



**UnB**

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Química e Biológica

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PRÉ-TRATAMENTO PARA A BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA  
UTILIZANDO PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS

Valéria Silva Ferreira

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra Sarah Silva Brum

Brasília, DF

2018

**FOLHA DE APROVAÇÃO**

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Valéria Silva Ferreira**, matrícula nº 17/0090426, intitulada “**Pré-tratamento para a biomassa lignocelulósica utilizando processos fotocatalíticos**”, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 25 de julho de 2019.

Prof.<sup>a</sup> Dra. Sarah Silva Brum  
Presidente de Banca

Prof. Dr. José Joaquin Linares León  
Membro Titular

Dr. Euler Martins Lage  
Membro Titular ANP

Prof.<sup>a</sup> Dra. Andressa Regina Vasques Mendonça  
Membro Suplente

Em 25 de julho de 2019.

**AGRADECIMENTOS**

À Deus

Ao Fernando

...pelo amor, apoio e paciência.

À minha família

... pelo amor, incentivo e presença.

Aos colegas do grupo de biomassa do LMC

... pela ajuda, companhia durante a etapa experimental e descontração.

A todos os amigos

... pelo incentivo e descontração.

Aos colegas de trabalho da ANP

... pelo companheirismo, apoio e compreensão.

À ANP

... pelo incentivo e infraestrutura laboratorial.

Aos funcionários do IQ

... pelos suportes prestados.

Ao Instituto de Química, ao LMC e à Central Analítica

... pelos suportes prestados ao desenvolvimento desse trabalho.

Aos professores

... por aceitarem participar da banca de defesa da dissertação.

À professora Dra. Sarah Brum

... pela orientação e desenvolvimento acadêmico.

## RESUMO

A utilização da biomassa lignocelulósica para a produção de bioquímicos e biocombustíveis ainda é um desafio, seu pré-tratamento é considerado por muitos pesquisadores como a etapa limitante desse processo. O estudo das formas de disponibilizar os carboidratos presentes em sua composição para hidrólise tem evoluído ao longo dos anos, porém os processos ainda esbarram na baixa produtividade, principalmente relacionada à formação de produtos de degradação e altos custos. Os processos oxidativos avançados têm sido estudados como uma promissora tecnologia de tratamento de contaminantes orgânicos em efluentes e, recentemente, começaram a ser estudados para utilização na degradação seletiva da lignina e utilização como pré-tratamento para a biomassa lignocelulósica. O presente trabalho avaliou a composição da biomassa residual de cana de açúcar, foi desenvolvido um estudo de cinética de hidrólise da biomassa *in natura* e, após a determinação da condição ótima de hidrólise do material, foi realizado um estudo para o tratamento da biomassa lignocelulósica de cana de açúcar por fotocatalise heterogênea. Adotou-se um planejamento experimental fatorial completo de  $2^3$ , com o objetivo de avaliar os parâmetros do processo oxidativo avançado (POA) adotado. Os fatores analisados foram o tempo reacional (60 e 120 min), o semicondutor ( $ZnO$  e  $C_3N_4$ ) e sua concentração (0,001 e 0,01 %), sendo a variável resposta a concentração de glicose. Após a avaliação dos dados do estudo preliminar, um novo estudo foi conduzido visando aumentar a disponibilização de glicose com o pré-tratamento por fotocatalise heterogênea, por meio da variação na concentração dos semicondutores. Foram preparadas soluções aquosas de  $ZnO$ ,  $TiO_2$  e  $C_3N_4$  nas concentrações de 0,1, 0,25, 0,5, 1,0, 2,5 e 5,0 %. E por fim procedeu-se a elaboração de um estudo que possibilitasse a utilização da fotocatalise heterogênea como auxiliar a outros pré-tratamentos já consolidados na literatura.

**Palavras-chave:** Biomassa Lignocelulósica, Fotodegradação

**ABSTRACT**

The use of lignocellulosic biomass to produce biochemicals and biofuels is still a challenge, and its pre-treatment is considered by many researchers as the limiting step of this process. The study of ways to make carbohydrates available in its composition for hydrolysis has evolved over the years, but the processes still face low productivity, mainly related to the formation of degradation products and high costs. Advanced oxidative processes have been studied as a promising technology for treating organic contaminants in effluents and have recently been studied for use in selective lignin degradation and as a pretreatment for lignocellulosic biomass. The present work evaluated the composition of the residual sugarcane biomass, a study of the hydrolysis kinetics of the fresh biomass was developed and, after the determination of the optimal hydrolysis condition of the material, a study was performed for the treatment of the lignocellulosic biomass by heterogeneous photocatalysis. A full factorial experiment of  $2^3$  was adopted to evaluate the parameters of the advanced oxidative process (AOP) adopted. The factors analyzed were the reaction time (60 and 120 min), the semiconductor (ZnO and  $C_3N_4$ ) and its concentration (0.001 and 0.01%), with the response variable being glucose concentration. After evaluating the data from the preliminary study, a new study was conducted to increase glucose availability with heterogeneous photocatalysis pretreatment by varying semiconductor concentration. Aqueous solutions of ZnO,  $TiO_2$  and  $C_3N_4$  were prepared at concentrations of 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5 and 5.0%. Finally, a study was carried out to enable the use of heterogeneous photocatalysis as an aid to other pre-treatments already consolidated in the literature.

**Keywords:** Lignocellulosic Biomass, Photodegradation

FOLHA DE APROVAÇÃO .....	ii
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	iv
ABSTRACT.....	v
LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS .....	viii
LISTA DE TABELAS .....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	xi
1. Introdução.....	12
1.1. Introdução Geral .....	12
1.2. Objetivos.....	13
2. Revisão Bibliográfica .....	14
2.1. Etanol no Brasil .....	14
2.2. Etanol de Segunda Geração .....	15
2.3. Pré-tratamento.....	17
2.4. Processos Oxidativos Avançados .....	21
2.5. Semicondutores aplicáveis a Fotocatálise Heterogênea .....	25
2.6. Planejamento Experimental.....	27
3. Materiais e Métodos .....	28
3.1. Reagentes .....	28
3.2. Caracterização dos Materiais.....	28
3.3. Estudos Fotocatalíticos .....	30
3.4. Hidrólise Ácida dos Materiais .....	34
3.5. Quantificação da Glicose.....	34
3.6. Determinação da Concentração de Açúcares e Ácidos por meio de HPLC... .....	35
4. Resultados e Discussão .....	36
4.1. Caracterização Composicional da Biomassa Lignocelulósica .....	36
4.2. Estudo da Cinética da Hidrólise Ácida .....	36
4.3. Avaliação dos Estudos Fotocatalíticos.....	41



4.4. Determinação da Concentração de Açúcares e Ácidos por meio de HPLC...	50
5. Conclusões .....	52
6. Bibliografia .....	53
7. Anexos .....	60
7.1. Caracterização Composicional da Biomassa Lignocelulósica .....	60
7.2. Estudo cinética .....	60
7.3. Estudo preliminar .....	61
7.4. Estudo da variação da concentração de semicondutor na fotocatalise heterogênea .....	62
7.5. Estudo da utilização da fotocatalise heterogênea como auxiliar em processos de pré-tratamento .....	62

**LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS**

ABTCP	Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	Reflectância Total Atenuada
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
Etanol 2G	Etanol de segunda geração
FTIR	Espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier
$h^+$	Vacância positiva na banda de valência
HPLC	<i>High-performance liquid chromatography</i>
FeZSM-5s	Zeólitas ZSM-5 modificadas com ferro
NBS	N-bromossuccinamida
POA's	Processos Oxidativos Avançados
POA's	Processos oxidativos avançados
UV	Radiação ultravioleta
Vis	Radiação visível

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Sistemas típicos de processos oxidativos avançados. Adaptado de Fioreze et al, 2014 [42].....	21
Tabela 2 – Condições de tratamento para a delignificação para solução aquosa em diferentes sistemas. Concentração lignina 340 mg·L <sup>-1</sup> , 5h de tratamento, 25 °C. Adaptado de Makhotkina et al (2008). [41].....	23
Tabela 3 – Características da água residual de uma fábrica de celulose e papel após 7h de tratamento por diferentes sistemas a 25 °C. Adaptado de Makhotkina et al (2008). [41] .....	23
Tabela 4 – Percentual de fenol removido por tratamento biológico com <i>T. versicolor</i> e <i>P. sajor caju</i> ou tratamento enzimático com laccase depois de 7 dias de incubação a 25-30 °C e 120 ± 10 rpm e por tratamento foto -Fenton após 6 dias. Adaptado de Justino et al (2010) [44] .....	25
Tabela 5 – Fermentação de palha de arroz pré-tratada com sistema TiO <sub>2</sub> /UV e hidrolisada por <i>P. stipitis</i> . Adaptado de Kang e Kim (2012) [30].....	25
Tabela 6 - Planejamento experimental para o estudo preliminar de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica de cana de açúcar por meio de fotocatalise heterogênea. ....	31
Tabela 7 – Ordem de execução dos experimentos do estudo preliminar e índices de combinação dos fatores listados na Tabela 6 a serem executados no POA. ....	31
Tabela 8 – Configuração dos experimentos do estudo da variação da concentração do semicondutor na fotocatalise heterogênea. ....	32
Tabela 9 – Configuração dos experimentos do estudo da atuação da fotocatalise heterogênea como auxiliar no processo de pré-tratamento P1, com variação da concentração do semicondutor.....	33
Tabela 10 – Configuração dos experimentos do estudo da atuação da fotocatalise heterogênea como auxiliar no processo de pré-tratamento P3, com variação da concentração do semicondutor.....	34
Tabela 11 – Volumes utilizados para preparação das soluções para leitura no UV-Vis. ....	35
Tabela 12 – Caracterização físico-química dos componentes da biomassa lignocelulósica de cana de açúcar. ....	36
Tabela 13 – Parâmetros avaliados no estudo de cinética de hidrólise ácida de biomassa lignocelulósica.....	37
Tabela 14 – Concentração de glicose (mg·dL <sup>-1</sup> ) obtida a partir das reações de hidrólise ácida nas concentrações de 0,5 %, 1,0 %, 2,5 %, 5,0 % e 10,0 %, monitoradas durante os tempos de 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 minutos.....	37

Tabela 15 – Percentual de glicose (%) obtido a partir das reações de hidrólise ácida nas concentrações de 0,5 %, 1,0 %, 2,5 %, 5,0 % e 10,0 %, monitoradas durante os tempos de 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 minutos.....	40
Tabela 16 – Resultados ([Glicose] (mg.dL <sup>-1</sup> )) do planejamento fatorial (2 <sup>3</sup> ) para avaliação dos fatores do POA para pré-tratamento de biomassa lignocelulósica.....	42
Tabela 17 – Resultados do estudo da variação da concentração de semicondutor na fotocatalise heterogênea para pré-tratamento de biomassa lignocelulósica. ....	45
Tabela 18 – Concentração (mg.dL <sup>-1</sup> ) e percentual de glicose obtida a partir das reações de hidrólise ácida na concentração de 0,5 % por 180 minutos à pressão constante dos materiais P1, P2 e P3.....	48
Tabela 19 – Resultados do estudo da atuação da fotocatalise heterogênea como auxiliar no processo de pré-tratamento P1, com variação da concentração do semicondutor. .	49
Tabela 20 – Resultados do estudo da atuação da fotocatalise heterogênea como auxiliar no processo de pré-tratamento P3, com variação da concentração do semicondutor. .	50
Tabela 21 – Concentração de açúcares obtidos nos hidrolisados da biomassa in natura e biomassas pré-tratadas conforme item 3.3.3.3.....	51
Tabela 22 – Concentração dos ácidos orgânicos obtidos no hidrolisados da biomassa in natura e biomassas pré-tratadas conforme item 3.3.3.3. ....	51
Tabela 23 – Comparação dos resultados de concentração de glicose em g L <sup>-1</sup> por meio das diferentes metodologias, sendo que a primeira metodologia trata-se de um método rápido e a segunda trata-se do método consolidado na literatura.....	51

