

# SISTEMAS OXIDATIVOS $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ COMO PROCESSO SUSTENTÁVEL DE CLARIFICAÇÃO DO CALDO-DE-CANA-DE-AÇÚCAR EM PROCESSO SULFUR-FREE

N. T. CORRÊA<sup>1</sup>, J. L. MANDRO<sup>1</sup>, J. A. S. SARTORI<sup>1</sup>, N. L. L. BRAGA<sup>1</sup>, F. I. B. OGANDO<sup>1</sup>,  
L. R. CUNHA<sup>1</sup> e C. L. AGUIAR<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – ESALQ/USP, Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição  
E-mail para contato: [claguiar@usp.br](mailto:claguiar@usp.br)

**RESUMO** – Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido discutidos como solução aos processos de clarificação do caldo de cana-de-açúcar, dentre eles a reação Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) que gera os radicais OH com elevado potencial de oxirredução. O uso de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi estudado, sob diferentes faixas de pH, doses de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{FeCl}_3$ , e o uso aditivo de EDTA (20g), analisando a redução de cor ICUMSA, teores de fenólicos totais, de sacarose e açúcares redutores. Com o ensaio que obteve a melhor resposta para redução da cor ICUMSA, realizou-se uma cinética nas mesmas condições. Como resultado, houve redução da cor ICUMSA para altas doses de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e faixas de pH de 3 a 7, sendo o  $\text{FeCl}_3$  pouco significativo. Os teores de açúcares redutores e redutores totais tiveram alterações não significativas para o processo e os de fenólicos totais pouco variaram. Conclui-se que a reação Fenton é um substituto viável da clarificação.

## 1. INTRODUÇÃO

O objetivo fundamental da clarificação, uma das etapas mais importantes nas usinas açucareiras, visto que a cor é fator determinante para a qualidade e o preço de comercialização do açúcar, é a remoção de impurezas presente no caldo, que podem ser solúveis, insolúveis, colóides e em suspensão, de modo a preservar a sacarose, evitando sua inversão em glicose e frutose. (Aoki, 1987; Copersucar, 1987; Souza, 1988).

A sulfitação é o principal método de clarificação do caldo pelas usinas brasileiras. Isto se deve ao baixo custo do insumo enxofre, que é queimado nos fornos para obtenção do dióxido de enxofre. Há, porém, vários inconvenientes no processo, tais quais: irregularidades no processo, dificuldades operacionais, problemas de estocagem do enxofre, perda de sacarose por inversão, solubilização não perfeita do  $\text{SO}_2$  gasoso no caldo, liberação de resíduos tóxicos prejudiciais ao meio ambiente e causadores de chuva ácida, corrosão em metais nas instalações industriais e os efeitos negativos na saúde do consumidor do enxofre remanescente no açúcar (Chou *et al.*, 2006).

A reação de Fenton foi descrita por Henry J. H. Fenton, em 1894. Nela, geram-se radicais OH que com elevado potencial de oxirredução, atacam indistintamente todas as espécies presentes no meio reacional (Halliwell *et al.*, 2003). Quando é utilizado  $\text{Fe}^{3+}$  ao invés de  $\text{Fe}^{2+}$  junto ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  em excesso (reação tipo Fenton), outros radicais de menor potencial de oxidação como hidroperoxila ( $\text{HO}_2\bullet$ ) e ânion superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) também são formados (Hammel *et al.*, 2002; Liu *et al.*, 2005). A proporção na qual estes radicais são produzidos é determinada pelo pH, pois a protonação do ânion superóxido ocorre em meio ácido, cujo equilíbrio apresenta pKa 4,88 (Bielski *et al.*, 1985).

