar a inversão da sacarose, fundamental ao processo de produção de açúcar e álcool. Para o ajuste de pH foi utilizada uma solução de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) a 20 g/L.

Para operação do processo oxidativo e fotoquímico em regime contínuo, utilizando cada um dos reatores, o caldo de cana permaneceu em circuito fechado, circulando entre o reator e o sistema de aquecimento de forma a manter a temperatura na faixa de 98 a 100°C. A incidência da radiação ultravioleta (UV), obtida de uma lâmpada posicionada na parte superior da caixa de proteção, ocorreu durante a passagem do caldo no reator, posicionado dentro da caixa, logo abaixo da fonte UV. A depender da programação experimental foi utilizado o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) visando catalisar o processo.

Os experimentos foram realizados em quatro corridas de acordo com os marcadores (1) a (4) descritas na pág. 51 utilizando os reatores fechado e o reator aberto espelhado respectivamente.

Cada corrida experimental teve duração média de 90 minutos, com amostragem a cada 15 minutos. Para cada amostra foi medido o pH, o Brix, a turbidez, e a cor, a partir da leitura da absorbância.

O volume total de caldo no sistema, com recirculação contínua entre o reator e o sistema de aquecimento do caldo foi de 800 mL e 1200 mL, nos experimentos utilizando o reator fechado e o reator aberto espelhado, respectivamente.

Após estabelecida a vazão de equilíbrio do nível de caldo em cada reator fechado e aberto espelhado, foi medido a vazão da amostra nos mesmos, a velocidade de escoamento e o tempo de exposição da amostra nos reatores respectivamente, conforme as equações 3, 4 e 5:

$$Qa = ve . Ae \quad (3)$$

$$Ae = Lce . Hl \quad (4)$$

$$ve = \frac{Xr}{trr} \quad (5)$$

sendo:

Qa , a vazão de amostra passando no reator, em $L.h^{-1}$

ve , a velocidade de escoamento da amostra no reator, em $cm.s^{-1}$

Ae , a área de escoamento no canal do reator, em mm^2

Xr , a distância percorrida pela amostra no reator, mm

trr , tempo gasto para percorrer a distância " Xr " no reator, em min.

Lce , largura do canal de escoamento no reator, mm

Hl , altura da lâmina de líquido no canal de escoamento no reator, mm

(TELLES, 2018). A tabela 7 apresenta os dados técnicos e operacionais dos reatores de vidro fechado e aberto espelhado.

Tabela 7 - Dados técnicos reatores de vidro fechado e aberto espelhado

Dados Tecnicos E Operacionais	Reator fechado	Reator Aberto Espelhado
Vazão da amostra, q ($L.h^{-1}$)	11,34	27,36
Altura de Líquido, Hl (mm)	18,0	30,0
Área escoamento, Ae (mm^2)	590,4	912,0
Velocidade escoamento, ve ($cm.s^{-1}$)	0,533	0,833
Largura Canal escoamento, Lce (mm)	32,8	30,4

Fonte: Autor, 2019

De acordo com o período 90 min. de corrida dos experimentos em cada reator, temos que o TDH (tempo de detenção hidráulica) ficou em torno de 76,2 min. e 80 min., respectivamente para os reatores fechado não-espelhado e aberto espelhado, interligados por um sistema fechado com recirculação.

4.2. Processo eletroquímico – Sistema em batelada

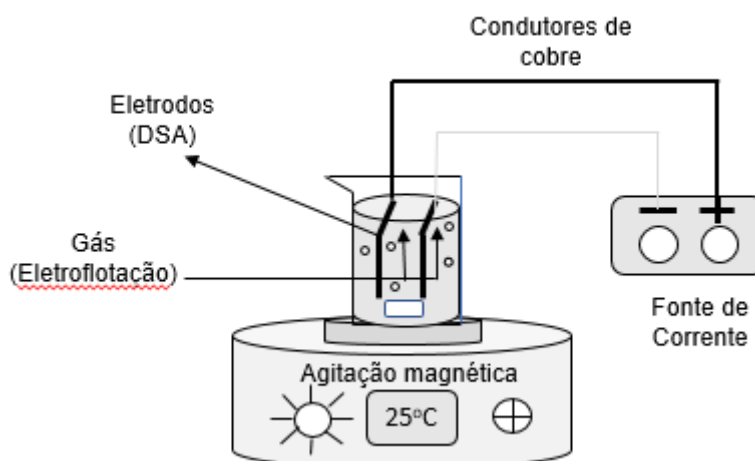
Visando a redução da cor no caldo de cana-de-açúcar, foram também realizados experimentos, em batelada, em célula eletrolítica, visando eletrodegradação associada a eletroflotação. Para este fim, foi utilizada uma fonte portátil para aplicação de uma carga elétrica nos eletrodos imersos na amostra, com densidade de corrente de 10, 20 e 30 mA/cm². Nessa etapa, o único reagente utilizado foi uma solução de Ca (OH)₂ para correção do pH do caldo bruto *in natura*. Não foi realizado aquecimento do caldo, visto que a eletrólise promove o aquecimento da solução e, quanto maior a intensidade de corrente, maior o aquecimento do caldo.

Foram utilizados os seguintes materiais:

- Três eletrodos DSA[®] de área 7 x 6 cm, equivalente a área total de 126 cm², com base metálica de titânio, revestido com óxidos de rutênio e óxido de titânio, Ti/(Ru_{0,3}Ti_{0,7})O₂, dispostos a uma distância de 4 mm;
- Fonte de tensão portátil DC de 32 Volts e 5 Amperes, da marca Instrutherm, modelo FA3005; e,
- Cabos elétricos padronizados de 25 cm, com garras, para conexão entre a fonte e os eletrodos.

A Figura 18 apresenta uma vista da unidade experimental de eletrólise.

Figura 18 - Ilustração representativa do sistema eletroquímico – Sistema em batelada



Fonte: Autor, 2020.

Para os experimentos com densidades de corrente de 10 mA/cm²; 20 mA/cm² e 30 mA/cm², foram utilizados os volumes de 500 ml de amostra de caldo de cana-de-açúcar. O experimento com densidade de corrente de 10 mA/cm² foi realizado com e sem ajuste inicial do pH do caldo da cana de açúcar RB 92-579.

Cada reação teve duração de 90 minutos, com amostragem a cada 15 minutos. Para cada amostra foi medido o pH, a turbidez e o Brix. Através da absorbância foi calculada a cor em unidades ICUMSA (UI).

O custo da energia elétrica consumida no processo eletrolítico foi calculado em função da densidade de corrente elétrica aplicada no experimento, segundo a metodologia proposta por Kobya et al. (2006), conforme Equação 2 da página-48.

$$C_{energia} = \frac{(U \times I \times t)}{V} \quad (2)$$

sendo:

$C_{energia}$, o consumo de energia elétrica, em Wh/m³

U , a tensão elétrica aplicada ao sistema, em Volts

I , a corrente elétrica aplicada, em A

V , o volume do caldo tratado, em m³

t , o tempo de aplicação da corrente, horas.

Análises realizadas

A seguir, serão descritas as metodologias das análises realizadas neste trabalho.

- Determinação do pH

A medida do pH foi realizada utilizando papel indicador de pH (0 - 14), ou ainda, em pHmetro digital, modelo B-474 da Micronal, com eletrodo de vidro combinado e sonda de temperatura, que permite a leitura e correção automática do pH em relação a temperatura. O equipamento calibrado com tampões de pH 7,0 e 4,0.

- Determinação de sólidos solúveis totais (°Brix)

A determinação do teor de sólidos solúveis, °Brix, é um parâmetro importante na determinação da qualidade da cana, sendo também utilizado no cálculo da cor e da turbidez ICUMSA. A determinação do teor de sólidos solúveis foi realizada em refratômetro digital *Portable Refractometer*, marca ATC, modelo SD 032SG. Inicialmente, o equipamento foi calibrado com água destilada, sendo a leitura ajustada ao valor zero na escala Brix.

- Determinação da cor

A cor do açúcar é um dos marcadores de qualidade mais importantes para os produtores e refinadores de açúcar, sendo um parâmetro para definir seu valor final de mercado, de acordo com a *International Commission for Uniform Methods of Sugar* (ICUMSA).

A medida de cor ICUMSA (UI) é a expressão do índice de absorvância, de uma solução de açúcar multiplicada por 1000. Foi realizada a leitura da absorvância, do caldo filtrado, em espectrofotômetro utilizando o equipamento MultiSpec 1501 da Shimadzu, com cubeta de vidro de 1 cm, no comprimento de onda de 420 nm, que é o comprimento de onda em que as substâncias cromóforas presentes no caldo de cana-de-açúcar oferecem menor absorção de luz. O ajuste de pH foi realizado para evitar a inversão da sacarose, para um valor neutro entre 6,8 a 7,2; utilizando uma solução de hidróxido de cálcio (1M).

O cálculo da cor ICUMSA foi obtido de acordo com a Equação (6).

$$Cor\ ICUMSA = \frac{(A \times B)}{C} \times 1000 \quad (6)$$

Sendo:

A, a absorvância da solução filtrada;

B, o °Brix da solução filtrada após o ajuste do pH;

C, o comprimento interno da cubeta (cm).

- **Determinação da turbidez**

A turbidez pode ser entendida como a medida do espalhamento de luz produzido pela presença de partículas em suspensão ou coloidais. Nestes experimentos, a turbidez foi determinada em unidade NTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez), utilizando um turbidímetro portátil, da marca Orbeco-Hellige, model 966. Instrumentos que utilizam a unidade NTU medem a luz dispersa da amostra em um ângulo de 90 graus em relação à luz incidente.