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 – Representação esquemática da biomassa lignocelulósica. Adaptado de Santos et al (2012) [24] .....	17
Figura 2 – Alterações da biomassa lignocelulósica antes e após o pré-tratamento. Adaptado de Santos et al (2012) [24] .....	18
Figura 3 – Esquema eletrônico do processo fotoquímico durante a fotocatalise heterogênea. Adaptado [43].....	22
Figura 4 – Diagrama de van Krevelen para espécies detectadas na amostra controle de lignina (primeiro) e na amostra de lignina submetida a oxidação por luz UV (segundo). A abcissa é a razão de oxigênio para carbono e a ordenada é a razão de hidrogênio para carbono. Adaptado de Qi et al (2016) [23] .....	24
Figura 5 – Fragmento da estrutura de nitreto de carbono grafítico.....	26
Figura 6 – Ilustração da síntese de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> por polimerização térmica a partir de diversos compostos orgânicos. As bolas preta, azul, branca, vermelha e amarela representam os átomos de C, N, H, O e S, respectivamente. [48] .....	27
Figura 7 – Acompanhamento da cinética da reação de hidrólise ácida da biomassa lignocelulósica. Em cada imagem estão em sequência as soluções de ácido sulfúrico nas concentrações de 0,5 %, 1,0 %, 2,5 %, 5,0 e 10,0 % da esquerda para a direita. De 1 a 9 as imagens correspondem aos tempos reacionais de 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 minutos. ....	39
Figura 8 – Reação de hidrólise da celulose. ....	40
Figura 9 – Análise residual dos valores obtidos do planejamento fatorial (2 <sup>3</sup> ) para a avaliação dos fatores do POA.....	43
Figura 10 – Efeito principais sobre a resposta (concentração de glicose) obtida do planejamento fatorial (2 <sup>3</sup> ) do POA. O fator A corresponde ao tempo reacional (-1 = 60 min e +1 = 120 min), o fator B corresponde ao tipo de semicondutor (-1 = ZnO e +1 = C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) e o fator C corresponde a concentração do semicondutor (-1 = 0,001 % e +1 = 0,01%). ....	44
Figura 11 – Avaliação das interações entre os diferentes fatores sobre a variável de resposta (concentração de glicose) no POA investigado. O fator A corresponde ao tempo reacional (-1 = 60 min e +1 = 120 min), o fator B corresponde ao tipo de semicondutor (-1 = ZnO e +1 = C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) e o fator C corresponde a concentração do semicondutor (-1 = 0,001 % e +1 = 0,01%). ....	45
Figura 12 – Mecanismo de acetilação da biomassa catalisada pelo NBS. Adaptado de Nagarajappa et al (2015) [69].....	48

## 1. Introdução

### 1.1. Introdução Geral

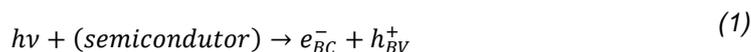
Nas últimas décadas a busca pela produção de energia renovável a partir de biomassa se intensificou. [1] A *American Society for Testing and Materials* (ASTM) na norma ASTM E1705 definiu biomassa como qualquer material, exceto combustível fóssil, que já foi um organismo vivo e que pode ser usado como combustível diretamente ou depois de um processo de conversão. [2] Assim, toda sorte de resíduos vegetais, naturais ou derivados da agricultura, principalmente devido ao seu baixo custo, se apresenta como potencial matéria prima para a produção de biocombustíveis. [1]

A biomassa lignocelulósica é majoritariamente composta de celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é protegida pela hemicelulose e pela lignina. A estrutura molecular da lignina é complexa, contém polímeros reticulados de monômeros fenólicos que são impermeáveis e quimicamente resistentes. Dessa forma, a lignina é considerada como uma das principais razões de recalcitrância na estrutura da biomassa. Para converter a biomassa lignocelulósica em etanol ou outro biocombustível por meio de um processo biológico ou químico eficiente se faz necessária a utilização de um pré-tratamento para remoção ou alteração da lignina antes das etapas de hidrólise e fermentação. [3,4]

A lignina é um dos resíduos presentes nos efluentes das indústrias de papel e celulose, após ser degradada e solubilizada por meio do processo Kraft, este efluente é denominado licor negro. [5] A fotocatalise heterogênea tem sido estudada para o tratamento de resíduos aquosos desde a década de 80, recentemente têm se desenvolvido estudos para desenvolvimento de sistemas fotocatalíticos que sejam efetivos na oxidação de compostos aromáticos em especial da lignina presente no licor negro. [6] A utilização dos semicondutores  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  em combinação com a radiação ultravioleta nos sistemas de fotocatalise heterogênea tem se mostrado promissora. [6,5,7]

O nitreto de carbono grafítico ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) é um dos semicondutores ambientalmente sustentáveis mais pesquisados recentemente para utilização em processos fotocatalíticos. Em função de seu baixo custo produtivo, estabilidade térmica e transição eletrônica na região do visível, desperta o interesse de pesquisadores como substituto para os compostos amplamente utilizados, no caso  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ . [8,9]

A degradação de compostos orgânicos por meio de fotocatalise heterogênea, um dos tipos de processos oxidativos avançados (POA's), caracteriza-se pela utilização de um semicondutor que exposto à radiação (sistema UV/semicondutor), promove elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), criando vacâncias positivas na banda de valência ( $\text{h}^+$ ) que promoverão o processo de oxidação (Equação (1)). [10,7]



Este processo pode ocorrer pela reação da lacuna foto gerada na banda de valência do semicondutor com o composto orgânico (R), sendo por isso chamada de via direta (Equação (2)) ou por via indireta quando ocorre a formação do radical hidroxila (OH·) por meio da reação da lacuna foto gerada na banda de valência com a molécula de água adsorvida na superfície do semicondutor (Equação (3)). Esse processo pode ser realizado a temperatura e pressão ambiente. [10]



## 1.2. Objetivos

O objetivo desse trabalho foi desenvolver uma tecnologia de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica para produção de etanol de segunda geração com auxílio da fotocatalise heterogênea.

Sendo os objetivos específicos:

- i. Caracterização físico-química da biomassa lignocelulósica;
- ii. Estudo do processo oxidativo avançado (POA), especificamente da fotocatalise heterogênea com diferentes semicondutores;
- iii. Quantificação e estudo dos produtos e subprodutos da reação de hidrólise ácida do material pré-tratado;
- iv. Obtenção de etanol de segunda geração por meio da fermentação dos hidrolisados;
- v. Quantificação e estudo dos produtos da fermentação;
- vi. Análise do etanol de segunda geração obtido de acordo com os parâmetros da resolução ANP nº 19 – 2015.

## **2. Revisão Bibliográfica**

### **2.1. Etanol no Brasil**

Desde o século 16 a cana de açúcar é cultivada no Nordeste do Brasil, no início do século 20, com a modernização do setor e em função das condições climáticas mais favoráveis, a produção se estabeleceu na região Sudeste. [11] O início da produção e do uso do álcool combustível no Brasil esteve relacionado à produção de açúcar, uma vez que proporcionava aos produtores uma alternativa para vencer as flutuações do preço do açúcar no mercado externo. [12]

Com o programa Brasileiro do Álcool, Proálcool, iniciado no ano de 1975, o álcool combustível passou a ter um papel inovador na indústria automobilística e na economia brasileira. A utilização em larga escala desse combustível foi impulsionada pelas crises do petróleo da década de 70 e pelo declínio do preço do açúcar no mercado internacional. O programa tinha como objetivos o desenvolvimento econômico e tecnológico da indústria nacional, a redução da dependência de importação de petróleo, além do foco na expansão das fronteiras agrícolas. [11]

O Proálcool pode ser classificado em várias fases (Gráfico 1), a fase inicial se caracteriza pela produção de álcool anidro para adição à gasolina (1975 - 1979), com os primeiros carros movidos exclusivamente a álcool combustível surgindo em 1978 o programa entra na fase de afirmação, na qual ocorre um aumento progressivo na produção desse combustível. Essa fase é concomitante a segunda crise mundial do petróleo, porém quando os preços do barril de petróleo voltaram a cair, a indústria de produção de álcool sofreu um desestímulo tanto em termos econômicos quanto em termos de estímulos governamentais para o subsídio da produção e para aquisição de veículos movidos à álcool, esse cenário ficou conhecido como a fase da estagnação. Anos mais tarde o setor passou por uma nova onda de estímulo governamental com retorno de subsídios, criação do Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool – CIMA que desenvolve políticas públicas de incentivo à produção e utilização do álcool combustível e inaugurou-se a fase de redefinição. Essa fase promoveu um aumento da produção e novo estímulo da utilização do álcool hidratado como combustível embasado sobre o pilar do desenvolvimento sustentável e uso consciente de combustíveis renováveis. A entrada no mercado de veículos com motores flex (cujo funcionamento é possível com qualquer proporção de etanol e gasolina), o desenvolvimento de novas tecnologias na área industrial, a expansão do mercado consumidor, bem como o aumento no estímulo da cogeração de energia elétrica em usinas de cana de açúcar ajudam a explicar o aumento na produção brasileira na fase atual. [13,11]



Gráfico 1 – Histórico de produção de etanol total (anidro + hidratado) no Brasil no período de 1980 a 2018. [14]

A singularidade brasileira em relação a utilização em larga escala de etanol como combustível veicular pode ser demonstrada pela ampla infraestrutura para distribuição de etanol hidratado e pela ampla frota de veículos com motores flex. [15] Além disso, a criação da Política Nacional de Biocombustível (RenovaBio) em 2017 pode levar a um incremento considerável na produção de etanol combustível no Brasil uma vez que esse programa cria instrumentos de mercado que remunerarão a produção eficiente de combustíveis renováveis. Essa conjuntura provoca a expectativa de que o país seja terreno fértil para o avanço e o aumento da produção de álcool, isso sem considerar a necessidade de aumento de área de cultura.