Logo, o objetivo foi estudar a viabilização do uso de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  como método alternativo à sulfitação de modo a avaliar o uso de  $\text{Fe}^{3+}$  catalisando a formação de  $\text{OH}^\bullet$  a partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na clarificação do caldo de cana-de-açúcar sob diferentes condições reacionais de pH e com dosagens aplicadas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{FeCl}_3$  diferentes, analisando seus efeitos na redução de cor ICUMSA, teores de sacarose (MM: 342,0 g/mol), açúcares redutores (AR - glicose e frutose; MM: 180 g/mol) formados na potencial decomposição/inversão da sacarose, açúcares redutores totais (ART) e fenólicos totais.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Em um primeiro momento foram realizados 16 ensaios, mais uma análise do caldo bruto (sem adição de reagentes e/ou tratamento), com 400 mL de caldo de cana-de-açúcar em tratamentos diferentes de acordo com um planejamento fatorial  $2^7$  onde diferentes quantidades de  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  eram dosadas em distintas faixas de pH. O pH das amostras era corrigido com HCl (0,1 M) e NaOH (0,1 M). Além de tais reagentes, ainda eram utilizados 20 g de EDTA (Etilenodiamina tetra-acético) que atuou como um agente quelante, o qual forma um complexo muito estável com metais como  $\text{Fe}^{3+}$ . As amostras ficavam em reação por 2 h, a uma rotação de 100 rpm. Ao término, eram coletadas 50 mL de amostras e adicionava-se 10 mL de catalase (0,1 g/L) a fim de interromper a reação do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Após a análise dos resultados obtidos, realizou-se uma cinética com 2 L de caldo de cana-de-açúcar em um reator CSTR em um tempo total de 4 h, tomando-se amostras a cada 20 min, com o tratamento que apresentou a maior redução para cor de caldo de cana-de-açúcar. Para essa cinética utilizou-se 0,375 g/L de  $\text{FeCl}_3$ , 33,11 g/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 20 g de EDTA e ajustou-se o pH para 5. As amostras coletadas foram analisadas em triplicada da mesma forma como as dos 16 ensaios e do caldo bruto de acordo com as metodologias descritas a seguir.

As amostras eram analisadas quanto à cor ICUMSA, de acordo com o método da Comissão Internacional para a Unificação dos Métodos de Análise Açucareira (ICUMSA). Para isto, o Brix da amostra foi abaixado para 1,25°, usando a Equação 1:

$$C1 \times V1 = C2 \times V2 \quad (1)$$

sendo: C1 = Brix inicial da amostra; V1 = valor a ser pipetado da amostra para diluição; C2 = Brix final (1,25°); V2 = volume do balão (25 mL). Após a diluição da amostra, ajustou-se o pH para 7,0 ( $\pm 0,05$ ) e efetuou-se a leitura da absorbância em espectrofotômetro a 420 nm e a leitura do Brix (°Bx). Os valores de cor ICUMSA foram expressos em unidades de cor segundo a Equação 2 a seguir.

$$ICUMSA (UI) = (Abs / (b \times c)) * 1000 \quad (2)$$

A determinação de fenólicos totais foi feita pelo método *Folin-Ciocalteu* (Nozella, 2001) com pequenas alterações. Foram feitas misturas com 5 mL do caldo de cada tratamento com 5 mL de uma solução 80% de etanol e água que ficavam imersas em água no aparelho ultrassônico por 10 minutos, sendo em seguida transferidas para centrífuga por 20 min. Da amostra centrifugada, 100  $\mu$ L de amostra sobrenadante eram misturados com 900  $\mu$ L de água destilada e 500  $\mu$ L de Folin (2N), preparado no momento da análise na proporção 1:10. A mistura era agitada e permanecia em repouso por 40 min, acrescentando em seguida 2,5 mL de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (20% (m/v)). A leitura desta solução era feita a 725 nm. A amostra branco era feita com 1 mL de água destilada, 0,5 mL de reagente Folin e 2,5 mL de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