- **Cálculo da Percentagem de Remoção da cor e da turbidez no caldo**

As Equações 7 e 8 apresentam o cálculo do percentual de redução da cor e da turbidez do caldo, respectivamente, levando-se em consideração os valores iniciais do caldo tratado.

$$\% \text{ de redução de cor} = \frac{(\text{cor inicial do caldo} - \text{cor da amostra do caldo})}{\text{cor inicial}} \times 100 \quad (7)$$

$$\% \text{ de redução Turbidez} = \frac{(\text{Turbidez inicial do caldo} - \text{Turbidez da amostra do caldo})}{\text{Turbidez inicial}} \times 100$$

(8)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo será apresentado os resultados referentes aos diferentes experimentos realizados, conforme os itens 4.1 e 4.2 da página-50.

5.1. Processos oxidativos e fotoquímicos

- Sistema em batelada

Nos testes em bateladas, todos os experimentos foram realizados a 100 °C, com um volume de caldo de 250 ml, e sem recirculação da amostra. A Tabela 8 apresenta os resultados das análises, iniciais e finais, de pH, Brix, Turbidez e Cor ICUMSA para todas as corridas representadas pelos marcadores (1) a (4) e definidos na página-52. Para todos os experimentos, o tempo zero foi considerado após o ajuste de pH, seguido do aquecimento e adição do oxidante (quando previsto).

Tabela 8 - Resultados analíticos iniciais e finais para pH, BRIX, Turbidez e Cor ICUMSA - Processo Oxidativo e Fotoquímico - Sistema em batelada

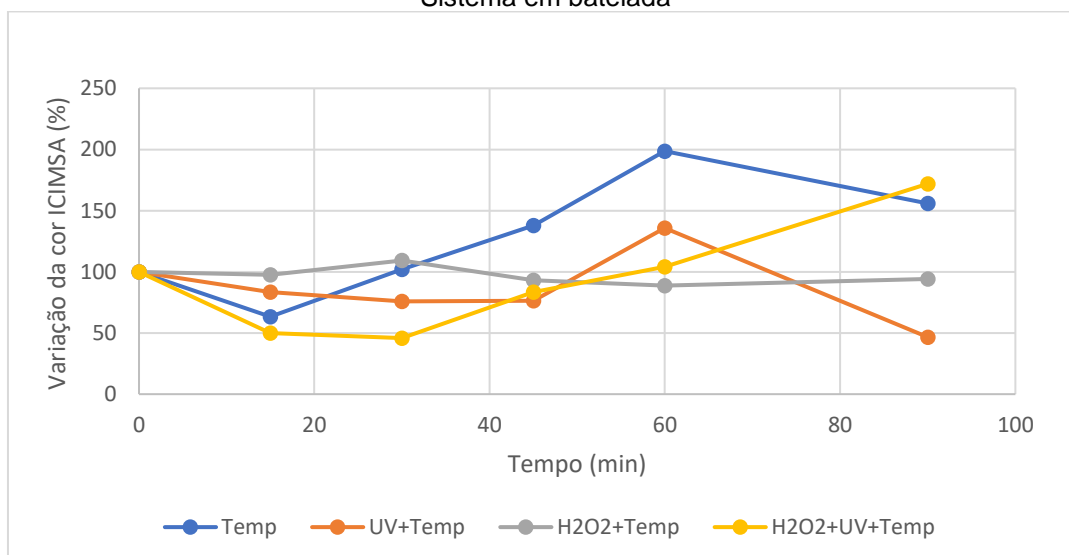
Corridas	(1)				(2)				(3)				(4)			
Testes	pH	Brix	Turbidez	Cor Icumsa	pH	Brix	Turbidez	Cor Icumsa	pH	Brix	Turbidez	Cor Icumsa	pH	Brix	Turbidez	Cor Icumsa
Inicial	7,0	16,8	1792	2680	7,0	14,2	1687	2185	7,0	19,2	1209	7116	7,0	15,8	1732	3272
Final	7,0	>32	1283	4175	6,0	21,8	1016	1019	6,0	19,8	1572	6698	5,0	19,0	1917	5626

Fonte: Autor (2020).

Considerando os valores de pH e BRIX apresentados na tabela 8, pode-se observar que a adição do peróxido de hidrogênio promoveu a redução imediata do pH, ou seja, acidificação do caldo, não havendo variação significativa ao longo dos 90 minutos restantes do experimento. Com relação ao BRIX (teor de sólidos solúveis total), em todos os casos, houve uma elevação ao longo do experimento. Em nenhum experimento houve redução do teor de sólidos solúveis totais (Brix), portanto, a princípio, os valores de sacarose no caldo foram conservados.

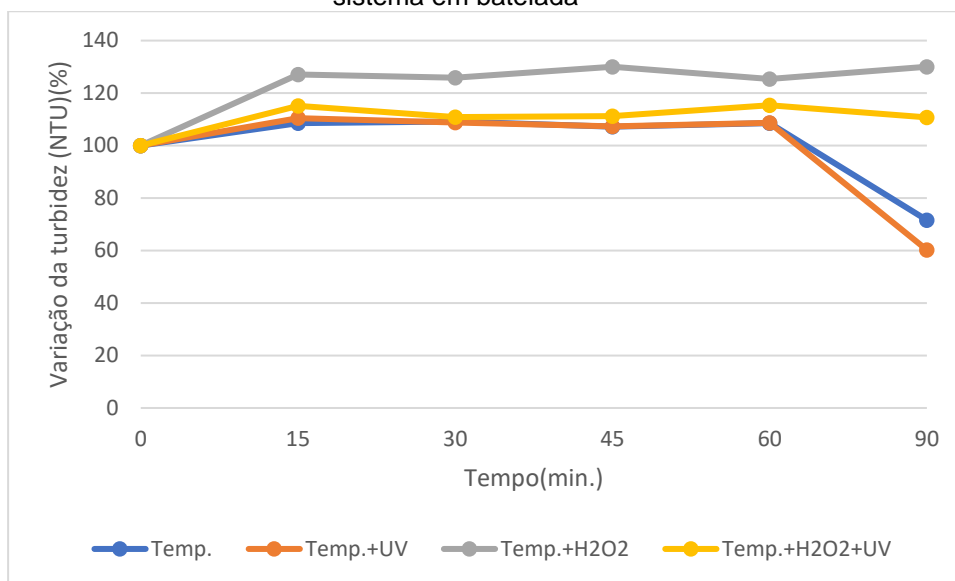
As Figuras 19 e 20 apresentam, os gráficos da variação da cor e da turbidez, respectivamente, para o processo oxidativo e fotoquímico sistema em batelada.

Figura 19 - Variação percentual da cor ICUMSA (UI) no processo oxidativo e fotoquímico - Sistema em batelada



Fonte: Autor, 2019.

Figura 20 - Variação percentual de turbidez (NTU) no processo oxidativo e fotoquímico – sistema em batelada



Fonte: Autor, 2019

Na figura 19 e nas demais figuras representativas da cor ICUMSA (UI), o valor 100% no eixo vertical representa a cor do caldo *in natura*. Assim, qualquer valor acima ou abaixo representa, respectivamente, o escurecimento ou clareamento do caldo ao longo do experimento. No caso das figuras representativas da turbidez, o valor 100% no eixo vertical, representa a turbidez do caldo *in natura* e qualquer valor acima ou abaixo, representa elevação da mesma ou redução da mesma no caldo.

Na Figura 19, o experimento (4) da tabela 8 a uma temperatura de 100 °C, utilizando H₂O₂ e associada à radiação ultravioleta, foi o que apresentou melhor resultado de redução de cor. Neste experimento (4) obteve-se uma redução da ordem de 54,2% da cor ICUMSA, em um tempo de aproximadamente 30 minutos de exposição. Após este período, o caldo apresentou elevação da cor. Durante o experimento, o aquecimento foi mantido, proporcionando uma maior evaporação da água do caldo, e conseqüentemente, elevação dos teores de sólidos solúveis. Além disso, pode ter ocorrido a intensificação das reações que promovem o aumento da coloração do caldo.

Dantas et al.,(2020), aplicando a fotólise do peróxido de hidrogênio obteve redução de cor ICUMSA de 55% após 60 min. de reatividade. Rodrigues et al., (2017) utilizando tratamento convencional aplicado na indústria de cana de açúcar: aquecimento, caleação e fosfatação obteve redução de cor ICUMSA de 21%.

(FONSECA, 2017), trabalhando com ozônio, obteve redução de 80% da cor do caldo, em um período de 120 minutos. Assim, podemos dizer que o resultado de redução de cor ICUMSA de 54,2% para um tempo de reação de 30 min., no experimento (4) da tabela 8 [Temp./UV/H₂O₂], torna-se bastante apreciável visando sua aplicação industrial.

Além da cor, um dos principais propósitos do tratamento de purificação do caldo é remover turbidez. De acordo com (HAMERSKI, 2009), a redução da turbidez, está diretamente ligada a elevação do pH após tratamento com solução de Ca(OH)₂. A turbidez presente no caldo em proporções elevadas, significa a presença de materiais insolúveis em concentrações elevadas no meio, além dos solúveis que ultrapassem o seu limite de solubilidade. Para esses materiais, a sua precipitação é favorecida pela manutenção do pH em uma faixa alcalina e maior que 7,0. Na figura 20 os tratamentos com “temperatura” e “temperatura/UV”, apresentaram redução de turbidez a partir de 60 min. de reação, influenciado pela temperatura reinante e maior concentração nos teores de sólidos solúveis e pH mais estáveis entre 6,0 e 7,0 (HAMERSKI, 2009).

Testes da corrida (4) (H₂O₂/UV/Temp.) com amostra Filtrada em papel de 80g.cm⁻² e tratada com processo oxidativo e fotoquímico – sistema em batelada

Esse teste proporcionou a observação dos resultados com a antecipação da etapa de filtração do caldo com relação ao decantador. Normalmente, a mesma acontece após o decantador. Vale ressaltar que antes do decantador o caldo proveniente das moendas passa pelo processo de peneiramento para remoção de finos do bagaço(bagacilho) (CRUZ, 2017).