## 2.2. Etanol de Segunda Geração

Embora se apresente como parte da solução, a produção convencional de biocombustíveis gera discussões sobre a sua sustentabilidade por se basear em fontes alimentícias. Aliado a isso o aumento no consumo de energia puxado pela demanda da economia mundial e o conseqüente aumento das emissões iniciaram um processo de diversificação e busca por tecnologias sustentáveis ao redor do mundo. [16] Como 16 % das emissões de gases do efeito estufa são, direta ou indiretamente, associada a utilização de combustíveis fósseis fica claro que a utilização do etanol de primeira e segunda geração serão fundamentais no incremento da sustentabilidade da matriz energética mundial. [17]

Dessa forma, assim como o desenvolvimento de combustíveis renováveis, a produção de energia alternativa a partir de diferentes recursos naturais como o vento, a água e o sol têm sido cada vez mais implementadas por países preocupados em diversificar suas fontes energéticas. Nesse contexto, o estudo da utilização de resíduos como matéria prima para

substituição do petróleo na produção industrial de bioquímicos e biomateriais vem se consolidando ao longo do tempo. [18]

Os materiais lignocelulósicos têm sido considerados potenciais alternativas para produção de biocombustíveis e outros produtos de alto valor agregado. Quando provenientes de resíduos agrícolas, industriais e florestais as matérias-primas lignocelulósicas podem fornecer os recursos necessários a produção de combustíveis e outros materiais sem concorrer com a produção de alimentos. [4,16] A produção de produtos químicos e combustíveis a partir de biomassa lignocelulósica têm despertado o interesse com o aumento das preocupações em torno dos efeitos globais das mudanças climáticas e a diminuição das reservas de combustíveis fósseis. Contudo sua utilização depende da operação sustentável de uma biorrefinaria que, por sua vez, depende do desenvolvimento de um processo integrado e com custo benefício adequado para a utilização de celulose, hemicelulose e lignina. [19]

Nesse contexto a utilização do bagaço de cana de açúcar para produção de etanol de segunda geração (2G) poderia aumentar os níveis de produção de álcool combustível, na ordem de 2200 L de etanol por hectare, com utilização de apenas 8 % da biomassa residual gerada na produção, já com utilização de 50 % dessa biomassa para produção de etanol 2G o incremento produtivo poderia ser da ordem de 10000 L por hectare. [20] A utilização de bagaço de cana de açúcar possui um potencial enorme em diversos países, sua principal utilização como cogeração de energia elétrica por meio de combustão não necessita ser extinta, porém pode ser balanceada com a utilização deste para produção de etanol celulósico e diversos produtos químicos. [21]

A tecnologia de conversão da biomassa lignocelulósica em açúcares fermentáveis já existe, porém esbarra em dificuldades técnicas e inviabilidades econômicas. Embora a composição dos materiais lignocelulósicos possa variar, os constituintes principais são divididos entre cerca de 50-60% de carboidratos na forma de celulose e hemicelulose e 20-35% de lignina. A celulose é um macropolímero formado por cadeias lineares de moléculas de glicose, apresentando um elevado número de ligações de hidrogênio intra e intercadeias, sendo a macromolécula mais abundante na terra. Já a hemicelulose consiste em cadeias de açúcares, hexoses e pentoses, altamente ramificadas. [22] Por fim, a lignina é um composto polifenólico tridimensional bastante complexo, sua caracterização molecular é um desafio enorme, várias técnicas já foram aplicadas, porém os métodos oferecem apenas uma estimativa da sua estrutura. [23]

A reatividade da celulose é determinada tanto pelos grupos funcionais presentes em sua estrutura, como pelas interações físico-química existentes entre as macromoléculas. As ligações de hidrogênio inter e intramoleculares são responsáveis pela manutenção das regiões cristalinas e tornam a celulose altamente resistente à hidrólise ácida, alcalina ou enzimática. A presença de hemicelulose e lignina envolvendo as cadeias de celulose também dificulta o

acesso de reagentes e catalisadores (Figura 1), sendo necessário um tratamento prévio para a remoção destes componentes, facilitando o acesso das enzimas à celulose. [24]

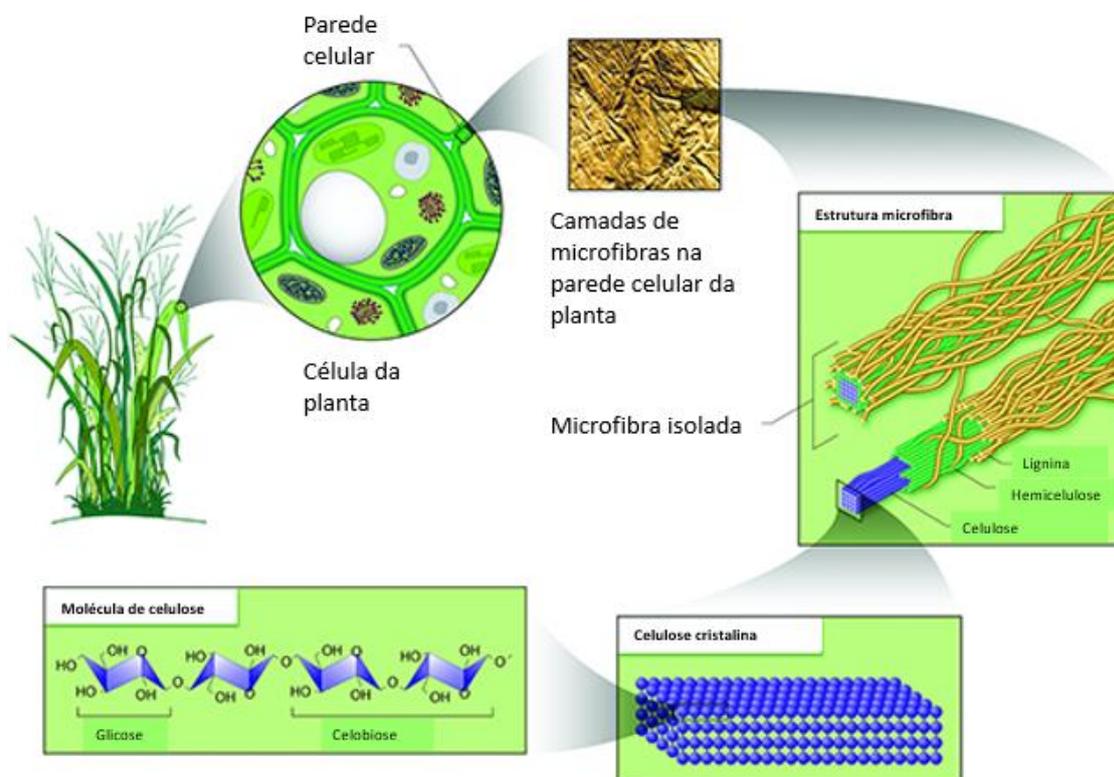


Figura 1 – Representação esquemática da biomassa lignocelulósica. Adaptado de Santos et al (2012) [24]

O aproveitamento eficiente de todos os constituintes da biomassa lignocelulósica pela complexidade de sua estrutura envolve nas biorrefinaria atuais as seguintes etapas: pré-tratamento, hidrólise enzimática, fermentação e destilação. [22] Como o pré-tratamento é a etapa inicial no processo de obtenção dos açúcares presentes na biomassa sua efetividade, bem como seu custo, influenciará de maneira decisiva na utilização industrial desse recurso. Sendo assim, a pesquisa e o desenvolvimento de métodos de pré-tratamento mais eficientes e baratos podem auxiliar no desenvolvimento de uma indústria focada na utilização de biomassa.

As tecnologias de pré-tratamento de biomassa cresceram juntamente com a indústria de celulose e papel, a primeira conversão de biomassa em açúcar a partir do tratamento com ácido sulfúrico data de 1819 com o químico Henri Braconnot. [25] Desde então as diversas formas de pré-tratamento têm evoluído com foco na eficiência em obter alto rendimento de produtos fermentáveis, com mínima produção de produtos de degradação.

### 2.3. Pré-tratamento

Vários pré-tratamentos físico químicos têm sido estudados ao longo do tempo como ácido, básico, hidrotérmicos e oxidação úmida. Embora os processos ácido e básico sejam as tecnologias mais evoluídas, quando aplicados por longos períodos ou a altas temperaturas geram uma série de substâncias inibidoras da fermentação como ácidos carboxílicos, produtos de degradação de açúcar, compostos fenólicos e sais inorgânicos. Algumas outras tecnologias vêm sendo testadas no momento, porém ainda em níveis experimentais. [26]

Como apresentado previamente, a presença da lignina e da hemicelulose dificulta o acesso a celulose e reduz a eficiência da hidrólise da biomassa lignocelulósica. Dentre os fatores identificados como críticos para a hidrólise da biomassa encontram-se a cristalinidade e a porosidade da fibra celular, bem como a quantidade de lignina e hemicelulose. [27] Dessa forma, uma etapa de separação seletiva dos componentes da biomassa é essencial para o aproveitamento desses. O que pode ser realizado pela ruptura do complexo celulose-hemicelulose-lignina com técnicas de pré-tratamento, como representado na Figura 2. [24]

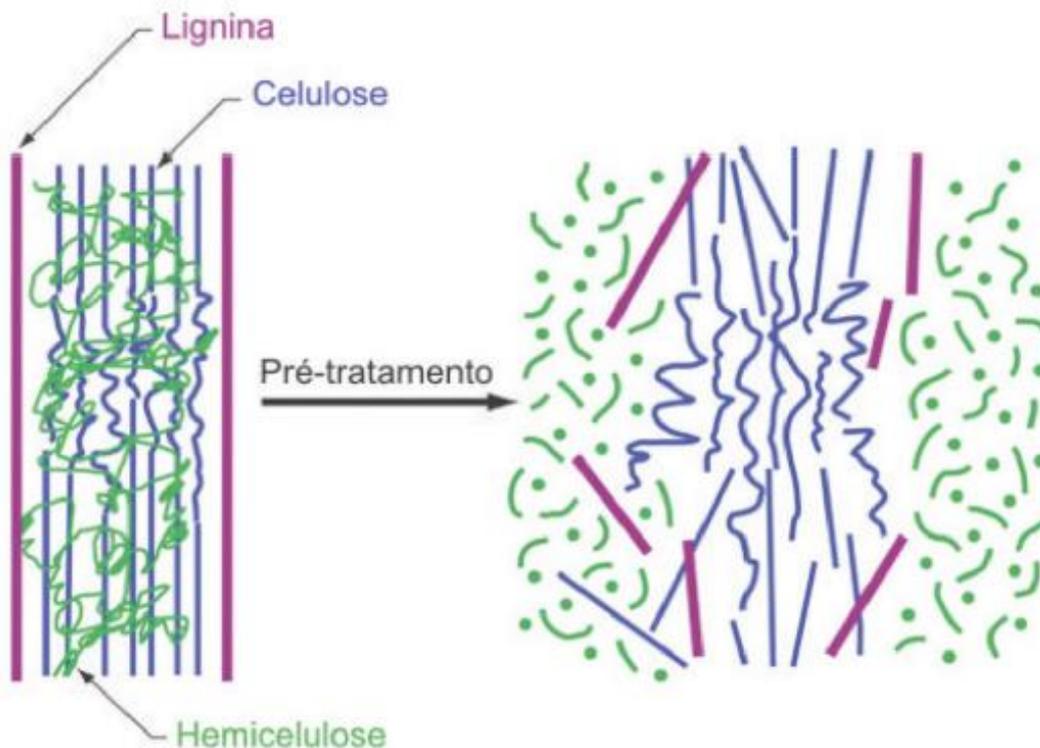


Figura 2 – Alterações da biomassa lignocelulósica antes e após o pré-tratamento. Adaptado de Santos et al (2012) [24]

Um pré-tratamento considerado eficaz deve garantir que não será necessária a redução do tamanho das partículas de biomassa, preservar a fração de hemicelulose, limitar a formação de produtos de degradação que inibam a fermentação, minimizar a demanda por energia e possuir custos reduzidos. [28,29]

O pré-tratamento elimina as barreiras físicas e químicas da biomassa, rompendo com suas características recalcitrantes e permitindo a acessibilidade para a hidrólise enzimática da

celulose. Isso pode ocorrer por meio da modificação da estrutura do material, o aumento de sua área superficial e o aumento do tamanho dos poros do material, seja pela solubilização da hemicelulose e/ou da lignina. [30,31] Verificaremos a seguir alguns dos pré-tratamentos já estudados, a lista não pretende ser exaustiva, porém visa apresentar um breve resumo do status atual da técnica.