A determinação do teor de açúcares redutores (AR) e açúcares redutores totais (ART) foi realizada pelo método espectrofotométrico de Somogy e Nelson (Amorim, 1996). Para a determinação de AR utilizou-se 1 mL da amostra de caldo tratada com 1 mL de reativo de Somogy em tubo graduado de 25 mL. A mistura foi fervida durante 10 minutos, sendo em seguida resfriada. Logo após, adicionou-se 1 mL do reagente Nelson e completou-se o tubo com água destilada até o volume total de 25 mL. A leitura das amostras era realizada a 520 nm. A amostra branco era feita da mesma forma, porém substituía-se 1 mL da amostra por 1 mL de água destilada. Para a análise de ART era feita a inversão da sacarose por hidrólise ácida, adicionava-se 25 mL de HCl 1,3 N em 5 mL de cada amostra de caldo tratado em um balão de 100 mL que era aquecido por 30 min a 65°C. A seguir as amostras eram resfriadas e realizava-se a neutralização utilizando papel tornassol como indicador de neutralização, HCl (0,1 M) e NaOH (0,1 M). Após a neutralização, diluía-se as amostras (1:100) e seguia-se com a mesma metodologia indicada para AR.

As análises em CLAE foram desenvolvidas em sistema Shimadzu Prominence (coluna Aminex HPX-87H (Bio-Rad, Hercules, CA) (250 mm x 4.6 mm, 5  $\mu$ m de tamanho de partícula), antecedido por coluna de guarda de mesmo material), as amostras eram filtradas através de filtro Millipore tipo Millex de 13 mm de diâmetro e 0,22  $\mu$ m de poro. A fase móvel era composta por solução de água ultrapura e acetonitrila na proporção 7:3 (em volume, %). O ELSD *drift tube* era mantido a 35 °C, a pressão do gás de arrete (nitrogênio) a 350 kPa e o ganho foi mantido em 3. As leituras de sacarose foram analisadas em ELSD, num tempo de 55 min e com uma injeção de 5  $\mu$ L de amostra por corrida.

### 3. RESULTADOS

Para os resultados obtidos para cor ICUMSA das 16 amostras tratadas foram confeccionados gráficos de superfície de resposta pelo programa STATISTICA TRIAL (12), mostrando a relação e significância entre os três parâmetros estudados. Através da Figura 1 nota-se que em altas doses de  $H_2O_2$  e doses médias de  $FeCl_3$  a resposta para redução de cor foi significativa, quando houve a interação desses parâmetros em tais doses. A Figura 2 mostra que as doses médias de  $FeCl_3$  também mostraram-se significativas quando associadas a aplicação de faixas intermediárias de pH. Para a relação entre a dose de  $H_2O_2$  fornecida e pH, observa-se que altas doses de peróxido de hidrogênio em um pH médio foram significativos para a redução da cor ICUMSA do caldo de cana-de-açúcar. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para as análises realizadas. Através da análise dos resultados pela metodologia da determinação da cor do caldo, nota-se que houve a redução do caldo em 14 dos 16 tratamentos, sendo apenas os tratamentos 1 e 2 superiores ao valor obtido do caldo bruto. Para as demais análises realizadas, a ocorrência das variações entre as amostras e o caldo bruto para fenólicos totais e concentração de sacarose não foram significativas a ponto de inviabilizar o processo de clarificação estudado, assim como a redução de AR, que provavelmente ocorreu devido à oxidação de glicose e frutose durante a reação Fenton.