Dos dados obtidos analiticamente para pH, BRIX, turbidez e cor em unidades ICUMSA (UI), estamos disponibilizando na tabela 9, os valores de pH e BRIX respectivamente, para seus valores iniciais e final.

Tabela 9 - Dados analíticos do teste corrida (4): (H₂O₂/UV/Temp./Filtração com papel 80 g/cm²) processo oxidativo e fotoquímico - sistema em batelada

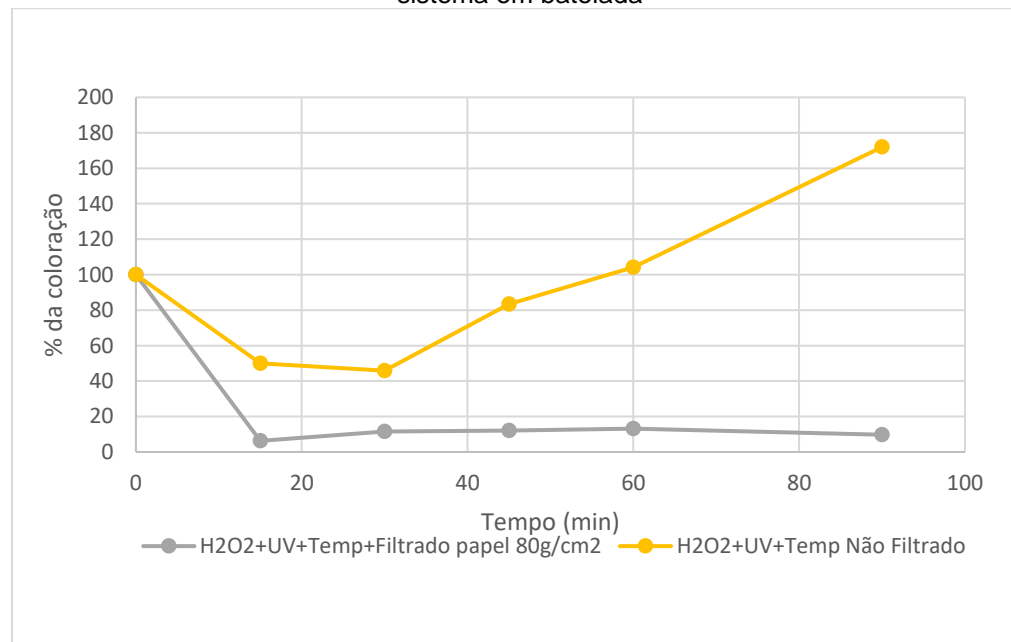
Análises	Filtração/H ₂ O ₂ /UV/Temp.
pH inicial	6,0
pH final	5,0
BRIX inicial	22,2
BRIX final	23,6

Fonte: Autor, 2019

De acordo com a tabela 9, os teores de sacarose foram mantidos em função dos resultados apresentados pelos teores de sólidos solúveis totais (BRIX). A dosagem de peróxido de hidrogênio proporciona queda no valor do pH do meio.

Um comparativo dos valores da cor em unidades ICUMSA (UI) do teste corrida (4) da tabela 8 versus teste corrida (4) com amostra filtrada em papel 80 gcm⁻², são apresentados na Figura-21.

Figura 21 - Comparativo de valores da cor ICUMSA (UI) do teste corrida (4) da tabela 8 versus teste corrida (4) com amostra filtrada em papel 80 gcm⁻², processo oxidativo e fotoquímico – sistema em batelada



Fonte: Autor, 2020

Os resultados apresentados na figura 21, com a amostra filtrada, comparados aos resultados com a amostra não-filtrada para o mesmo tratamento aplicado, proporcionou resultados extremamente satisfatórios, praticamente em qualquer

tempo de reatividade. O melhor resultado entre os melhores, foi ao tempo de reação de 15 min., com a obtenção de redução de cor ICUMSA (UI) de 94%.

Os resultados de redução de cor ICUMSA(UI) obtidos com a amostra filtrada em papel de 80 gcm⁻², ficou em média com 89,5%.

5.2. Processos oxidativos e fotoquímicos

- **Em regime contínuo utilizando reator de vidro fechado não-espelhado**

Nos experimentos realizados foi utilizado o pH do caldo *in natura*, aproximadamente 5,2. A Tabela 10 apresenta os resultados de pH, BRIX, Turbidez e Cor ICUMSA obtidos para os experimentos em regime contínuo, utilizando o reator de vidro fechado não-espelhado para todas as corridas representadas pelos marcadores (1) a (4) e definidos na página-52.

Tabela 10 - Resultados inicial e final de pH, BRIX, Turbidez e Cor ICUMSA - Processo oxidativo e fotoquímico - regime contínuo reator fechado não-espelhado

Corridas	(1)				(2)				(3)				(4)			
Testes	pH	Brix	Turbidez	Cor Icumsa	pH	Brix	Turbidez	Cor Icumsa	pH	Brix	Turbidez	Cor Icumsa	pH	Brix	Turbidez	Cor Icumsa
Inicial	5,18	23,1	743	2296	5,07	23,0	889	3224	5,8	23,6	916	7116	4,84	23,0	920	3918
Final	5,17	25,2	782	6022	4,95	23,8	844	2556	4,87	24,2	1125	6698	4,63	23,8	937	1458

Fonte: Autor (2019)

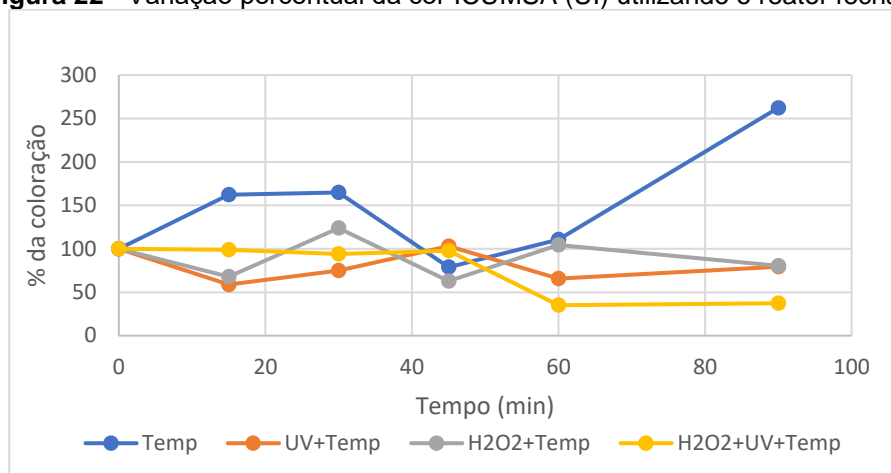
A partir da Tabela 10, pode-se observar que houve uma pequena variação do pH e, não houve redução do BRIX, o que indicaria uma redução do teor de sacarose. Portanto, os resultados foram muito positivos do ponto de vista industrial.

O tempo de residência da amostra em recirculação no circuito do reator fechado não-espelhado, foi calculado de acordo com as características do reator, conforme apresentado na figura 14 da página-53 e na tabela 7 da página-56. Nessa tabela, tem-se a vazão de equilíbrio do nível de líquido no reator, sendo utilizado 800 mL de amostra de caldo em recirculação.

A utilização de 02 reatores com diferentes características técnicas foi proporcionada pelos resultados obtidos com o reator fechado não-espelhado (com tampo de vidro aglutinando sujeira em suspensão nas paredes) que apresentou dificuldades para incidência de luz na amostra durante o experimento. O tempo de residência do reator fechado não-espelhado, foi calculado considerando um circuito fechado de recirculação, com o conhecimento do volume de líquido circulante no mesmo, além do volume de líquido nas mangueiras de interligação e vaso de aquecimento, além do tempo de reação total de 90 min (TELLES, 2018).

Assim, obtemos um período total de passagem da amostra no reator fechado não-espelhado TDH (Tempo de Detenção Hidráulica) de 76,2 min. De acordo com Nunes e Finzer (2019) o TDH do caldo em um decantador, dependendo do tipo de equipamento empregado, situa-se entre 15 minutos a 4 horas.

A Figura 22 apresenta a variação percentual da cor utilizando o reator fechado não-espelhado. Nesta e nas demais figuras, na variação da cor ICUMSA, o valor 100% no eixo vertical representa a cor do caldo *in natura*. Assim, qualquer valor acima ou abaixo representa, respectivamente, o escurecimento ou clareamento do caldo ao longo do experimento, em relação a cor inicial do caldo.

Figura 22 - Variação percentual da cor ICUMSA (UI) utilizando o reator fechado

Fonte: Autor, 2019

Utilizando o reator fechado não-espelhado, o melhor desempenho, redução de até 65% de cor ICUMSA, foi o tratamento do caldo a temperatura de 100 °C, obtido com a configuração (4): adição de 0,75 molL⁻¹ de H₂O₂ e exposição de 60 minutos a 85 W de radiação ultravioleta. A ação da fotólise da luz ultravioleta no peróxido de hidrogênio (H₂O₂) propicia a quebra a ligação O-O (oxigênio-oxigênio), gerando os radicais HO•, que degradam as substâncias orgânicas responsáveis pela cor do caldo (HERNANDEZ, ZAPPI, *et al.*, 2002).

Através da tecnologia de carbonatação do caldo de cana-de-açúcar, para diversas condições de amostra, pH, tempo de reatividade e temperatura, obteve-se remoção de cor ICUMSA de 88%, 91% e 93% (HAMERSKI, 2009). Estudos utilizando a tecnologia de radiação do caldo por feixes de elétrons acelerados, apresentaram redução de 49% de cor ICUMSA (LIMA, 2012). Isso significa que, o resultado obtido com o teste da configuração (4) no reator fechado não-espelhado é bastante significativo e promissor, visando a substituição da tecnologia a base de sulfito.