Como comentado anteriormente o pré-tratamento ácido foi o primeiro a ser testado na biomassa, porém em concentrações maiores do que as utilizadas nos dias atuais. A utilização de ácidos concentrados está relacionada ao desenvolvimento do pré-tratamento a baixas temperaturas e a utilização de ácidos diluídos está relacionada ao desenvolvimento do pré-tratamento a altas temperaturas. [32]

Atualmente nos estudos de pré-tratamento ácido são utilizados ácidos minerais como o ácido sulfúrico, em concentrações baixas, menos do que 4% em massa, sob temperaturas de 140 a 200 °C e com tempo reacional de alguns minutos até uma hora. [33] O ácido é responsável pela conversão do material em moléculas menores de maneira pouco seletiva formando uma miríade de compostos, inclusive produtos de degradação. [22]

Pereira *et al* (2016) [19] demonstraram que a cristalinidade da biomassa aumenta após o pré-tratamento ácido, em grande parte devido a remoção das frações amorfas de hemicelulose, há a suspeita de que o aumento na cristalinidade possa afetar de maneira negativa a hidrólise. Nesse mesmo estudo ficou demonstrado que o pré-tratamento com ácido diluído não foi capaz de provocar mudanças drásticas na estrutura da biomassa. [19] Em estudos focados no rendimento da conversão da biomassa em etanol com utilização de pré-tratamento ácido foi verificado um rendimento de 87,5 % do rendimento teórico máximo. [26] Sendo assim, fica claro que a avaliação da alteração da cristalinidade não pode ser o único fator na comparação dos métodos de pré-tratamento.

No pré-tratamento básico a digestão da hemicelulose é significativamente menor do que no pré-tratamento ácido o que diminui a formação de produtos de degradação. O mecanismo reacional está relacionado a quebra de ligações intermoleculares entre lignina e hemicelulose. [32]

As substâncias básicas mais utilizadas são o hidróxido de sódio, o hidróxido de potássio e a cal, a reação é processada a temperaturas mais baixas, porém com bases mais concentradas e durante um tempo reacional comparativamente maior do que o utilizado no pré-tratamento ácido. [31,32,34]

A técnica de explosão a vapor é uma das mais efetivas na facilitação da hidrólise enzimática de biomassa, o processo envolve expor a biomassa a um vapor saturado de alta temperatura e pressão em um reator por determinado tempo e rapidamente descomprimir o sistema para quebrar a estrutura lignina-hemicelulose-celulose. [35]

Estudo promovido por Jacquet *et al* (2012) [36] testou a explosão a vapor aplicada em fibra de celulose pura sob diferentes fatores de severidade e demonstrou que sob condições brandas de operação o pré-tratamento parece não oferecer aumento considerável de taxa de hidrólise, já sob severas condições de operação ocorre uma severa degradação da celulose e, por consequência uma diminuição da taxa de hidrólise. [36]

O conceito básico da expansão da fibra pela amônia (AFEX) assemelha-se à explosão a vapor, amônia é adicionada a biomassa em um reator sob temperaturas moderadas e alta pressão, após determinado tempo a pressão é rapidamente aliviada, o que permite a vaporização da amônia e sua reutilização. [35] Estudos demonstram que o processo é mais eficiente em biomassa com baixo teor de lignina e sua maior vantagem é a baixa produção de produtos de degradação como os furanos. [32]

A compressão da água à uma pressão de 217 atmosfera e a um aquecimento à cerca de 374 °C, promove-a ao estado supercrítico. Nesse estado a água tende a ter propriedades extremamente corrosivas, o que levou a testes experimentais da utilização desse estado em várias frentes de pesquisa, inclusive na sua utilização como pré-tratamento para biomassa lignocelulósica. [37]

A grande vantagem desse processo seria a promoção de um hidrolisado livre de produtos de degradação em um curto intervalo de tempo, bem como o fato da água ser um solvente abundante e ambientalmente amigável. [38] Porém, o desafio tecnológico para a aplicação dessa técnica ainda é grande, principalmente sob a ótica da energia gasta para operar um reator nessas condições. [37]

Os líquidos iônicos consistem de um sal formado por grandes cátions orgânicos e pequenos ânions inorgânicos, geralmente líquidos à temperatura ambiente. Suas propriedades como alta condutividade, estabilidade térmica, baixa volatilidade e capacidade de reciclagem conferem a denominação de “solvente verde” transformando-os em fonte de pesquisa para utilização em vários processos químicos. [38] O fundamento da sua utilização como pré-tratamento para biomassa consiste na ruptura de ligações entre celulose, hemicelulose e lignina, dissolvendo essas macromoléculas. [22,39]

No estudo desenvolvido por Andanson *et al* (2015) [40] foi demonstrado que a dissolução de celulose microcristalina em líquidos iônicos é um processo exotérmico, e termodinamicamente favorável. Para sua viabilidade seria necessária a implementação de métodos eficientes de recuperação dos líquidos iônicos visto que seu custo é relativamente alto e sua toxicidade e biodegradabilidade ainda não estão completamente estudados. [38]

No processo organosolv são utilizados solventes orgânicos a temperaturas relativamente altas, tipicamente em torno de 200 °C, com ou sem catalisadores ácidos, com o intuito de solubilizar a lignina, esta posteriormente é recuperada e utilizada para produção de químicos ou como combustível, sendo esta recuperação a principal vantagem desse processo.

O processo somente será viável econômica e ambientalmente com a recuperação do solvente. [22,35]

Em todas as formas de pré-tratamento quando sob severas condições reacionais são formados os furanos 2- furaldeído (furfural) e 5-hidroxi metil-2-furaldeído (HMF) a partir da desidratação das pentoses e ácidos urônicos resultantes da hidrólise da hemicelulose. Esses por sua vez podem degradar e formar ácidos carboxílicos, também a saponificação dos grupos acetil resultam na produção de ácido acético. [31] Da mesma forma, a quebra das ligações na macromolécula de lignina é responsável pela produção de inúmeros compostos fenólicos.

Condições alcalinas preservam melhor os carboidratos do que processos desenvolvidos em pH baixo, porém mesmo processos que em tese se iniciem com pH neutro, como a explosão a vapor, terão o pH reacional modificado para um pH ácido após a formação de alguns desses produtos e catalisarão novas degradações. [31]

Todos os métodos de pré-tratamento abordados até o momento possuem vantagens e desvantagens, bem como dificuldades na sua implantação, sendo assim a pesquisa científica continua buscando formas de pré-tratamento da biomassa que possibilite a concretização de sua utilização na indústria. Iremos analisar agora as perspectivas que se apresentam para os novos estudos de pré-tratamento.

#### 2.4. Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POA's) baseiam-se na utilização de espécies altamente oxidantes, radicais livres, em especial o radical hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ), e têm sido extensamente pesquisados no âmbito do tratamento de efluentes com o objetivo de degradação dos poluentes, em grande parte devido a sua inespecificidade e possibilidade de atuação em uma ampla gama de compostos químicos. [41] Nos POA's o radical hidroxila é geralmente formado através de reações que resultam da combinação de oxidantes, como o ozônio ( $\text{O}_3$ ) e o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), com radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis), bem como com catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores, e podem ser divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos conforme Tabela 1. [42]

*Tabela 1 – Sistemas típicos de processos oxidativos avançados. Adaptado de Fioreze et al, 2014 [42]*

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação (Fotoquímicos)	$\text{O}_3/\text{UV}$	Fotocatálise heterogênea (semicondutor/UV)
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	Foto-Fenton ( $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )	
Sem irradiação	$\text{O}_3/\text{OH}\cdot$	$\text{O}_3/\text{catalisador}$
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	
	Fenton ( $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ )	

Nos POA's que envolvem a utilização do  $\text{H}_2\text{O}_2$  o radical hidroxila pode ser formado a partir da cisão homolítica da molécula de peróxido ou por meio da oxidação da molécula de peróxido possibilitada pela irradiação UV. Na reação de Fenton a molécula de peróxido se

decompõe catalisada pelo íon ferroso, formando o radical hidroxila. Enquanto o ozônio já é amplamente utilizado em processos de degradação de compostos orgânicos em função de sua característica oxidante e, por esse motivo, é um dos POA's mais estudados. [42,43]

A degradação de compostos orgânicos por meio de fotocatalise heterogênea, um dos tipos de POA's, caracteriza-se pela utilização de um semiconductor que exposto à radiação (sistema UV/semiconductor), promove elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), criando vacâncias positivas na banda de valência ( $h^+$ ) que promoverão o processo de oxidação. Este processo pode ocorrer pela reação da lacuna fotogerada na banda de valência do semiconductor com o composto orgânico, sendo por isso chamada de via direta ou por via indireta quando ocorre a formação do radical hidroxila por meio da reação da lacuna fotogerada na banda de valência com a molécula de água adsorvida na superfície do semiconductor (Figura 3). Esse processo pode ser realizado a temperatura e pressão ambiente. [7,42,43]

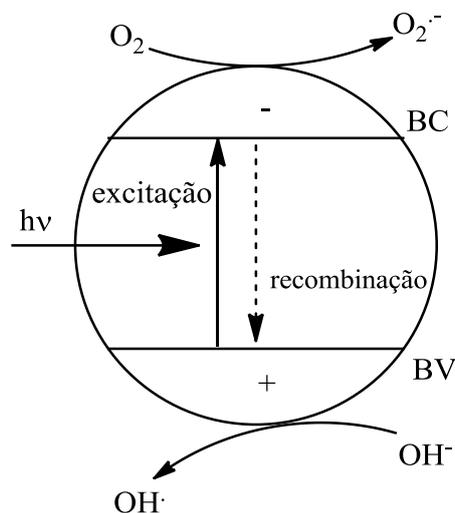


Figura 3 – Esquema eletrônico do processo fotoquímico durante a fotocatalise heterogênea. Adaptado [43]

Uma vantagem dos processos oxidativos avançados seria a baixa seletividade e a baixa produção de resíduos uma vez que os resíduos seriam degradados e convertidos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. [44]

Como mencionado anteriormente, os POA's têm sido estudados para o desenvolvimento de processos de tratamento de efluente há alguns anos, porém apresentamos a seguir estudos que indicam a possibilidade de utilização como pré-tratamento para a biomassa. A lignina é um dos resíduos presentes nos efluentes das indústrias de papel e celulose. Após ter sido degradada e solubilizada por meio do processo Kraft, este fluido é denominado licor negro. Kansal *et al* (2008) [7] promoveram o tratamento de lignina precipitada do licor negro de palha de trigo por meio de fotocatalise utilizando  $TiO_2$  e  $ZnO$  na presença de radiação ultravioleta e luz solar, usando hipoclorito de sódio como oxidante.

Nesse estudo foi verificada a decomposição da lignina por meio de acompanhamento da diminuição do pico de absorção no espectro de UV-vis em 277 nm, bem como pela redução na demanda química de oxigênio (DQO). Os resultados mostraram uma degradação eficiente da lignina, próximo a 90 %, quando utilizado o ZnO, sendo que na exposição à luz solar o equilíbrio era atingido mais rapidamente. Também verificou-se que o pH básico favorece o processo de degradação, uma vez que este pH favorece a formação dos radicais hidroxila. [7]

No trabalho desenvolvido por Makhotkina *et al* (2008) [41] foi discutida a performance dos seguintes sistemas fotocatalíticos:  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{FeZSM-5}/\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{FeZSM-5}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  para tratamento de solução aquosa de lignina sintética e da água residual de uma fábrica de celulose e papel. Os resultados mostraram que o sistema  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  foi o mais eficiente na delignificação em ambas as soluções em uma ampla faixa de pH (Tabela 2 e Tabela 3), já em condições ácidas o sistema  $\text{FeZSM-5}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  tem desempenho semelhante, cerca de 80 % de oxidação da lignina. [41]

*Tabela 2 – Condições de tratamento para a delignificação para solução aquosa em diferentes sistemas. Concentração lignina  $340 \text{ mg L}^{-1}$ , 5h de tratamento,  $25^\circ\text{C}$ . Adaptado de Makhotkina *et al* (2008). [41]*

Sistema	pH	Taxa de oxidação inicial ( $\text{mg L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	Grau de conversão de lignina (%)
5 mM $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}_2$	2,5	0,77	97
$16 \text{ g L}^{-1} \text{ FeZSM-5}/\text{H}_2\text{O}_2$	3	0,22	66
$16 \text{ g L}^{-1} \text{ FeZSM-5}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	4	0,43	88
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	4-8	0,04	97

A importância desse estudo reside na aplicação da fotocatalise em um sistema com zeólitas, uma vez que a ancoragem dos materiais fotocatalíticos pode permitir sua reciclagem e diminuir os custos do processo.