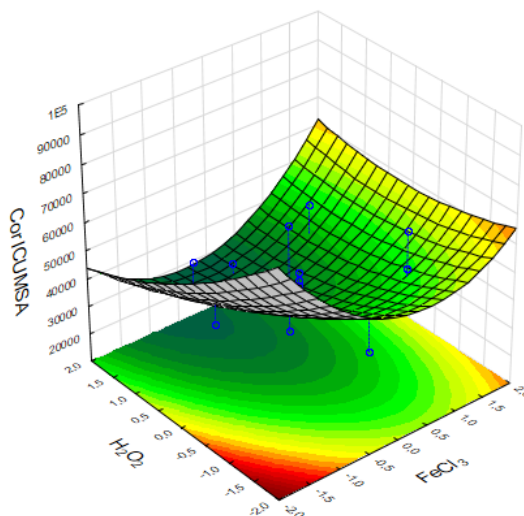


Figura 1 - Superfície de resposta para cor ICUMSA do caldo de cana-de-açúcar em função da interação das variáveis  $H_2O_2$  (g/L) and  $FeCl_3$  (g/L).

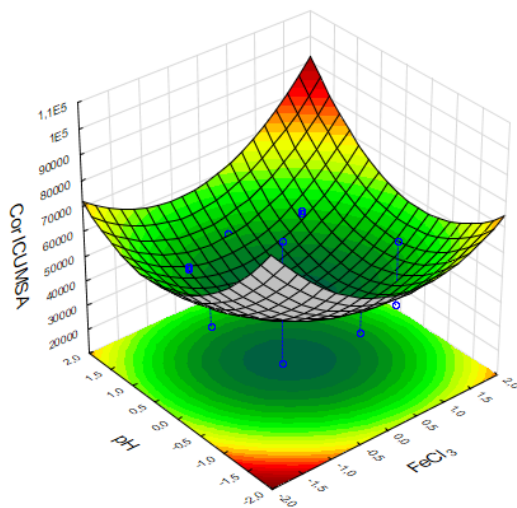


Figura 2 - Superfície de resposta para cor ICUMSA do caldo de cana-de-açúcar em função da interação das variáveis pH and  $\text{FeCl}_3$  (g/L).

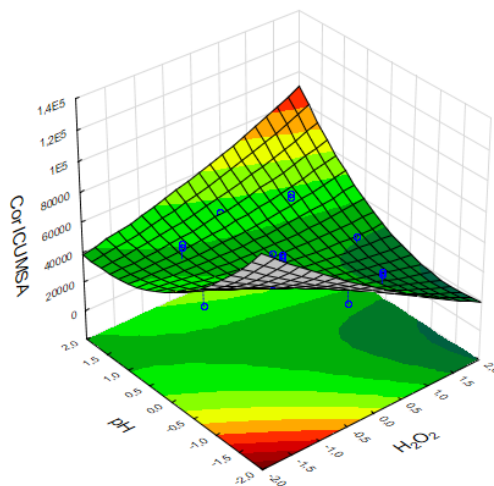


Figura 3 - Superfície de resposta para cor ICUMSA do caldo de cana-de-açúcar em função da interação das variáveis pH and  $\text{H}_2\text{O}_2$  (g/L).

Tabela 1 - Valores médios e desvio padrão para cor ICUMSA; açúcares redutores (AR); fenólicos totais e concentração de sacarose para as 16 tratamentos realizados e para o caldo bruto (sem tratamento)