5.3. Processos oxidativos e fotoquímicos

- **Em regime contínuo utilizando reator de vidro aberto espelhado**

Nos experimentos realizados no reator aberto espelhado, o pH do caldo foi ajustado de aproximadamente 5,2 (caldo *in natura*) para pH neutro (aproximadamente 7), de forma a evitar a inversão da sacarose, fundamental ao processo de produção de açúcar e álcool. Para o ajuste de pH foi utilizada uma solução de hidróxido de cálcio (Ca (OH)₂) a 20 gL⁻¹.

O tempo de residência da amostra em recirculação no circuito do reator aberto espelhado, foi calculado de acordo com as características do reator, conforme apresentado na figura 15 na página-53 e na tabela 7 da página-56. Nessa tabela, tem-se a vazão de equilíbrio do nível de líquido nesse reator, sendo utilizado 1200 ml de amostra de caldo em recirculação.

As condições experimentais aplicadas utilizando o reator aberto espelhado, para as configurações (1) a (4), correspondem às mesmas condições experimentais para o reator fechado, apresentadas no item anterior. A Tabela 11 apresenta os resultados de pH, Brix, Turbidez e Cor ICUMSA obtidos para estes experimentos. Pode-se observar que no Experimento (4) o Brix inicial foi bem inferior aos demais. Isto se deveu ao fato que, devido à entressafra, foi coletada uma amostra da cana RB-92579, colhida no CECA, em período inferior de maturação, com relação às amostras da mesma espécie utilizadas nas anteriores.

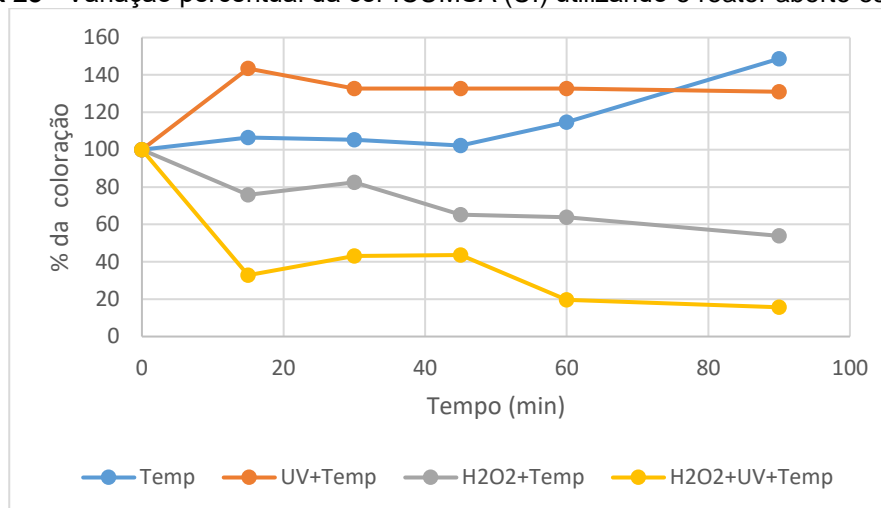
Tabela 11 - Resultados inicial e final de pH, BRUX, Turbidez e Cor ICUMSA - Processo oxidativo e fotoquímico - regime contínuo reator aberto espelhado

Corridas	(1)				(2)				(3)				(4)			
Testes	pH	Brix	Turbidez	Cor Icumsa	pH	Brix	Turbidez	Cor Icumsa	pH	Brix	Turbidez	Cor Icumsa	pH	Brix	Turbidez	Cor Icumsa
Inicial	7,0	22,6	885	7318	7,0	21,8	924	5007	7,0	17,6	1143	5533	7,0	11,0	676	3497
Final	7,0	24,4	762	10880	6,0	22,2	851	6562	7,0	18,8	1145	2981	6,0	12,0	313	548

Fonte: Autor, 2019.

A Figura 23 apresenta a variação percentual da cor utilizando o reator aberto espelhado.

Figura 23 - Variação percentual da cor ICUMSA (UI) utilizando o reator aberto espelhado



Fonte: Autor, 2019

Utilizando o reator aberto espelhado, o melhor desempenho, redução de aproximadamente 85% em relação ao valor inicial de cor ICUMSA, foi o tratamento do caldo a temperatura de 100°C, obtido com a configuração (4): adição de 0,75 molL⁻¹ de H₂O₂ e exposição de 90 minutos a 85W de radiação ultravioleta.

Em termos industriais, o tempo de reação é um grande aliado na redução de custos operacionais. Portanto, ainda na configuração (4), o tempo de 60 minutos, também apresentou um excelente resultado, taxa de redução de cor de 80%. Tal resultado, deverá ser considerado por apresentar um custo operacional inferior e uma diferença na cor do caldo de apenas 5%.

O tempo de residência para esse reator foi de 80 min.de TDH (tempo de detenção hidráulica) da amostra no sistema em fluxo contínuo, calculado de acordo com a vazão média da bomba peristáltica utilizada no experimento em Lh⁻¹ e o volume de caldo tratado em litros (L), para a manutenção do nível constante no reator UV espelhado, conforme já apresentado na página-57. Lembrando que, dependendo do tipo de equipamento utilizado, o tempo de residência em um decantador industrial se apresenta entre 15 minutos a 4 horas (NUNES e FINZER, 2019).

A presença do espelho reflete a luz UV no meio, aumentando o seu contato com a solução e, conseqüentemente, a formação dos radicais HO•, responsáveis pela oxidação/mineralização das substâncias colorantes do caldo (HERNANDEZ, ZAPPI, *et al.*, 2002).

O experimento da configuração (3) utilizando apenas a dosagem de $0,75 \text{ molL}^{-1}$ de H_2O_2 , mantendo-se a temperatura em torno de 100°C , sem radiação ultravioleta, também apresentou resultado interessante, redução de quase 50% da cor, apenas com adição do oxidante. Levando-se em conta o aparato a ser montado para radiação ultravioleta e o custo operacional, esta configuração merece ser avaliada, a depender de cada unidade industrial, caso venha surgir oportunidade de implantação.

Estudos realizados por (DIONISI e CALABRESE, 2008) com clarificação do caldo de cana-de-açúcar com microgel de silicato, obtiveram redução de 41,5% de cor ICUMSA por aproximadamente 30 minutos de reatividade. Trabalhando com tecnologia de sulfito (tratamento convencional), (SASKA, ZOSSI e LIU, 2010) observaram uma redução de cor ICUMSA de 47% na cor do caldo de cana-de-açúcar. Considerando a redução da cor ICUMSA de 85% com o reator de vidro espelhado, com 90 minutos de reatividade, a sua aplicação industrial deve levar em conta os custos operacionais envolvidos e comparados aos demais processos.

Um comparativo entre todos os experimentos realizados aponta que os testes realizados aplicando processo oxidativo e fotoquímico em batelada (realizados em béquer de 600 mL) e os experimentos de fluxo contínuo no reator fechado não-espelhado, apresentaram melhores resultados. Houve uma redução de 54,2% e 65%, respectivamente, em tempos de reação de 30 minutos nos experimentos em batelada, e 60 minutos para o reator fechado não-espelhado. Como esperado, no regime em batelada, foi necessário um menor tempo de exposição à luz ultravioleta, com redução de 50% no tempo de reatividade para obtenção 54% de redução da cor ICUMSA.

A Figura 24 apresenta uma vista do caldo in natura a 100°C e após tratamento, em reator espelhado, com peróxido de hidrogênio e 90 minutos de exposição à luz ultravioleta, redução de 85% da cor.

Figura 24 - Vista do caldo in natura e tratado, com redução de 85% da cor



Fonte: Autor, 2019

5.4. Processo eletroquímico – Sistema em batelada

Visando a redução da cor no caldo de cana-de-açúcar, foram também realizados experimentos, em batelada, em célula eletrolítica, visando eletrodegradação associada à eletroflotação.

Nestes experimentos foram aplicados os mesmos intervalos de tempo utilizados nos experimentos de processo oxidativo e fotoquímico, tais como: sistema em batelada e regime contínuo com os reatores fechado não-espelhado e aberto espelhado, ou seja, 90 minutos, com leitura a cada 15 minutos. Nesta etapa, foi realizado ajuste de pH de 5,0 para 7,0 e não houve aquecimento prévio do caldo, uma vez que a eletrólise promove o aquecimento do meio, em função da densidade de corrente. A temperatura do caldo durante os testes, variaram entre 55 a 65 °C.

A Tabela 12 apresenta os resultados de pH, BRIX, Turbidez e Cor ICUMSA inicial e final, dos experimentos utilizando eletrodos DSA®, aplicado ao caldo de cana da variedade RB-92 579, referentes aos seguintes experimentos:

- (1) Com densidades de corrente (Dj) de 10 mA/cm², sem correção de pH;
- (2) Com densidades de corrente (Dj) de 10 mA/cm², com correção de pH;
- (3) Com densidades de corrente (Dj) de 20 mA/cm², com correção de pH; e,
- (4) Com densidades de corrente (Dj) de 30 mA/cm², com correção de pH.