*Tabela 3 – Características da água residual de uma fábrica de celulose e papel após 7h de tratamento por diferentes sistemas a  $25^\circ\text{C}$ . Adaptado de Makhotkina *et al* (2008). [41]*

Sistema	$C_{\text{lignina}}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Demanda química de oxigênio ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ )	Turbidez (NTU)
Nenhum	48	313	100
$16 \text{ g L}^{-1} \text{ FeZSM-5}$	36	283	48
$16 \text{ g L}^{-1} \text{ FeZSM-5}/\text{UV}$	56	270	54
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	7	64	70
$16 \text{ g L}^{-1} \text{ FeZSM-5}/\text{H}_2\text{O}_2$	47	240	52
$16 \text{ g L}^{-1} \text{ FeZSM-5}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	27	170	16

Devido à alta complexidade da estrutura da lignina, bem como da alta complexidade das reações de fotocatalise, propor os mecanismos deste processo e seus produtos é um desafio para as técnicas analíticas atuais. Em um estudo desenvolvido por Qi *et al* (2016) [23] a espectrometria de massas por transformada de Fourier e a ressonância ciclôtrica de íons (FT ICR MS), técnica de maior resolução disponível na atualidade, aliada a técnicas de processamento de dados, foram utilizadas para investigar as transformações ocorridas com a foto oxidação da lignina quando irradiada com luz UV (Figura 4 – Diagrama de van Krevelen para espécies detectadas na amostra controle de lignina (primeiro) e na amostra de lignina

submetida a oxidação por luz UV (segundo). A abcissa é a razão de oxigênio para carbono e a ordenada é a razão de hidrogênio para carbono. Adaptado de Qi et al (2016) Figura 4). A partir do estudo dos dados foi possível inferir que a oxidação ocorreu de maneira ampla para os compostos presentes na lignina, em especial os compostos oxigenados e para pequenas unidades como anéis benzênicos, porém no caso dos múltiplos anéis aromáticos conjugados a degradação não foi tão efetiva. [23]

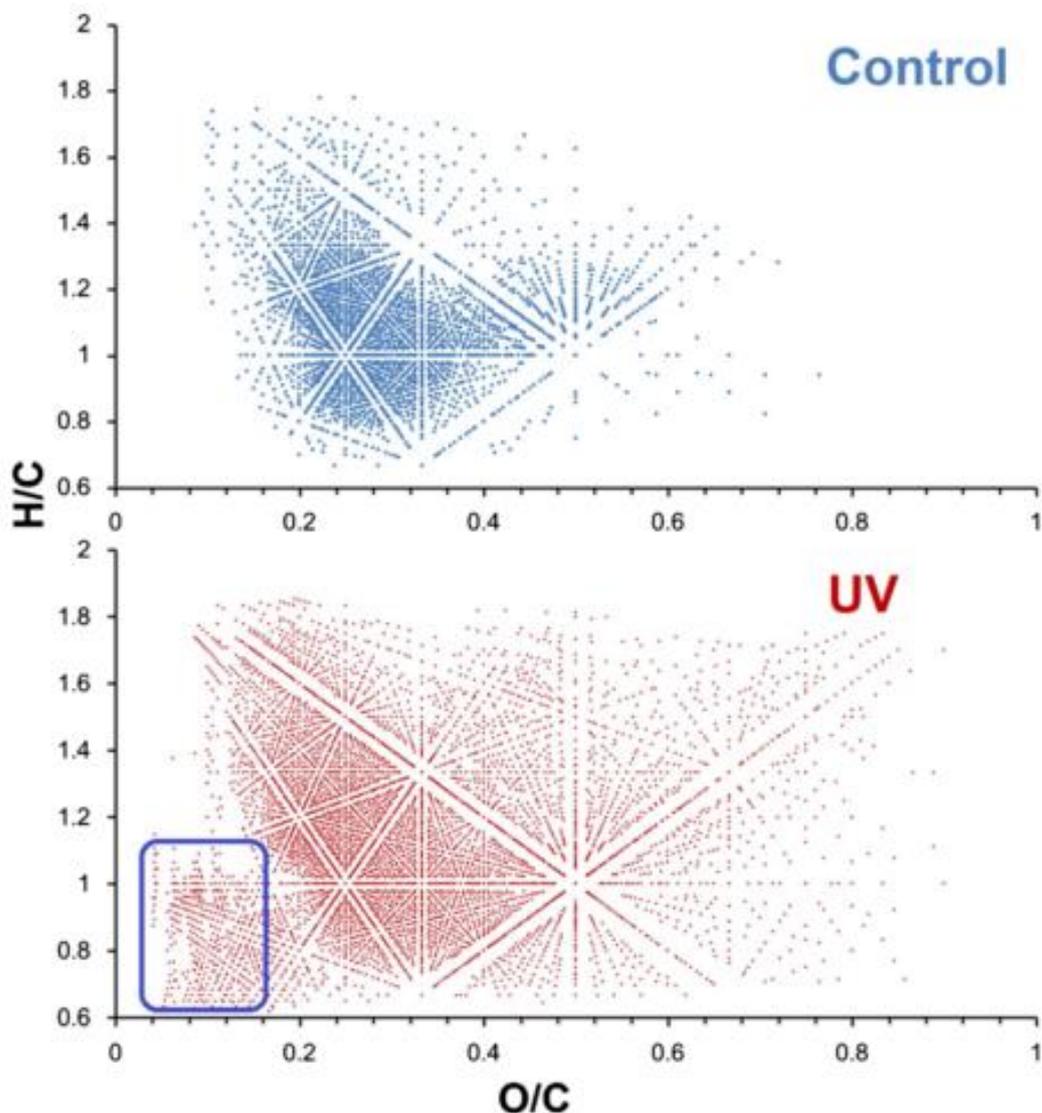


Figura 4 – Diagrama de van Krevelen para espécies detectadas na amostra controle de lignina (primeiro) e na amostra de lignina submetida a oxidação por luz UV (segundo). A abcissa é a razão de oxigênio para carbono e a ordenada é a razão de hidrogênio para carbono. Adaptado de Qi et al (2016) [23]

Na comparação entre os tratamentos biológico, enzimático e foto-Fenton (irradiação UV na presença de íon férrico em meio ácido) na degradação dos fenóis presentes no resíduo do moinho de azeite em estudo desenvolvido por Justino *et al* (2010) [44] o processo foto-Fenton foi o mais eficiente sendo capaz de remover 100% dos fenóis presentes no efluente em seis dias (Tabela 1Tabela 4).

*Tabela 4 – Percentual de fenol removido por tratamento biológico com *T. versicolor* e *P. sajor caju* ou tratamento enzimático com laccase depois de 7 dias de incubação a 25-30 °C e 120 ± 10 rpm e por tratamento foto-Fenton após 6 dias. Adaptado de Justino et al (2010) [44]*

Fenóis	Percentual de fenóis removidos do resíduo do moinho			
	<i>Trametes versicolor</i>	<i>Pleurotus sajor caju</i>	Laccase	Foto-Fenton
p-Ácido cumárico	22	25	26	100
Vanilina	23	9	9	100
Guaiacol	72	76	70	100
Ácido caféico	25	28	29	100
Ácido vanílico	22	8	8	100
Tirosol	66	69	64	100

Por fim no estudo desenvolvido por Kang e Kim (2012) [30] foi possível converter palha de arroz em etanol de segunda geração com pré-tratamento conduzido com fotocatalise utilizando o TiO<sub>2</sub> como semicondutor. O rendimento máximo na produção do etanol com esse sistema de pré-tratamento foi de 0,39 g etanol/ g palha de arroz o que corresponde a 76,5 % do rendimento teórico máximo (Tabela 5).

*Tabela 5 – Fermentação de palha de arroz pré-tratada com sistema TiO<sub>2</sub>/UV e hidrolisada por *P. stipitis*. Adaptado de Kang e Kim (2012) [30]*

Tempo (h)	Glicose Residual (g L <sup>-1</sup> )	Xilose Residual (g L <sup>-1</sup> )	Concentração de Etanol (g L <sup>-1</sup> )	Rendimento de Etanol (g g <sup>-1</sup> de palha de arroz)
0	10,5	3,2	0,0	0,00
12	8,3	3,0	0,6	0,06
24	4,6	2,4	2,7	0,27
36	2,5	2,0	3,9	0,39
48	0,4	0,8	3,1	0,31
60	0,1	0,0	2,6	0,26

Os estudos apresentados demonstram que a fotocatalise heterogênea mostra um grande potencial para utilização como pré-tratamento de biomassa lignocelulósica. Porém a utilização destes em escala industrial ainda depende do sucesso de testes em escala piloto, por sua vez a passagem dos testes de bancada para a escala piloto depende, no entanto, da utilização de um material fotocatalítico de baixo custo, alta eficiência, capacidade de reciclagem e que seja ambientalmente amigável.

## **2.5. Semicondutores aplicáveis a Fotocatálise Heterogênea**

Os semicondutores são parte imprescindível dos processos de fotocatalise heterogênea. Estes como demonstrado na Figura 3 apresentam separação entre as bandas de condução e de valência que determinará a propriedades eletrônicas do material. Existem

diversos materiais que comportam-se como semicondutores e podem iniciar reações fotoquímicas. Os semicondutores  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ , estão entre os mais estudados, principalmente em função de suas características de elevada estabilidade química, capacidade de produzir transições eletrônicas no intervalo de radiação UV-Visível, baixa toxicidade, elevada área específica e baixo custo econômico. Assim, os processos fotocatalíticos baseados nesses semicondutores evoluíram rapidamente e estão bastante maduros tecnologicamente, sendo já bastante utilizados. [45,42,46,6]

Porém, com o advento da química ambiental e estímulo à pesquisa e ao desenvolvimento de matérias sustentáveis para os processos químicos já consolidados, alguns semicondutores tiveram um incremento em suas pesquisas, dentre eles destaca-se o nitreto de carbono grafítico ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) como um dos mais promissores semicondutores estudado nos anos recentes. [47]

Devido as várias rotas químicas e físicas de produção, o nitreto de carbono recebe a denominação grafítico, pois se trata de uma família de semicondutores poliméricos (Figura 5) cuja fórmula genérica é  $\text{C}_3\text{N}_4$ , sendo a estrutura do composto passível de funcionalização (inúmeros poros) e, conseqüente, exploração da variação em suas propriedades químicas.

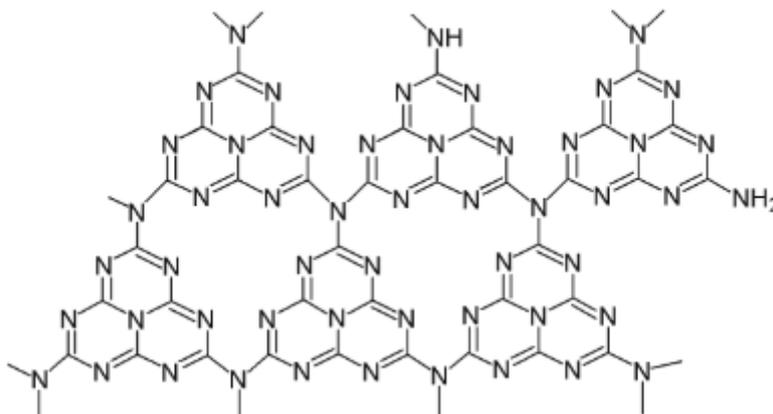


Figura 5 – Fragmento da estrutura de nitreto de carbono grafítico.