| Tratamentos | Cor ICUMSA         | AR               | ART                | Fenólicos Totais | Concentração da sacarose |
|-------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|--------------------------|
| Caldo Bruto | 60171,57 ± 3089,04 | 6191,49 ± 45,22  | 14890,65 ± 55,36   | 223,38 ± 2,18    | 4,27                     |
| 1           | 82605,57 ± 4867,58 | 4026,67 ± 0      | 7785,53 ± 0        | 194,54 ± 0,54    | 7,23                     |
| 2           | 62472,35 ± 609,31  | 4129,56 ± 113,53 | 7632,87 ± 215,89   | 203,38 ± 5,44    | 6,47                     |
| 3           | 35232,79 ± 1038,06 | 4446,72 ± 34,14  | 8513,06 ± 66,22    | 209,92 ± 3,81    | 8,15                     |
| 4           | 36718,22 ± 3826,23 | 2990,27 ± 27,0   | 15867,57 ± 59,89   | 215,69 ± 2,18    | 8,59                     |
| 5           | 46799,79 ± 1253,16 | 5425,24 ± 20,0   | 11253,46 ± 206,46  | 168,77 ± 2,18    | 7,66                     |
| 6           | 49354,18 ± 858,40  | 3848,92 ± 62,0   | 6687,47 ± 0        | 148,38 ± 1,63    | 6,6                      |
| 7           | 48074,22 ± 1231,62 | 5804,89 ± 148,72 | 11943,581 ± 174,61 | 173,77 ± 0,54    | 9,7                      |
| 8           | 50185,68 ± 718,07  | 8107,37 ± 215,55 | 11521,78 ± 421,91  | 195,31 ± 0,54    | 7,76                     |
| 9           | 34463,90 ± 4820,37 | 4458,76 ± 17,10  | 8235,25 ± 64,75    | 196,46 ± 4,35    | 7,39                     |
| 10          | 43297,12 ± 1753,59 | 6033,53 ± 0      | 8513,06 ± 70,76    | 200,69 ± 1,63    | 7,02                     |
| 11          | 37686,53 ± 538,35  | 4508,77 ± 189,65 | 9335,77 ± 70,76    | 210,31 ± 2,18    | 6,84                     |
| 12          | 41152,09 ± 1132,58 | 7870,69 ± 59,28  | 9564,17 ± 252,25   | 209,54 ± 2,18    | 8,17                     |
| 13          | 44725,72 ± 1109,68 | 3096,50 ± 96,12  | 10353,28 ± 268,81  | 213,38 ± 0       | 8,86                     |
| 14          | 34486,85 ± 2414,44 | 4005,62 ± 190,77 | 6397,79 ± 697,83   | 183 ± 1,63       | 6,05                     |
| 15          | 33585,25 ± 1532,15 | 2737,90 ± 64,80  | 9066,41 ± 380,79   | 199,92 ± 1,63    | 6,35                     |
| 16          | 41442,82 ± 1210,95 | 4461,40 ± 256,62 | 7830,48 ± 511,84   | 188 ± 25,02      | 6,03                     |
| 17          | 46120,67 ± 621,19  | 5826,36 ± 426,26 | 5904,58 ± 107,33   | 86,08 ± 20,67    | 3,68                     |

Para os resultados obtidos a partir das amostras da cinética, apresentados na Tabela 2, os teores de AR, fenólicos totais e as concentrações de sacarose tiveram uma baixa variação, a qual não teve significância suficiente para inviabilizar o processo. Para a redução da cor ICUMSA do caldo de cana-de-açúcar nota-se que a partir de 140 min, houve um aumento da cor, que logo em seguida caiu, porém ainda assim manteve-se superior à amostra inicial.

Tabela 2 – Valores médios e desvio padrão para cor ICUMSA; açúcares redutores (AR); fenólicos totais e concentração de sacarose para as 13 amostras da análise cinética