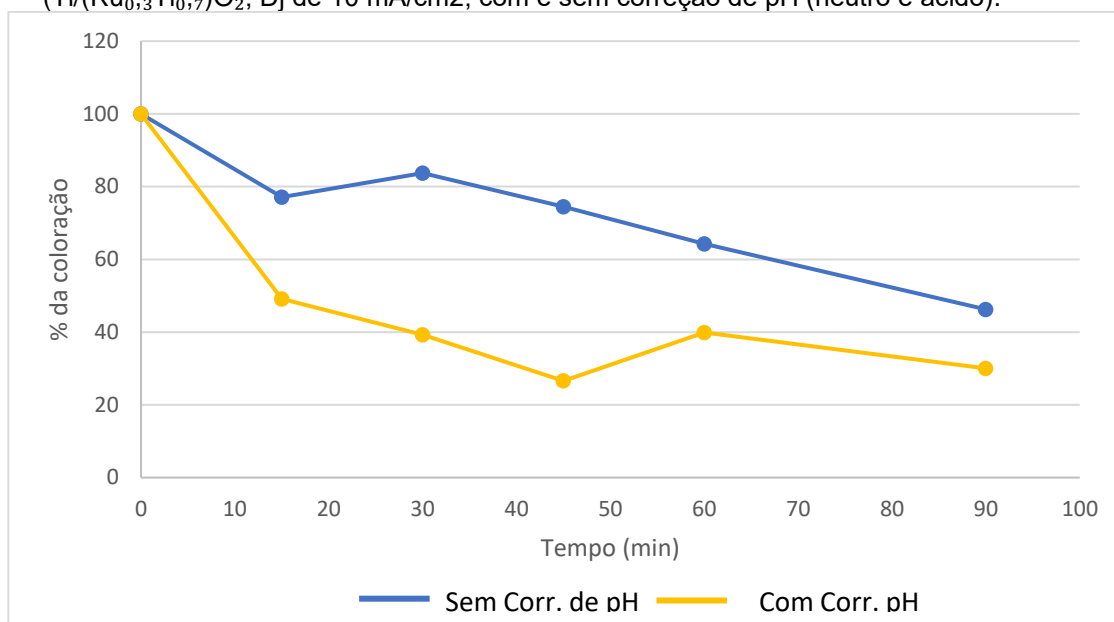
Tabela 12 - Resultados inicial e final de pH, BRIX, Turbidez e Cor ICUMSA
- Processo eletroquímico - regime em batelada

Densidade de Corrente (<i>Dj</i>)				
Análises	Sem ajuste de pH		Com ajuste de pH	
	10 mA/cm ²		10 mA/cm ²	20 mA/cm ² 30 mA/cm ²
pH inicial	5		7	7,3 7,1
pH final	4,5		6,5	5 5,8
Brix Inicial	22,6		22,6	22,2 22,2
Brix final	22,6		22,6	22,6 22,2
Turbidez Inicial	1.435		1.358	1.048 1.120
Turbidez final	1.630		272	113 291
Cor Inicial	5.243,7		3.979	7.511,24 4.195,2
Cor final	2.425,5		1.196	748,80 706,8
Tensão (V)	6,0		6,3	8,4 11,6
Corrente (A)	0,84		0,84	1,68 2,52
Consumo de				
Energia (kwh)	0,00756		0,00397	0,0212 0,0292
Redução Máxima				
Cor (%)	53,7		73,4	90 83
Tempo Máximo				
p/ redução cor (min.)	90		45	90 60

Fonte: Autor, 2020.

A Figura-25 apresenta a variação da cor do caldo de cana, variedade RB-92579, com e sem correção inicial do pH do caldo, utilizando processo eletrolítico com ânodo DSA (Ti/(Ru_{0,3}Ti_{0,7})O₂, e densidades de corrente (*Dj*) 10 A/cm².

Figura 25 - Variação de cor do caldo de cana variedade RB-92579 por eletrólise DSA ($\text{Ti}/(\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7})\text{O}_2$, Dj de 10 mA/cm², com e sem correção de pH (neutro e ácido).



Fonte: Autor (2020)

Os resultados de redução de cor ICUMSA (UI) com correção de pH para 7 (neutro), apresentaram uma cinética de reação mais rápida, com 73,4% de redução de cor de caldo, obtido em 45 minutos. De acordo com estudos realizados por (DELGADO-VARGAS, JIMENEZ-APARÍCIO e PAREDES-LOPEZ, 2000), certos pigmentos apresentam maiores intensidade de cor, em pH ácido (pH do caldo bruto 4,5 a 5,5), confirmando o comportamento do caldo da amostra sem correção do pH.

A amostra filtrada apresenta redução máxima de cor, frente a não-filtrada em função da elevação do pH que auxilia na formação dos flocos e insolubilização das substâncias solúveis presentes no caldo, que lhe conferem cor e turbidez.

Além disso, houve um consumo de energia elétrica 50% menor (0,00397 kWh), que o necessário para o processo com o caldo in natura, sem correção de pH. Para o pH inicial do caldo de 5 (pH ácido) foi necessário um tempo de 90 minutos para redução de 53,7% da cor ICUMSA, correspondendo a um consumo de 0,00756 kWh, tendo-se a possibilidade desse resultado ter sido influenciado pelas espécies causadoras de cor em pH ácido.

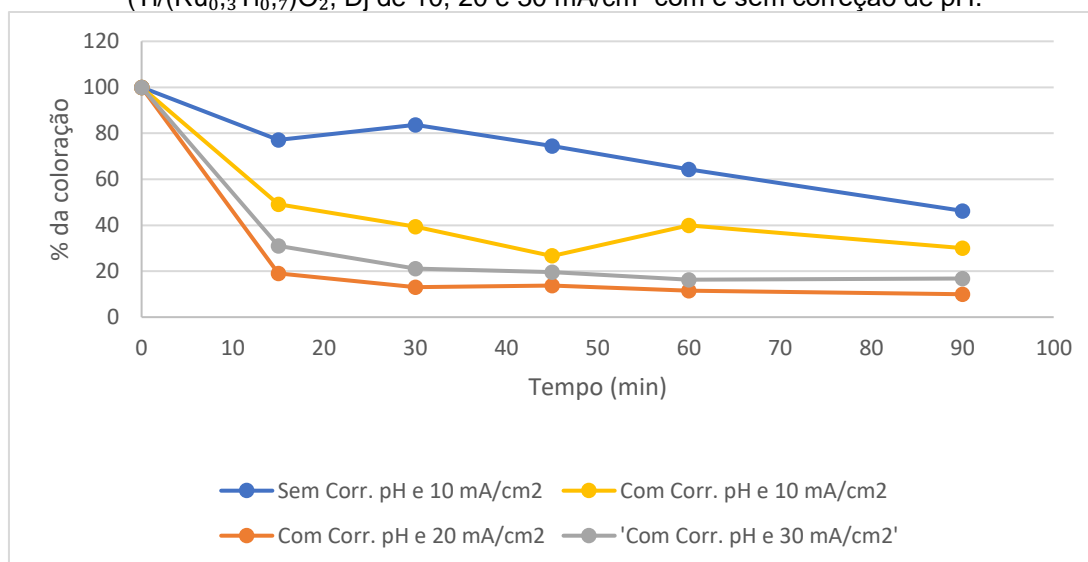
Conforme os resultados apresentados na Tabela 12, utilizando a densidade de corrente de 20 mA/cm² obteve-se uma redução de cor ICUMSA (UI) de 90%, em

90 minutos. Para esse período, o consumo de energia foi de 0,0212 kWh. O aumento da densidade de corrente, aumenta a eficiência na remoção de cor do caldo, mas proporciona uma elevação no consumo de energia elétrica. Neste caso, houve um aumento de 534% com relação ao consumo de energia utilizando a densidade de corrente de 10 mA/cm².

Finalmente, utilizando uma densidade de corrente de 30 mA/cm² obteve-se uma redução de cor ICUMSA de 83,7%, em um período de 60 minutos, correspondendo a um consumo de energia em torno de 0,0292 kWh. Este consumo, só se comparado equivale a um aumento de 37,73% quando comparado ao processo com densidade de corrente de 20 mA/cm², Tabela 12.

A Figura 26 apresenta um comparativo do comportamento da cor ICUMSA, frente às diferentes condições experimentais de eletrólise do caldo da cana RB-92579 com ânodos dimensionalmente estáveis de Ti/(Ru_{0,3}Ti_{0,7})O₂, densidade de corrente 10, 20 e 30 mA/cm², com e sem ajuste inicial de pH.

Figura 26 - Variação de cor do caldo de cana-de-açúcar RB-92579 por eletrólise com DSA (Ti/(Ru_{0,3}Ti_{0,7})O₂, Dj de 10, 20 e 30 mA/cm² com e sem correção de pH.



Fonte: Autor (2020)

Em todos os experimentos, tanto o pH quanto o teor de sólidos solúveis totais (Brix) apresentaram pouca ou nenhuma variação, indicando que o teor de sacarose não apresentou variação significativa, o que é desejável para a aplicação industrial. O pH sofreu maior alteração, devido à elevação de temperatura, decorrente da eletrólise e função da densidade da corrente, devido ao maior fluxo de

elétrons no meio. Partindo da temperatura inicial de aproximadamente 25°C, a maior temperatura durante os experimentos com eletrólise foi de 65°C, quando da aplicação das densidades de corrente de 10, 20 e 30 mA/cm².

Ogando, Aguiar e Viotto, (2019) utilizando eletrocoagulação no tratamento do caldo de cana-de-açúcar com eletrodos de alumínio a 65 V, obteve 70% de redução de cor ICUMSA após 40 minutos de reatividade. Utilizando uma coluna de leito fixo de carvão ativado pelo processo de adsorção, Araújo (2017) obteve 98% de remoção de cor ICUMSA do caldo de cana-de-açúcar.

O Processo Oxidativo Avançado (POA) por eletrodegradação, sem a utilização do peróxido de hidrogênio e da radiação UV, torna-se mais limpo, por não necessitar de muitos químicos para o tratamento do caldo. Por outro lado, o consumo de energia para a aplicação de tensões mais elevadas, podem aumentar o rendimento das reações, mas os custos operacionais com energia elétrica devem ser observados. O uso da biomassa (bagaço de cana) na geração de vapor das caldeiras apresenta-se como uma alternativa viável para a implantação deste processo.