A síntese do nitreto de carbono grafítico é bastante simples, como pode ser observado na Figura 6, e consiste basicamente na pirólise de compostos orgânicos ricos em nitrogênio, como uréia, tiouréia e dicianodiamida, todos de baixo valor econômico. [8]

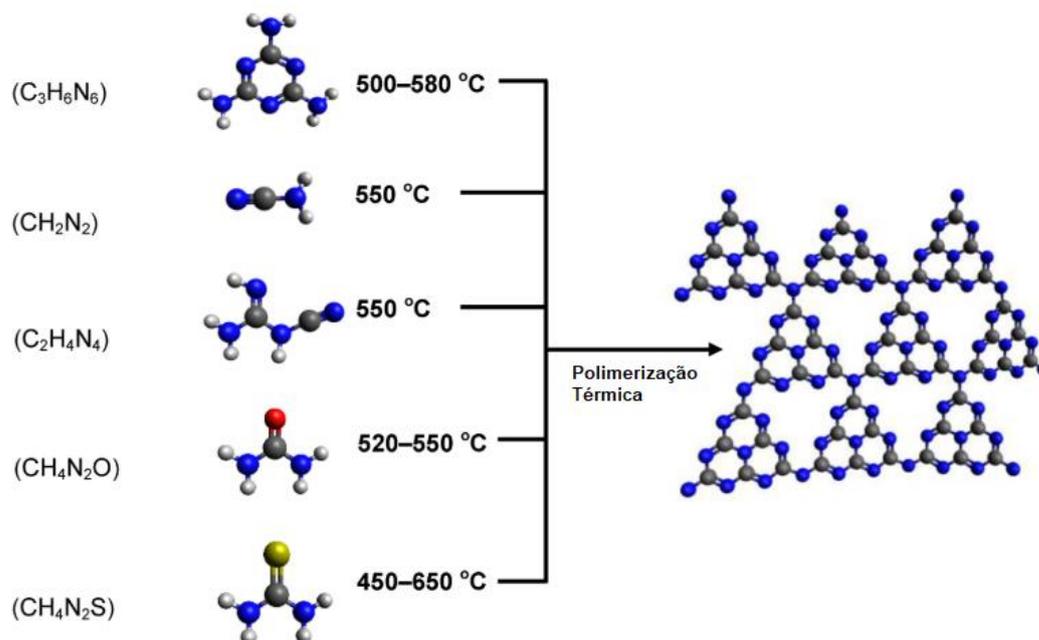


Figura 6 – Ilustração da síntese de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  por polimerização térmica a partir de diversos compostos orgânicos. As bolas preta, azul, branca, vermelha e amarela representam os átomos de C, N, H, O e S, respectivamente. [48]

## 2.6. Planejamento Experimental

O planejamento experimental pode ser definido como um conjunto de princípios estatísticos que orientam a condução de experimentos de forma racional e econômica com o intuito de extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil realizando um número mínimo de experimentos. [49]

No planejamento de um experimento a primeira decisão é relativa a quais são os fatores e as respostas de interesse. Os fatores são as variáveis que o experimentador controla e, em geral, são quantitativos. A resposta são as variáveis de saída e que desejasse verificar se serão afetadas pelas modificações provocadas nos fatores. Deve-se definir o número de níveis em que cada fator será estudado e para realizar um planejamento fatorial completo todos as possíveis combinações dos níveis dos fatores devem ser experimentadas. [49]

Outro princípio muito importante no planejamento experimental é a aleatorização que impede que fatores indesejáveis, muitas vezes ignorado pelo experimentador, contaminem os efeitos que se quer investigar. Ao sortear a ordem de realização dos ensaios a probabilidade de que um desses fatores afeta a resposta é a mesma para todas as respostas, o que impede que desvios atípicos sejam associados a determinadas combinações de níveis. [49]

### **3. Materiais e Métodos**

#### **3.1. Reagentes**

A biomassa lignocelulósica de cana de açúcar foi coletada do resíduo de uma pastelaria localizada na Asa Norte em Brasília DF, seca em estufa a 110 °C e moída em moinho de facas tipo Willye Super da Fortinox modelo STAR FT-82/2. O material obtido foi submetido à peneira granulométrica passando pela peneira de 40 Mesh e ficando retido na 60 Mesh (granulometria entre 2,5 e 4,2 mm).

Nas reações de hidrólise utilizou-se soluções de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) preparadas a partir de ácido sulfúrico 95-98 %PA (Vetec).

A quantificação de glicose no espectrofotômetro UV-Vis PerkinElmer Lambda 35 foi realizada utilizando um kit destinado à determinação de glicose (BioTécnica).

Na fotocatalise foram utilizados os semicondutores sólidos dióxido de titânio e óxido de zinco (Vetec).

Também foram utilizadas soluções preparadas a partir de clorito de sódio, hipoclorito de sódio, ácido acético, hidróxido de potássio e anidrido acético de grau analítico (Vetec), catalisador N-bromossuccinamida e os solventes etanol, tolueno, acetona, metanol (Vetec).

#### **3.2. Caracterização dos Materiais**

##### **3.2.1. Caracterização Composicional da Biomassa Lignocelulósica**

A biomassa lignocelulósica de cana de açúcar foi caracterizada em relação aos teores de celulose, lignina, hemicelulose, umidade, cinza e extrativos. Todas as massas foram pesadas em balança analítica com 0,1 mg de precisão.

O teor de umidade foi determinado por gravimetria, 1,0 g da amostra foi pesada em cadinho de porcelana e submetida a temperatura de 105 ± 2 °C em estufa até o peso constante. Para determinação do teor de cinzas, 1,0 g de amostra foi calcinado em mufla a 600 °C por 3h, sendo posteriormente resfriado e pesado.

Os extrativos totais foram determinados segundo Norma M 3/89 da ABTCP [50], 2,0 g de amostra foi pesada em cadinho de placa porosa, este foi acomodado em um *Soxhlet* onde se procedeu a extração por um período de 8 horas utilizando-se de uma solução de tolueno/etanol 2:1 v/v. Após este período a solução foi trocada por etanol e a extração mantida por mais 8 horas. O sólido do cadinho foi lavado com água fervente até que o filtrado se tornasse transparente. O material foi então seco em estufa a 105 ± 2 °C por mais 8 horas e a porcentagem de extrativos determinada por diferença de pesos.

A holocelulose foi determinada segundo procedimento descrito por Browing (1963) [51], 2,0 g de material previamente seco a 105 ± 2 °C foi pesado e transferido para um Erlenmeyer de 125 mL, juntamente com 2,0 mL de solução de clorito de sódio 30 % m/v e 2,0 mL de

solução de ácido acético 1:5 v/v. O Erlenmeyer foi tampado com outro de 25 mL invertido sobre o primeiro e o conjunto levado a aquecimento em banho termostatizado a  $70 \pm 5$  °C. A adição das soluções de clorito de sódio e ácido acético foi repetida a cada intervalo de 45 minutos, no mesmo volume indicado anteriormente, totalizando 5 adições. A mistura foi resfriada até 5 °C e filtrada em cadinho de vidro com placa porosa (previamente seco e tarado). A holocelulose resultante foi lavada repetidas vezes com água fria e uma vez com metanol e, posteriormente, seca em estufa a  $105 \pm 2$  °C até peso constante.

O teor de celulose foi determinado de acordo com o procedimento descrito por Kennedy *et al* (1987) [52], 1,0 g de holocelulose preparada como descrito anteriormente foi pesada e transferida para uma cápsula de porcelana, adicionado 15 mL de solução de hidróxido de potássio 24 % m/v e deixada sob agitação por 15 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, filtrou-se em cadinho de placa porosa (previamente seco e tarado) e o resíduo remanescente foi lavado por duas vezes com solução de ácido acético 1 % v/v, até atingir a neutralidade com água destilada e, por último, com etanol. A celulose foi submetida a secagem em estufa a  $105 \pm 2$ °C até peso constante. A hemicelulose foi determinada pela diferença, a soma da celulose e da hemicelulose é equivalente a quantidade de holocelulose.

A determinação da Lignina Klason seguiu o procedimento descrito por Gomide e Demuner (1986) [53] e a lignina solúvel foi determinada pela equação de Goldchimid (1971) [54] por meio de espectrofotometria no UV/visível.

A primeira etapa se procedeu com a determinação da lignina Klason, e para tanto, foram pesados 0,3 g de amostra, transferida para um tubo de ensaio de 30 mL, adicionados 3,0 mL de solução de ácido sulfúrico 72 % v/v. O tubo foi submetido a aquecimento em banho termostatizado a  $30 \pm 2$  °C e mantido sob constante agitação com o auxílio de um bastão de vidro por um período de 60 minutos. Logo em seguida, a mistura foi diluída em 84 mL de água e transferida para um frasco de vidro de 100 mL. O frasco foi então selado e aquecido a 120 °C por 60 minutos. Posteriormente, a solução resultante foi filtrada em cadinho de placa porosa forrado com fibra de óxido de alumínio, previamente seco e tarado. A fração sólida resultante foi lavada exaustivamente com água fervente e levada a  $105 \pm 2$ °C em estufa até peso constante.

Para a quantificação da lignina solúvel, o filtrado coletado na etapa anterior foi diluído a 1 L e uma alíquota desta solução foi lida em UV/Vis PerkinElmer Lambda 35 em dois diferentes comprimentos de onda: 215 e 280 nm, utilizando-se uma solução de ácido sulfúrico 0,024 mol.L<sup>-1</sup>. A equação (4) a seguir permite o cálculo do percentual de lignina solúvel.

$$L_{solúvel} = \frac{4,53(A_{215} - A_{280}) \times 100}{300 \times m_{inicial}} \quad (4)$$

Na equação (4)  $L_{solúvel}$  é o percentual de lignina solúvel,  $A_{215}$  é o resultado da absorbância a 215 nm e  $A_{280}$  é resultado da absorbância a 280 nm

A equação (4) foi obtida pela resolução simultânea das equações (5) e (6).

$$A_{215} = 0,15C_d + 70C_1 \quad (5)$$

$$A_{280} = 0,68C_d + 18C_1 \quad (6)$$

Nas equações anteriores os valores de 0,15 e 0,68 correspondem as absorvidades ( $Lg^{-1}cm^{-1}$ ) dos produtos de degradação dos carboidratos a 215 e 280 nm, respectivamente, e os valores de 70 e 18 correspondem as absorvidades da lignina a 215 e 280 nm, respectivamente.  $C_d$  é o valor da concentração dos produtos de degradação dos carboidratos em  $gL^{-1}$ . A partir do valor de  $C_1$  calcula-se a concentração de lignina solúvel no filtrado e sua porcentagem na amostra. [55]

### **3.3. Estudos Fotocatalíticos**

#### **3.3.1. Desenvolvimento do Foto-Reator**

O foto-reator foi construído dentro de uma caixa de compensado de madeira de 1 m de comprimento, 50 cm de altura e 50 cm de largura. Na parte superior foi fixado um soquete para lâmpada de 27 mm, onde foi colocada uma lâmpada de 26 W de potência (equivale a 110 W na lâmpada comum) que emite luz ultravioleta de onda longa (UV-A). Para diminuição da temperatura foi instalado um ventilador de resfriamento de microcomputador de 12 V e 2 A na lateral da caixa na altura da lâmpada e foram confeccionados orifícios na lateral oposta para a circulação do ar. Na base foi colocado um agitador magnético para homogeneizar a solução em estudo.