| Tratamentos -<br>Cinética | Cor<br>ICUMSA      | AR               | Fenólicos<br>Totais | Concentração<br>da sacarose |
|---------------------------|--------------------|------------------|---------------------|-----------------------------|
| 0                         | 43800,45 ± 1147,10 | 3718,75 ± 60,72  | 145,69 ± 2,18       | 7,94                        |
| 20                        | 42510,41 ± 0       | 3827,23 ± 92,69  | 166,85 ± 0,54       | 8,16                        |
| 40                        | 42178,21 ± 1147,10 | 3580,69 ± 44,54  | 173,00 ± 1,63       | 7,15                        |
| 60                        | 41367,09 ± 0       | 3580,83 ± 74,23  | 164,54 ± 2,72       | 6,92                        |
| 80                        | 43153,25 ± 570,35  | 3497,20 ± 14,65  | 144,54 ± 1,63       | 7,03                        |
| 120                       | 42647,43 ± 1159,86 | 3665,61 ± 105,35 | 151,08 ± 4,35       | 7,83                        |
| 140                       | 56517,55 ± 778,25  | 3827,84 ± 154,49 | 169,54 ± 3,26       | 7,55                        |
| 160                       | 46235,34 ± 725,23  | 3538,98 ± 73,73  | 167,61 ± 3,81       | 7,50                        |
| 180                       | 50019,28 ± 1178,97 | 3686,57 ± 45,31  | 165,69 ± 0          | 7,94                        |
| 200                       | 48623,50 ± 3042,66 | 3686,49 ± 15,10  | 178,00 ± 2,18       | 7,62                        |
| 220                       | 46098,37 ± 1185,33 | 3849,11 ± 93,01  | 181,85 ± 1,09       | 7,28                        |
| 240                       | 52365,28 ± 1749,35 | 3740,10 ± 0      | 163,00 ± 3,81       | 7,30                        |
| 260                       | 51390,93 ± 1558,18 | 3959,52 ± 63,12  | 182,23 ± 0,54       | 7,26                        |

## 4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se notar a redução da cor ICUMSA do caldo de cana-de-açúcar através do processo alternativo de redução pela reação Fenton com  $\text{Fe}^{3+}$ , considerando que as alterações nas concentrações de açúcares redutores e nas concentrações de sacarose não tornaram o processo inviável. No entanto, nota-se que a presença do íon  $\text{Fe}^{3+}$  juntamente com  $\text{H}_2\text{O}_2$  na reação mostrou-se pouco reativo com relação à redução de cor do caldo, sendo o íon  $\text{Fe}^{+2}$  mais significativo e interessante para o processo, como observado em pesquisas anteriores e na literatura.

## 5. AGRADECIMENTOS

À FAPESP (2013/04047-1, 2009/54635-1), CNPq-DT e CNPq-PIBIT (160702/2012-7) pelo suporte financeiro.



## 6. REFERÊNCIAS

AMORIM, H.V. Métodos analíticos para o controle da produção de álcool e açúcar. 2. Ed. Piracicaba: Fealq, 1996. 194 p.

AOKI, I. V. Clarificação de caldos de cana: comparação entre os processos de sulfitação e carbonatação. 177 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1987.

BIELSKI, B. H. J.; CABELLI, D. E.; ARUDI, R. L.; ROSS, A. B.; J. *Phys. Chem. Ref. Data* 1985, 14, 1041.

CHOU, C.C.; IQBAL, K.; MIN, Y. G.; GAO, D.W.; DUFFAUT, E. SAT process as a replacement for sulfitation in mill white sugar production. *International Sugar Journal*, v. 108, n. 1289, p. 247 - 253, 2006.

COPERSUCAR. Apostila do curso de Engenharia Açucareira – Processo de fabricação do açúcar – Parte I. *Centro de Tecnologia Copersucar – CTC*. Copersucar, Piracicaba, 1987. 145

HALLIWELL, B. Wood Deterioration and Preservation – *Advances in our Changing World*;

HAMMEL, K. E.; KAPICH, A. N.; JENSEN JR., K. A.; RYAN, Z. C.; Reactive oxygen species as agents of wood decay by fungi. *Enzyme Microb. Technol.* 2002, 30, 445.

ICUMSA. Methods Book – Method GS2/3-9. The determination of white sugar solution colour – Official, 1994. – Disponível em: < <http://www.icumsa.org/index.php?id=120> > Acesso em: 07.mai.2013

LIU, R.; GOODELL, B.; JELLISON, J.; AMIRBAHMAN, A.; *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 175.

NOZELLA, E. Determinação de taninos em plantas com potencial forrageiro para ruminantes. *Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, USP*, Piracicaba, 72 p., 2001.

SOUZA, J. Estudo da eficiência de alguns polielitrólitos utilizados na clarificação do caldo de cana. 101 f. *Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba*, 1988.