Os experimentos realizados, mostraram que a operação do sistema de eletrodegradação com densidade de corrente de 20 mA/cm² apresentou uma maior eficiência na remoção da cor do caldo de cana-de-açúcar (90%), em um tempo de 90 minutos. Porém, deve-se considerar esta mesma densidade de corrente em um tempo inferior, por exemplo, 60 minutos, quando se obteve uma redução de aproximadamente 87% da cor, a um custo de energia aproximadamente 30% inferior.

6. CONCLUSÃO

O tratamento do caldo por processo em batelada e em reator fechado não-espelhado com regime contínuo sem correção do pH, aplicando a configuração de teste (4), proporcionaram considerável redução de cor ICUMSA.

O tratamento por eletrodegradação e eletroflotação apresentaram desempenho diretamente proporcional a voltagem aplicada (densidade de corrente-Dj), ressaltando-se as peculiaridades observadas na redução máxima de cor entre as densidades de corrente de 20 mA/cm² e 30 mA/cm², que se comportaram praticamente iguais para uma cinética de 60 minutos.

O resultado obtido com o experimento aplicado por processo contínuo com reator aberto espelhado, para o mesmo tratamento aplicado no processo em batelada e processo regime contínuo em reator fechado para a configuração (4) página-52, deve ser levado em conta, observando-se os custos operacionais para sua implantação, frente aos tratamentos anteriores.

Conforme o que foi apresentado, os estudos realizados proporcionaram a identificação de alternativas que podem ser aplicadas industrialmente, em substituição ao processo de sulfitação na etapa de clarificação do caldo de cana-de-açúcar.

Para isso, cada processo deve passar por uma avaliação técnica e econômica, visando identificar os mais elevados valores de redução de cor ICUMSA, frente aos mais baixos custos operacionais envolvidos.

Outros processos que não contribuam com a elevação dos teores das substâncias cromóforas presentes no caldo de cana-de-açúcar, devem ser avaliados, visando alternativas de estudos futuros na busca por uma melhor qualidade do açúcar produzido.

7 REFERÊNCIAS

- AARÃO, M. B. D. O. **Desenvolvimento de um sistema eletroquímico para tratamento do corante**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI. Ouro Branco - MG, p. 112. 2016.
- ABASTECIMENTO, C.-C. N. D. Companhia Nacional de Abastecimento. **CONAB - Cia. Nacional de Abastecimento**, 23 Abril 2019. ISSN 2318-7921. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar>>. Acesso em: 19 Agosto 2019.
- ABBAS, S. R. et al. Phenolic Profile, Antioxidant Potential and DNA Damage Protecting Activity of Sugarcane (*Saccharum Officinarum*). **pubmed.ncbi.nlm.nih.gov**, 2014. ISSN 10.1016/j.foodchem.2013.09.113. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24206679/>>. Acesso em: 22 Agosto 2019.
- ALVES, S. A.; FERREIRA, T. C. R.; LANZA, M. R. V. Oxidação eletroquímica do herbicida tebutiuron utilizando eletrodo do tipo DSA. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 10, Julho 2012. ISSN 10.1590/50100-40422012001000017.
- AMBRÓSIO, C. L. B.; CAMPOS, F. D. A. C. E. S.; FARO, Z. P. D. Carotenóides como alternativa contra. **scielo.br**, 2006. Disponível em: <<https://www.scielo.br/pdf/rn/v19n2/a10v19n2.pdf>>. Acesso em: 16 Dezembro 2019.
- ARAÚJO, K. et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **scielo.br**, 2016. ISSN 1980-993X. Disponível em: <<https://www.scielo.br/pdf/ambiagua/v11n2/1980-993X-ambiagua-11-02-00387.pdf>>. Acesso em: 30 Abril 2019.
- ARTES-SEAD/UFSCAR, E. D. **livresaber.sead.br. SeaD-UFSCaR**, 2011. Disponível em: <<http://livresaber.sead.ufscar.br/handle/123456789/535>>. Acesso em: 29 Outubro 2019.
- BARBOSA, J. H. P. et al. A DETERMINAÇÃO DOS PRODUTOS AVANÇADOS DE GLICAÇÃO (AGES) E DE LIPOXIDAÇÃO (ALES) EM. **scielo.br**, 2016. ISSN 105935/0100-4042.20160048. Disponível em:

<<https://www.scielo.br/pdf/qn/v39n5/0100-4042-qn-39-05-0608.pdf>>. Acesso em: 10 Outubro 2019.

BRIGIDO, C. R. D. S. **ELETRO-OXIDAÇÃO DE EFLUENTE CONTENDO NITROGÊNIO**. Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ. Rio de Janeiro - RJ, p. 48. 2017.

CARVALHO, L. A. D.; ANDRADE, R. D.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, Julho 2006. ISSN 101590/50100-40422006000400029.

CASTRO, S. B. D.; ANDRADE, S. A. C. **Tecnologia do Açúcar**. 1a. ed. Recife: Universitária UFPE, 2007.

CHEN, C. P.; CHOU, C. C. **Sugar Cane Handbook: A Manual for cane sugar manufacturer and chemists**. New York: J. Willey & Sons, 1993. Disponível em: <[https://www.scirp.org/\(S\(351jmbntvnsjt1aadkposzje\)\)/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1377415](https://www.scirp.org/(S(351jmbntvnsjt1aadkposzje))/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1377415)>. Acesso em: 16 Agosto 2020.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, Hong Kong, v. 38, n. 1, p. 11 - 41, July 2004. ISSN <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.006>.

COMBATT, M. M. P. M. et al. VALIDATION OF THE ELECTROCOAGULATION PROCESS AND EVALUATION OF THE ELECTRO-DISSOLUTION OF ELECTRODES IN THE TREATMENT OF POULTRY SLAUGHTERHOUSE WASTEWATER. **scielo.br**, 2017. ISSN 1678-7064. Disponível em: <https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422017000400447>. Acesso em: 17 Setembro 2019.

COMNINELLIS, C. ELECTROCATALYSIS IN THE ELECTROCHEMICAL CONVERSION/COMBUSTION OF ORGANIC POLLUTANTS. **Electrochimica Acta**, CH-1015 Lausanne - Switzerland, v. 39, n. 11/12, p. 1857-1862, 1994. Disponível em: <https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/51294935/0013-4686_2894_2985175-120170110-18433-xj7wi1.pdf?1484115949=&response-content-disposition=inline%3B+filename%3DElectrocatalysis_in_the_electrochemical.p

df&Expires=1601356060&Signature=ZCO-Zh1xl9y~x0aTs1E54AU>. Acesso em: 15 Agosto 2020.

CONAB, C. N. D. A. Companhia Nacional de Abastecimento. **Companhia Nacional de Abastecimento CONAB**, 2018. ISSN 2318-7921. Disponível em: <file:///C:/Users/Jorge%20Luiz/Downloads/BoletimZCanaZ4ZLevantamentoZ18-19%20(1).pdf>. Acesso em: 30 Outubro 2019.

COSTA, C. T. S. et al. CRESCIMENTO E PRODUTIVIDADE DE QUATRO VARIEDADES DE CANA-DE-AÇÚCAR NO 4o. CICLO DE CULTIVO. **Revista Caatinga**, Mossoró-RN, v. 24, n. 3, p. 56-63, Juho-Setembro 2011. ISSN 0100-316X. Acesso em: 16 ago. 2020.

DANTAS, R. F. et al. Optimization of UV/H₂O₂ and ozone wastewater treatment by the experimental design methodology. **Journal Environmental technology**, London, v. 40, n. 12, p. 1910 - 1922, Fevereiro 2019. ISSN 10.1080/09593330.2018.1432698.

DELGADO-VARGAS, F.; JIMENEZ-APARÍCIO, A. R.; PAREDES-LOPEZ, O. Natural Pigments: Carotenoids, Anthocyanins, and Betalains — Characteristics, Biosynthesis, Processing, and Stability. **researchgate.net**, 2000. ISSN 10.1080/10408690091189257. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/12467082_Natural_Pigments_Carotenoids_Anthocyanins_and_Betalains_-_Characteristics_Biosynthesis_Processing_and_Stability>. Acesso em: 29 Setembro 2019.

DEZOTTI, M. C. **Análise da utilização de métodos não-destrutivos como alternativa para redução dos custos sociais gerados pela instalação, manutenção e substituição de infra-estruturas urbanas subterrâneas**. Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo - USP. São Carlos - SP, p. 197. 2008.

DIONISI, F. A. R.; CALABRESE, J. **Sugar cane juice clarification process** **Date:** 03/04/2008. 4,954,220 and 4,927,498, 03 Abril 2008.

DOJAS, F.; BATISTA, V. L.; MARQUES, M. O. A Qualidade da cana-de-açúcar como matéria prima para a produção de açúcar. **researchgate.net**, 2007. ISSN

10.3738/1982.2278.123. Disponível em:
 <https://www.researchgate.net/publication/45183095_A_QUALIDADE_DA_CANA-DE-ACUCAR_COMO_MATERIA-PRIMA_PARA_A_PRODUCAO_DE_ACUCAR>. Acesso em: 14 Julho 2019.

EPA, A. E. P. **Handbook on Advanced Nonphotochemical Oxidation Processes**. Cincinnati: EPA, 2001. 29 p. Disponível em:
 <<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/30004HSM.txt?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=2000%20Thru%202005&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&UseQField=&IntQFieldOp=0&ExtQField>>. Acesso em: 30 Junho 2019.

EPA, E. P. A. **U.S. EPA (1998) Principles of Environmental Impact Assessment Review: Appendix A: Environmental Impact Assessment Checklist**. [S.l.]: [s.n.], 1998. Disponível em: <<https://elaw.org/content/us-epa-1998-principles-environmental-impact-assessment-review-appendix-environmental-impact->>. Acesso em: 15 ago. 2019.