Foram utilizadas no estudo lâmpadas fluorescentes de vidro negro que possuem um filtro que elimina quase totalmente a emissão de radiação visível e emite na faixa de 350-400 nm (UV-A). Já as lâmpadas fluorescentes emitem na região do visível e em baixa quantidade na região do ultravioleta. A radiação UV-A de baixa potência não é considerada perigosa para a pele ou para os olhos e pode ser vista sem equipamentos de proteção pessoal. [56]

#### **3.3.2. Síntese Nitreto de Carbono**

O nitreto de carbono foi sintetizado em acordo com a literatura [57] por meio de polimerização termal de ureia em mufla à 550 °C por três horas.

#### **3.3.3. Pré-tratamento por Fotocatálise Heterogênea**

##### **3.3.3.1. Estudo preliminar**

Um estudo preliminar para o tratamento da biomassa lignocelulósica de cana de açúcar por fotocatalise heterogênea foi conduzido no foto-reator descrito no item 3.3.1. Adotou-se um planejamento experimental fatorial completo de  $2^3$ , com o objetivo de avaliar os parâmetros do processo oxidativo avançado (POA) adotado. Os fatores analisados foram o tempo reacional (60 e 120 min), o semicondutor ( $ZnO$  e  $C_3N_4$ ) e sua concentração (0,001 e 0,01 %), sendo a variável resposta a concentração de glicose determinada segundo item 3.5 (Tabela 6).

As soluções de ZnO e C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foram preparadas dissolvendo os compostos em 100 mL de água. Cada experimento foi conduzido com 1,0 g de biomassa *in natura*, em duplicata e em ordem aleatória (Tabela 7). Os índices “-1” e “1” na Tabela 7 indicam qual o nível utilizado para cada fator em estudo, por exemplo, no experimento 1 o tempo reacional foi de 60 min (-1), o semiconductor utilizado foi o ZnO (-1) na concentração de 0,001 % (-1). Todos os experimentos do estudo preliminar foram conduzidos com fotocatalise por meio de luz UV-A.

*Tabela 6 - Planejamento experimental para o estudo preliminar de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica de cana de açúcar por meio de fotocatalise heterogênea.*

Variável	Concentração de Glicose
Resposta	
Fatores	A: tempo reacional (níveis t <sub>-1</sub> = 60 min e t <sub>+1</sub> = 120 min) B: tipo do semiconductor (níveis V <sub>-1</sub> = ZnO e V <sub>+1</sub> = C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) C: concentração do semiconductor (níveis Z <sub>-1</sub> = 0,001% e Z <sub>+1</sub> = 0,01%)
Tratamentos	2 <sup>3</sup> = 8
Réplicas	2

*Tabela 7 – Ordem de execução dos experimentos do estudo preliminar e índices de combinação dos fatores listados na Tabela 6 a serem executados no POA.*

Experimento	Ordem	A	B	C
7	1	-1	1	1
3	2	-1	1	-1
6	3	1	-1	1
8	4	1	1	1
4	5	1	1	-1
1	6	-1	-1	-1
4'	7	1	1	-1
7'	8	-1	1	1
8'	9	1	1	1
3'	10	-1	1	-1
5	11	-1	-1	1
1'	12	-1	-1	-1
6'	13	1	-1	1
5'	14	-1	-1	1
2	15	1	-1	-1
2'	16	1	-1	-1

### 3.3.3.2. Estudo da variação da concentração de semiconductor na fotocatalise heterogênea

Após a avaliação dos dados do estudo preliminar, um novo estudo foi conduzido visando aumentar a disponibilização de glicose com o pré-tratamento por fotocatalise heterogênea, por meio da variação na concentração dos semicondutores. Foram preparadas soluções aquosas de ZnO, TiO<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nas concentrações de 0,1, 0,25, 0,5, 1,0, 2,5 e 5,0 %.

Os estudos de fotocatalise heterogênea foram desenvolvidos com 1 g de biomassa nas combinações descritas na Tabela 8 a seguir.

Tabela 8 – Configuração dos experimentos do estudo da variação da concentração do semicondutor na fotocatalise heterogênea.

Experimento	Semicondutor	Concentração (% m/v)	Tempo (h)
B_Zn_0,1_1	ZnO	0,10	1
B_Zn_0,25_1	ZnO	0,25	1
B_Zn_0,5_1	ZnO	0,50	1
B_Zn_1_1	ZnO	1,00	1
B_Zn_2,5_1	ZnO	2,50	1
B_Zn_5_1	ZnO	5,00	1
B_Ti_0,1_1	TiO <sub>2</sub>	0,10	1
B_Ti_0,25_1	TiO <sub>2</sub>	0,25	1
B_Ti_0,5_1	TiO <sub>2</sub>	0,5	1
B_Ti_1_1	TiO <sub>2</sub>	1,00	1
B_Ti_2,5_1	TiO <sub>2</sub>	2,50	1
B_Ti_5_1	TiO <sub>2</sub>	5,00	1
B_C_0,1_1	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,10	1
B_C_0,25_1	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,25	1
B_C_0,5_1	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,50	1
B_C_1_1	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1,00	1
B_C_2,5_1	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2,50	1

As soluções de ZnO, TiO<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foram preparadas dissolvendo os sólidos em 50 mL de água. Cada experimento foi conduzido com 1,0 g de biomassa, sendo que nos estudos de fotocatalise com os semicondutores ZnO e TiO<sub>2</sub> foi utilizada a luz ultravioleta de comprimento de onda longo (UV-A) e no estudo de fotocatalise com C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foi utilizada uma lâmpada fluorescente de 15 W de potência (equivale a 60 W na lâmpada comum). [57]

### 3.3.3.3. Estudo da utilização da fotocatalise heterogênea como auxiliar em processos de pré-tratamento

Os dados do estudo preliminar e do estudo da variação da concentração de semicondutor na fotocatalise heterogênea foram comparados e procedeu-se a elaboração de um estudo que possibilitasse a utilização da fotocatalise heterogênea como auxiliar na realização de outros pré-tratamentos.

A biomassa *in natura* foi tratada com utilização de soluções de hipoclorito de sódio 2 % e de ácido acético 1:5 v/v, 2,0 g de material previamente seco a 105 ± 2 °C foi pesado e transferido para um Erlenmeyer de 125 mL, juntamente com 2,0 mL de solução de hipoclorito de sódio 2 % e 2,0 mL de solução de ácido acético 1:5 (v/v). O Erlenmeyer foi tampado com outro de 25 mL invertido sobre o primeiro e o conjunto levado a aquecimento em banho termostaticado a 70 ± 5 °C. A adição das soluções de hipoclorito de sódio e ácido acético foi repetida a cada intervalo de 45 minutos, no mesmo volume indicado anteriormente, totalizando

5 adições. A mistura foi resfriada até 5 °C e filtrada em cadinho de vidro com placa porosa (previamente seco e tarado). A biomassa pré-tratada resultante, doravante denominada P1, foi lavada repetidas vezes com água fria e uma vez com metanol e, posteriormente, seca em estufa a  $105 \pm 2$  °C até peso constante.

Outra amostra de 2,0 g de biomassa *in natura* foi submetida ao mesmo tratamento descrito anteriormente, porém sem a adição de ácido acético. A biomassa pré-tratada resultante desse processo será denominada P2.

Também foi realizada a reação de esterificação dos grupos hidroxilas da biomassa *in natura* como possibilidade de pré-tratamento [55], 5,0 g de material foi tratado com 100 mL de anidrido acético e, aproximadamente, 0,54 g do catalisador N-bromossuccinamida (NBS) em refluxo por 4 horas a 120 °C. Posteriormente, a amostra foi filtrada e lavada com etanol e acetona para remoção do anidrido acético e ácido acético. A biomassa pré-tratada resultante desse processo será denominada P3.

Uma vez que o intuito desse experimento era avaliar a capacidade da fotocatalise heterogênea em atuar, não como único processo de pré-tratamento, mas como processo adicional de pré-tratamento, levando a disponibilização mais eficiente da glicose na biomassa e possibilitando um maior rendimento reacional, foram preparadas soluções aquosas de ZnO, TiO<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nas concentrações de 0,01, 0,1, 0,5, 1,0 %. Os estudos de fotocatalise heterogênea foram desenvolvidos com 0,5 g de biomassa pré-tratada P1 nas combinações descritas na Tabela 9 a seguir.

*Tabela 9 – Configuração dos experimentos do estudo da atuação da fotocatalise heterogênea como auxiliar no processo de pré-tratamento P1, com variação da concentração do semicondutor.*

Experimento	Semicondutor	Concentração (% m/v)	Tempo (h)
P1_Zn_0,01_1	ZnO	0,01	1
P1_Zn_0,1_1	ZnO	0,10	1
P1_Zn_0,5_1	ZnO	0,50	1
P1_Zn_1_1	ZnO	1,00	1
P1_Ti_0,01_1	TiO <sub>2</sub>	0,01	1
P1_Ti_0,1_1	TiO <sub>2</sub>	0,10	1
P1_Ti_0,5_1	TiO <sub>2</sub>	0,50	1
P1_Ti_1_1	TiO <sub>2</sub>	1,00	1
P1_C_0,01_1	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,01	1
P1_C_0,1_1	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,10	1
P1_C_0,5_1	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,50	1
P1_C_1_1	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1,00	1

As soluções de ZnO, TiO<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foram preparadas dissolvendo os sólidos em 50 mL de água. Cada experimento foi conduzido com 0,5 g de biomassa, sendo que nos estudos de fotocatalise com os semicondutores ZnO e TiO<sub>2</sub> foi utilizada a luz ultravioleta de comprimento

de onda longo (UV-A) e no estudo de fotocatalise com  $C_3N_4$  foi utilizada uma lâmpada fluorescente de 15 W de potência (equivale a 60 W na lâmpada comum). [57]

Também foram realizados estudos com utilização de fotocatalise heterogênea como auxiliar no processo de pré-tratamento P3, descrito acima. Foram desenvolvidos com 0,5 g de biomassa pré-tratada P3 e soluções aquosas de ZnO e  $TiO_2$  na concentração de 1,0 %, conforme *Tabela 10*.

*Tabela 10 – Configuração dos experimentos do estudo da atuação da fotocatalise heterogênea como auxiliar no processo de pré-tratamento P3, com variação da concentração do semicondutor.*

Experimento	Semicondutor	Concentração (% m/v)	Tempo (h)
P3_Zn_1_1	ZnO	1,00	1
P3_Ti_1_1	$TiO_2$	1,00	1

As soluções de ZnO e  $TiO_2$  foram preparadas dissolvendo os sólidos em 50 mL de água. Cada experimento foi conduzido com 0,5 g de biomassa, sendo que nos estudos de fotocatalise com os semicondutores ZnO e  $TiO_2$  foi utilizada a luz ultravioleta de comprimento de onda longo (UV-A).

### 3.4. Hidrólise Ácida dos Materiais

Inicialmente foi desenvolvido um estudo de cinética de hidrólise da biomassa *in natura* com o intuito de avaliar o tempo reacional e a concentração de ácido sulfúrico que provocariam o melhor rendimento em termos de disponibilidade de glicose para as etapas posteriores. Utilizou-se 0,5 g de biomassa *in natura* para reações de hidrólise em frascos com 40 mL de soluções de ácido sulfúrico nas concentrações de 0,5 %, 1,0 %, 2,5 %, 5,0 % e 10,0 %, conduzidas a 120 °C em autoclave pelos tempos de 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 minutos. Após decurso do tempo em estudo, os frascos foram retirados da autoclave, resfriados e o material hidrolisado foi separado da fração sólida por centrifugação e quantificada pelo método descrito em 3.5.