EPA, U. S. E. P. A.-. **Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual**. Southern California: NSCEP, 1999. 328 p.

FAJARDO, A. S. et al. Phenolic Wastewaters treatment by electrocoagulation process using Zn anode. **Chemical Engineering Journal**, Coimbra - Portugal, 275, 09 Janeiro 2015. 331-341. Acesso em: 12 Dezembro 2019.

FAO. **Global Market Analysis**. [S.l.]. 2008. (<http://www.fao.org/docrep/018/al999e/al999e.pdf>).

FAPESP, F. D. A. A. P. Plástico renovável : Etanol e bactérias são as matérias-primas utilizadas por empresas para fabricar produtos substitutos dos derivados de petróleo. **Revista Pesquisa Fapesp**, n. 142, p. 67 - 71, Dez 2007. Disponível em: <<https://revistapesquisa.fapesp.br/plastico-renovavel/>>. Acesso em: 20 set. 24.

FAVERO, D. M. CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR PELO PROCESSO DE. **acervodigital.ufpr.br**, 2011. Disponível em: <<https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/26912/DISSERTACAO%20>

DIEGO%20MATOS%20FAVERO.pdf?sequence=1>. Acesso em: 06 Dezembro 2019.

FLORES, R. G. Aplicação de Processos Oxidativos Avançados Homogêneos e heterogêneos na degradação de efluentes de curtume. **ufsm.br**, 2008. Disponível em:

<<https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/7701/RUBIAGOMESFLORES.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 06 Março 2019.

FONSECA, C. R. **Ozonização: uma alternativa para clarificação do caldo de cana-de-açúcar**. Universidade de São Paulo - USP. São Paulo-SP, p. 160. 2017.

FREITAS, A. A. **REATIVIDADE QUÍMICA E FOTOQUÍMICA DE ANTOCIANINAS EM SISTEMAS ORGANIZADOS**. Universidade de São Paulo- USP. São Paulo-SP, p. 208. 2005.

GARCIA-SEGURA, S. et al. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. **unesp.br**, 2017. ISSN <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.047>. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/170002>>. Acesso em: 22 outubro 2019.

GUIMARÃES, B. et al. **AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV) NO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DE CALDOS DE CANA-DE-AÇÚCAR**. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. São Paulo, p. 04. 2018. (DOI: 10.5151/cobeq2018-PT.0722).

HAMERSKI, F. **Estudo de Variáveis no Processo de Carbonatação do caldo de cana-de-açúcar**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, p. 142p. 2009.

HERNANDEZ, R. A. et al. Comparing the performance of various advanced oxidation process for treatment of acetone contaminated water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, n. 1, p. 33 - 50, Maio 2002. ISSN 0304-3894.

HUGOT, E. **Manual de Engenharia Açucareira**. 1. ed. São Paulo: Mestre Jou, v. 1, 1977.

HUGOT, E. **HandBook of Cane Sugar Engineering**. Third Edition. ed. Paris: ELSEVIER, v. I, 1986.

INC., I. <https://www.intlfcstone.com/pt-BR/Commodities/Acucar--Etanol/>. **www.intlfcstone.com**, 11 dez. 2018. Disponível em: <<https://www.intlfcstone.com/pt-BR/Commodities/Acucar--Etanol/>>.

JUNIOR, F. R. **CARACTERIZAÇÃO DE VARIEDADES DE CANA-SOCA SOB**. Universidade de Brasília - Faculdade de Agronomia e medicina Veterinária-FAV. Brasília, p. 108. 2015.

KOBYA, M. et al. Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. **sciencedirect.com**, 2006. ISSN <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.006>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916406001378>>. Acesso em: 17 Dez 2019.

KOBYA, M. et al. Arsenic removal from groundwater of Sivas-Şarkışla Plain, Turkey by electrocoagulation process: Comparing with iron plate and ball electrodes. **sciencedirect.com**, 2015. ISSN doi.org/10.1016/j.jece.2015.04.014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343715000949>>. Acesso em: 15 Dez 2019.

LEONHARDT, M. Estudo de Agentes inibidores da Reação de Maillard no Leite Condensado. **Univates**, 2015. Disponível em: <<https://www.univates.br/bdu/bitstream/10737/941/1/2015MaissonLeonhardt.pdf>>. Acesso em: 16 Agosto 2019.

LIMA, R. B. Processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar aplicando elétrons acelerados. **teses.usp.br**, 2012. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-16012013-143923/publico/2012LimaProcesso.pdf>>. Acesso em: 08 Março 2019.

LIMA, R. B. Processo de Clarificação do caldo de cana-de-açúcar aplicando elétrons acelerados. **teses.usp.br**, São Paulo, p. 61, 2012. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-16012013-143923/publico/2012LimaProcesso.pdf>>. Acesso em: 08 Março 2019.

LIMA, R. B. et al. Sucrose and color profiles in sugarcane (*Saccharum sp.*) juice analyzed by UFLC-ELSD and Synapt High-Definition Mass Spectrometry during radiation treatment. **Journal Radiation Physics and Chemistry**, 121, Abril 2016. 99-121. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0969806X1530150X>>. Acesso em: 22 Julho 2019.

MACHADO, C. F. C. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE Ti/SnO₂:Sb(5%),Gd(2%)**. UNIT-Universidade Tiradentes. Aracaju, p. 104. 2015. (CDU: 544.354.5).

MALPASS, G. R. P. et al. Photo-assisted electrochemical oxidation of atrazine on a commercial Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ DSA electrode. **Journal Environmental Science and Technology**, 41, n. 20, 1 Outubro 2007. 7120-7125. Acesso em: 21 Dezembro 2019.

MANDRO, L. et al. Redução de cor ICUMSA em soluções concentradas de açúcar bruto por processo oxidativo com peróxido de hidrogênio. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas-SP, 20, 03 Abril 2017. 8. Disponível em: <https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1981-67232017000100424&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 23 Março 2019.

MARÇO, P. H.; POPPI, R. J.; SCARMINIO, I. S. Procedimentos analíticos para identificação de antocianinas presentes em extratos naturais. **scielo.br**, 2008. Disponível em: <https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000500051&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em: 22 Setembro 2019.

MARCONDES, J. **TRATAMENTO DE EFLUENTES**. Fema-Fundação Educacional do Município de Assis-Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis - Campos José Santilli Sobrinho". Assis - SP, p. 49. 2012.

MATTOS, I. L. et al. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **scielo.br**, 2003. ISSN 1678-7064. Disponível em: <https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000300015>. Acesso em: 22 Julho 2019.

MOLLAH, Y. A. et al. Treatment of Orange II Azo-Dye by Electrocoagulation (EC) Technique in a Continuous Flow Cell Using Sacrificial Iron Electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, 18 Junho 2004. 165-171.

MORES, R. et al. Reduction of soluble organic carbon and removal of total phosphorus and metals from swine wastewater by electrocoagulation, São Paulo, 27 Dez 2017. ISSN ISBN 0104-6632 On-line version ISSN 1678-4383. Disponível em: <https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322018000401231#e6>. Acesso em: 15 Dez 2019.

MORILLA, C. H. G.; ALVES, L. R. A.; AGUIAR, C. L. Economic and Financial Feasibility Analysis of Sugarcane juice clarification: A Case Study of Sulfur Dioxide Replaced by Hydrogen Peroxide. **Sugar Journal**, New Orleans, v. 78, p. 22 - 25, Novembro 2015.

MORILLA, C. H. G.; ALVES, L. R. A.; AGUIAR, C. L. PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DE CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR POR SULFITAÇÃO: BARREIRAS COMERCIAIS E IMPACTOS ECONÔMICOS. **semantic Scholar**, 2016. Disponível em: <<https://www.semanticscholar.org/paper/PROCESSO-DE-CLARIFICAÇÃO-DE-CALDO-DE-CANA-DE-AÇÚCAR-Morilla-Alves/6e9e0f1ea3afb3d8b5c654167ae701fe68c0a18b>>. Acesso em: 03 Outubro 2019.

NASCIMENTO, I. L. et al. **X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica**. ELETROFLOCULAÇÃO EM EFLUENTES OLEOSOS UTILIZANDO ELETRODOS DE ALUMÍNIO. Vassouras - RS: [s.n.]. 2014. p. 44-49.

NETO, S. D. A. et al. Tratamento de resíduos de corante por eletrofloculação: Um experimento para cursos de graduação em química. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 8, Março 2011. ISSN 0100-4042.

NOVACANA. novacana. **novacana.com**, 2013. Disponível em: <https://www.novacana.com/usinas_brasil#>. Acesso em: 22:15 Setembro 2019.

NOVACANA. Tudo sobre etanol, cana, açúcar e cogeração. **novacana.com**, 2013. Disponível em: <<https://www.novacana.com/usina/como-e-feito-processamento-cana-de-acucar>>. Acesso em: 14 Março 2019.

NOVACANA. Produção de Cana de Açúcar no Brasil e no Mundo. **novacana.com**, 20 Outubro 2019. Disponível em: <<http://www.novacana.com>>. Acesso em: 17 abr. 2019.

NUNES, T. S.; FINZER, J. R. D. DESEMPENHO DE PROCESSAMENTO INDUSTRIAL DE CANA-DE-AÇÚCAR. **repositorio.uniube.br**, 2018. Disponível em: <<https://repositorio.uniube.br/handle/123456789/930>>. Acesso em: 28 Agosto 2019.

NUNES, T. S.; FINZER, J. R. D. DESEMPENHO DE PROCESSAMENTO INDUSTRIAL DE CANA-DE-AÇÚCAR, 2019.

OGANDO, F. I. B.; AGUIAR, C. L. D.; VIOTTO, J. V. N. Removal of phenolic, turbidity and color in sugarcane juice by electrocoagulation as a sulfur-free process. **Food Research International**, Sevilla, 16 Janeiro 2019. 9.

OLIVEIRA, A. G. D. Remoção do Agrotóxico Organofosforado Clorpirifós usando processo Oxidativo Avançado. **ufc.br**, 2011. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/631/1/2011_dis_agoliveira.pdf>. Acesso em: 14 Março 2019.

OLIVEIRA, G. R. **Conciliação entre modelos de mecanismos avançados de oxidação eletroquímica**. Universidade federal do Rio Grande do Norte. Natal, p. 66. 2012. (RN/UF/BCZM CDU 544.6).

PANDEY, V. C.; BAUDDH, K. **Phytomanagement of polluted Sites: Market opportunities in sustainable phytoremediation**. Amsterdam-Netherlands: Elsevier Inc., v. I, 2019.

PANIZZA, M.; BOCCA, C.; CERISOLA, G. ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF WASTEWATER CONTAINING POLYAROMATIC ORGANIC POLLUTANTS. **WaterResearch**, 34, 15 Junho 2000. 2601 a 2605. Disponível em: <https://www.mendeley.com/catalogue/04d8a7bd-4908-37ad-b510-ae76dd0ceed6/?utm_source=desktop&utm_medium=1.19.4&utm_campaign=o>

pen_catalog&userDocumentId=%7Be48a3f2f-8b1d-49b6-846a-f1cfe66a28b1%7D>. Acesso em: 23 set. 2019.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. **Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry, Critical Reviews in Environmental Science and Technology. Journal Critical Reviews in Environmental Science and Tecnology**, London - England, 2006. 1 - 84.

RAJESHWAR , K.; IBANEZ, J. **Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Sensors and Abatement**. 1a. ed. Nova Scotia: Academic Press, 1997.

RAMALHO, A. M. Z. **Estudo de Reatores Eletroquímicos para Remoção de Cu²⁺, Zn²⁺, Fenol e BTEX em Água Produzida**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte- centro de Ciências e Tecnologia - Centro de Ciências Exatas e da Terra - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Natal - RN, p. 86. 2008.

REIN, P. **Cane Sugar Engineering**. Berlin: Verlas Dr. Albert Bartens KG, v. 1, 2007.

RIBEIRO, C. A. F.; BLUMER, S. A. G.; HORII, J. **FUNDAMENTOS DE TECNOLOGIA SUCROALCOOLEIRA-TECNOLOGIA DO AÇÚCAR**. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO-Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Piracicaba-SP, p. 68. 1999.

RIDESA BRASIL. RIDESA BRASIL RB Cana-de-Açúcar. **Catalogo de Variedades RB**, 2010. Disponível em: <<https://www.ridesa.com.br/variedades>>. Acesso em: 20 Setembro 2019.

SARTORI, A. D. S.; MAGRI, N. T. C.; AGUIAR, C. L. Clarificação de caldo de cana-de-açúcar por peróxido de hidrogênio:efeito da presença de dextrana. **Brazilian Journal of Food technology**, Campinas-SP, 9 Dezembro 2015. 299-306.

SARTORI, J. A. D. S. Cinética química do decaimento de cor ICUMSA de caldo de cana-de-açúcar por reação de oxidação com peróxido de hidrogênio em reatores de fase homogênea. **teses.usp.b**, 2014. Disponível em:

<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11141/tde-19032014-163240/publico/Juliana_Aparecida_de_Souza_Sartori_versao_revisada.pdf>.

Acesso em: 11 Setembro 2019.

SARTORI, J. A. D. S. **Qualidade Fisico-Quimica da cana-de-açúcar e microbiológica do caldo sobre o processo de ozonização do caldo na redução sustentável da cor ICUMSA e Impurezas vegetais**. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" - USP. São Paulo-SP, p. 126. 2017.

SARTORI, J. A. D. S.; MAGRI, N. T. C.; AGUIAR, C. L. Clarificação de caldo de cana-de-açúcar por peróxido de hidrogênio. **Brazilian Journal of Food technology**, Campinas, 09 Dezembro 2015. 299 - 306.

SARTORI, J. et al. USO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NUM PROCESSO SUSTENTÁVEL DE CLARIFICAÇÃO DE CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR E SEU EFEITO SOBRE OS CONTEÚDOS DE SACAROSE. **abq.org.br**, 2014. ISSN 978-85-85905-10-1. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2014/trabalhos/9/5362-18686.html>>. Acesso em: 15 Março 2019.

SASKA, M.; ZOSSI, S.; LIU, H. Removal of colour in sugar cane juice clarification by defecation, sulfitation and carbonation. **International Sugar Journal**, 2010. 8.

SERV., M.-M. D. I. E. C. E. E. E. Globo Rural. **Globo Rural**, 18 Agosto 2019. Disponível em: <<https://revistagloborural.globo.com/Noticias/Agricultura/Cana/noticia/2019/01/globo-rural-volume-exportado-de-acucar-em-2018-cai-226.html>>. Acesso em: 18 Agosto 2019.

SHIBAO, J.; BASTOS, D. H. M. Maillard reaction products in foods: implications for human health. **Revista de Nutrição**, Campinas-SP, v. 24, n. 6, p. 895-904, Novembro-dezembro 2011. Disponível em: <<https://www.scielo.br/pdf/rn/v24n6/09v24n6.pdf>>. Acesso em: 23 set. 2019.

SHIEH, D. T.; HWANG, B.. Morphology and electrochemical activity of Ru□Ti□Sn ternary-oxide electrodes in 1 M NaCl solution. **sciencedirect.com**, 15 Out 1993. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013468693801048#!>>.

Acesso em: 16 Dez 2019.

SILTON, R. N. C. **Processo de Clarificação do Caldo de cana-de-açúcar por Ozonização**. PI-0505003-0 A, 07 Agosto 2007.

SILVA, B. W. D. S. **Estudo da clarificação do caldo de cana-de-açúcar através da sedimentação lamelada**. Dissertação (em Engenharia Química) UFAL. Maceió, p. 42. 2013.

SILVA, P. T. D. S. E. **Estudos dos Processos Oxidativos Avançados para tratamento dos solos contaminados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. Universidade Federal de Pernambuco-UFPE. Recife, p. 199. 2007.

SIMÕES NETO, D. E. et al. Lançamento de novas variedades RB de cana-de-açúcar. **https://www.bdpa.cnptia.embrapa.br**, 27 Dezembro 2005. Disponível em:

<[https://www.bdpa.cnptia.embrapa.br/consulta/busca?b=ad&id=156687&biblioteca=vazio&busca=autoria:"SIMOES%20NETO,%20D.%20E."&qFacets=autoria:"SIMOES%20NETO,%20D.%20E."&sort=&paginacao=t&paginaAtual=1](https://www.bdpa.cnptia.embrapa.br/consulta/busca?b=ad&id=156687&biblioteca=vazio&busca=autoria:)>.

Acesso em: 22 Julho 2019.

SOUZA, et al. Tratamento de efluentes de lavanderia hospitalar: UV/H₂O₂. **scielo.br**, 2018. ISSN DOI:10.1590/S1413-41522019092923. Disponível em: <<https://www.scielo.br/pdf/esa/v24n3/1809-4457-esa-s1413-41522019092923.pdf>>. Acesso em: 22 Junho 2019.

STREIT, M. et al. As Clorofilas. **Scielo**, 2005. ISSN 0103-8478. Disponível em: <<https://www.scielo.br/pdf/cr/v35n3/a43v35n3.pdf>>. Acesso em: 18 agosto 2019.

STUPIELO, J. P. A cana de açúcar como matéria prima. In: PARANHOS, S. B. **Cana de açúcar cultivo e utilização**. Campinas: Fundação Cargil, v. 2, 1987. p. 761-804.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. Caderno Temático, Campinas, Agosto 2004. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>>. Acesso em: 16 Dezembro 2019.

TELLES, D. D. **Ciclo ambiental da água: da chuva à gestão**. 1. ed. São Paulo: Blucher, v. I, 2018. 502 p. ISBN 978-85-212-0695-8 (ebook). Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=4JKuDwAAQBAJ&pg=PA71&lpg=PA71&dq>>. Acesso em: 14 Dez 2019.

TIWARI, A.; LI, L.; YANG, Q. **Advanced Coatings Materials**. Beverly: Scrivener Publishing, v. 1, 2019.

TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA®. **sciencedirect.com**, Maio 2000. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468600003388?via%3Dihub#!>>. Acesso em: 14 Dez 2019.

VALENTE, G. D. F. S.; MENDONÇA, R. C. S.; PEREIRA, J. A. M. Eficiência da eletrocoagulação no tratamento de efluente de uma indústria de laticínios usando eletrodos de alumínio. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 45, n. 9, p. 1713 - 1719, Setembro 2015. ISSN 10.1590/0103-8478cr20141172.

VASCONCELLOS, J. F. S. D.; FONSECA, V. D. Avaliação de custos de sistema de remediação utilizando peróxido. **Águas Subterrâneas**, Rio de Janeiro, v. 31, n. 4, p. 365-372, 17 Outubro 2017. ISSN 2179-9784. Disponível em: <<https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/28951>>. Acesso em: 13 Março 2019.

VASCONCELOS, R. R. A. D. **DETERIORAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA DE TRÊS VARIEDADES DE CANA-DE-AÇÚCAR AO LONGO DO TEMPO NO MUNICÍPIO DE TAQUARANA**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - Curso de Agronomia. Rio Largo - AL, p. 26. 2010.

VOLP, A. C. P.; RENHE, I. R. T.; STRINGUETA, . Carotenoids: natural pigments as bioactive compounds. **braspen.com.br**, 2011. Disponível em: <<http://www.braspen.com.br/home/wp-content/uploads/2016/12/10-Carotenóides-Pigmentos-Naturais-como-Compostos-Bioativos.pdf>>. Acesso em: 19 Dezembro 2019.