Após a realização do pré-tratamento os materiais foram lavados com água destilada abundante para retirada completa do semicondutor e posterior hidrólise. Esta foi conduzida em uma autoclave, a biomassa lignocelulósica proveniente dos experimentos realizados no item 3.3.3 foi adicionada a um frasco de vidro com 40 mL de  $H_2SO_4$  5 % v/v, este foi lacrado e submetido a temperatura de 120 °C e a pressão do sistema. Após 180 min os frascos foram retirados da autoclave, resfriados e o material hidrolisado foi separado da fração sólida por centrifugação e quantificado pelo método descrito em 3.5.

### 3.5. Quantificação da Glicose

Para avaliar a efetividade dos pré-tratamentos propostos foi utilizado um método de *screening* para quantificação de glicose com o kit para determinação de glicose, produzido pelo laboratório BioTécnica®. Este possui dois reagentes R1 e STD; o reagente R1 contém: tampão

fosfato 182,42 mmol.L<sup>-1</sup>, glicose oxidase 15000 U.L<sup>-1</sup>, peroxidase 1200 U.L<sup>-1</sup>, 4-aminoantipirina 0,3 mmol.L<sup>-1</sup> e fenol 10 mmol.L<sup>-1</sup>, já o reagente STD contém: azida sódica 0,02 % e solução de glicose 100 mg.dL<sup>-1</sup>.

A enzima glicose oxidase catalisa a oxidação da glicose existente na amostra, em presença de oxigênio (O<sub>2</sub>), produzindo peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Este reage com o fenol e a 4-aminoantipirina catalisado pela enzima peroxidase formando um composto de cor rosa que apresenta um máximo de absorção em 505 nm e cuja intensidade é proporcional a concentração de glicose na amostra.

As amostras foram preparadas com os volumes apresentados na Tabela 11, homogeneizadas e submetidas a 37 °C por 10 minutos. Posteriormente, a absorbância das amostras foi medida em 505 nm em um espectrofotômetro PerkinElmer Lambda 35.

Tabela 11 – Volumes utilizados para preparação das soluções para leitura no UV-Vis.

	Branco	Padrão	Amostra
STD	-	30 µL	-
Amostra	-	-	30 µL
R1	3,0 mL	3,0 mL	3,0 mL

A concentração de glicose foi determinada de acordo com a Equação (5).

$$\text{Glicose (mg. dL}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Absorbância da Amostra}}{\text{Absorbância do Padrão}} \times \text{Concentração do Padrão (mg. dL}^{-1}\text{)} \quad (5)$$

### 3.6. Determinação da Concentração de Açúcares e Ácidos por meio de HPLC.

As biomassas pré-tratadas conforme o item 3.3.3.3 desse trabalho, quais sejam P1, P2 e P3, bem como sua versão *in natura* foram submetidas a determinação da concentração de açúcares e ácidos por meio de metodologia de *High-performance liquid chromatography* (HPLC) de acordo com metodologia de referência utilizada pela Embrapa Agroenergia em Sluiter *et al* (2016) [58], previamente essas amostras foram hidrolisadas conforme item 3.4.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Caracterização Composicional da Biomassa Lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica de cana de açúcar foi coletada do resíduo de uma pastelaria localizada no Guará 2 – Brasília DF, o bagaço de cana foi lavado para retirada de resíduos de açúcares provenientes do caldo extraído, seco em estufa a 110 °C e, posteriormente, moído em moinho de facas tipo Willye Super da Fortinox modelo STAR FT-82/2. O material obtido foi submetido à peneira granulométrica passando pela peneira de 40 Mesh e ficando retido na 60 Mesh (granulometria entre 2,5 e 4,2 mm).

Como início do estudo procedeu-se a caracterização composicional da biomassa, na Tabela 12 são apresentados os valores correspondentes a composição química da biomassa de cana de açúcar utilizada nesse estudo (verificados conforme item 3.2.1)

Tabela 12 – Caracterização físico-química dos componentes da biomassa lignocelulósica de cana de açúcar.

Composição (%)	Biomassa de cana de açúcar
Celulose	27,09
Cinzas	0,37
Extrativos	26,26
Hemicelulose	19,71
Holocelulose	46,80
Lignina Insolúvel	16,23
Lignina Solúvel	ND
Umidade	9,94

A análise de composição de materiais lignocelulósicos é bastante afetada pela intensa associação entre as macromoléculas, no trabalho desenvolvido por Cerqueira *et al* (2007) [59] a quantidade verificada de celulose e lignina na biomassa de cana de açúcar era de 44,9 % e 23,8 %, respectivamente. No trabalho desenvolvido por Santos *et al* (2014) [60] a palha (folhas e ponteiro) de cana de açúcar de um mesmo cultivar (RB867515) foi analisada em diferentes estados brasileiros (MG, SP, PR, MT e AL) e apresentou uma concentração média de celulose e lignina de 44,3 % e 19,1 %, respectivamente. A comparação entre valores constantes da literatura e os valores do bagaço de cana de cana de açúcar caracterizado na Tabela 12 possibilita concluir que o resíduo em estudo foi obtido de uma variedade com menor disponibilidade de celulose. Optou-se por continuar os estudos com esse material, em função do curto espaço de tempo disponível para desenvolvimento desse trabalho. Vale ressaltar que é a diversificação genotípica que garante a estabilidade da cultura de cana de açúcar no Brasil, uma vez que cria uma barreira para os surtos epidêmicos. [61] Além disso, condições de colheita, métodos de estocagem e processamento podem influenciar na composição do bagaço coletado.

### 4.2. Estudo da Cinética da Hidrólise Ácida

No presente trabalho a hidrólise dos materiais é a etapa que permite a quantificação da glicose conforme itens 3.4 e 3.5. Sendo assim, com o objetivo de avaliar a melhor condição de hidrólise, foi desenvolvido um estudo de cinética de hidrólise da biomassa *in natura*. Após a determinação da condição ótima de hidrólise do material, todos os ensaios foram realizados na mesma condição a fim de garantir que a hidrólise não seja uma variável a influenciar o rendimento reacional.

O estudo foi realizado com 0,5 g de biomassa *in natura* colocada em frascos com 40 mL de soluções de ácido sulfúrico, cujas concentrações variaram de acordo com a *Tabela 13*. A reação foi realizada em uma autoclave à pressão constante e uma alíquota do hidrolisado de cada solução foi retirada nos tempos definidos na *Tabela 13* e avaliadas conforme item 3.5.

Vale ressaltar que o método de quantificação da glicose utilizado nesse trabalho é um método de *screening* já utilizado e validado no trabalho desenvolvido por Grossi (2015) [62]. Neste estudo as quantidades de glicose produzida pela hidrólise ácida foram avaliadas pela técnica tradicional de HPLC (*High-performance liquid chromatography*) e pelo método de UV-Vis, chegando à conclusão de que os resultados eram equivalentes. Sendo assim, no presente estudo optou-se por trabalhar com a avaliação de produção de glicose pelo método colorimétrico, mais econômico e tão eficiente quanto o método tradicional.

*Tabela 13 – Parâmetros avaliados no estudo de cinética de hidrólise ácida de biomassa lignocelulósica.*

Concentração de ácido sulfúrico (%)	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0	-	-	-
Tempo (min.)	15	30	60	90	120	150	180	210

É esperado que condições reacionais mais severas, ou seja, maior tempo reacional e maior concentração da solução de ácido sulfúrico, levem a obtenção de maiores concentrações de glicose a partir da hidrólise da celulose. Porém, condições extremas de hidrólise favorecem a produção de produtos de degradação indesejados em função de sua atuação como inibidores no processo de fermentação, como os compostos furfural e 5-hidroximetilfurfural. [63]

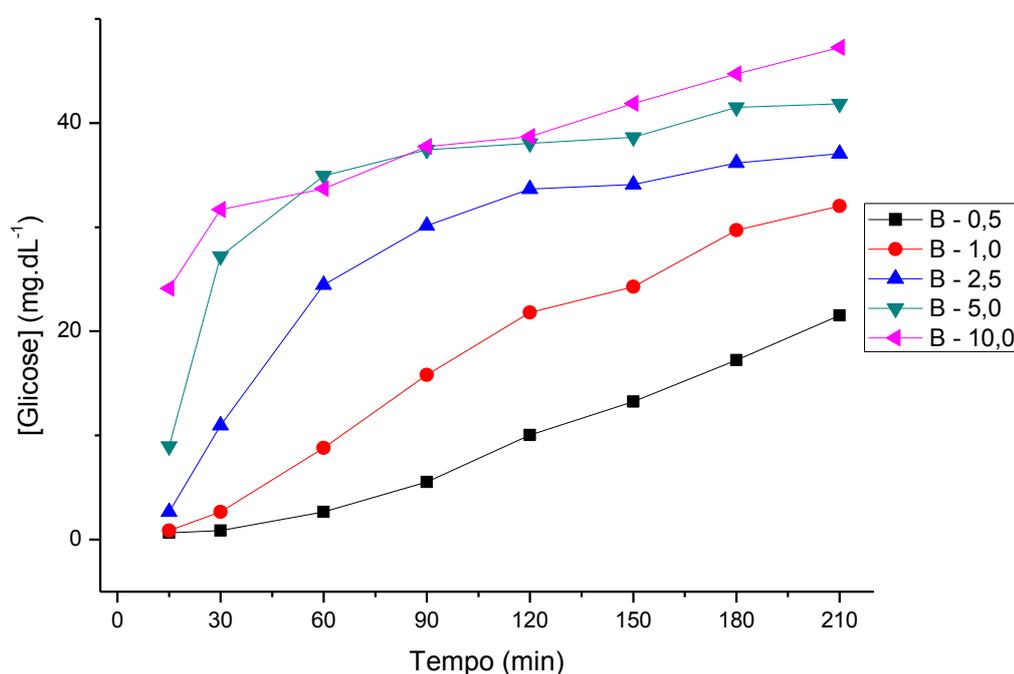
A tendência mencionada no parágrafo anterior pode ser observada na *Tabela 14* a seguir, à medida que o tempo reacional aumenta as concentrações de glicose obtidas aumentam independente da concentração de ácido sulfúrico utilizada. Soluções de ácido sulfúrico mais concentradas produzem, progressivamente, uma maior quantidade de glicose nos mesmos tempos reacionais.

*Tabela 14 – Concentração de glicose (mg.dL<sup>-1</sup>) obtida a partir das reações de hidrólise ácida nas concentrações de 0,5 %, 1,0 %, 2,5 %, 5,0 % e 10,0 %, monitoradas durante os tempos de 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 minutos.*

Tempo (min.)	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] 0,5 %	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] 1,0 %	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] 2,5 %	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] 5,0 %	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] 10,0 %
	[Glicose] (mg.dL <sup>-1</sup> )				
15	0,65	0,88	2,65	8,95	24,11
30	0,88	2,65	10,98	27,21	31,69

60	2,65	8,79	24,47	34,92	33,68
90	5,52	15,81	30,15	37,44	37,73
120	10,03	21,82	33,65	38,06	38,71
150	13,26	24,27	34,11	38,65	41,88
180	17,25	29,70	36,16	41,52	44,72
210	21,53	32,02	37,05	41,85	47,24

Transpondo as informações da *Tabela 14* para o *Gráfico 2* obtemos curvas que representam a evolução da concentração de glicose produzida, em  $\text{mg.dL}^{-1}$ , de acordo com o tempo reacional, nas soluções de diferentes concentrações de ácido sulfúrico. É possível observar que à medida que a concentração de ácido sulfúrico aumenta a concentração de glicose produzida também aumenta, comportamento que já era esperado em acordo com o referencial teórico. Porém, é possível observar que o incremento não é tão significativo nas soluções de concentrações ácidas de 5,0 % e 10,0 %, sendo assim, optou-se por utilizar a concentração de ácido sulfúrico de 5,0 % para realização dos demais ensaios desenvolvidos nesse trabalho. Como discutido na revisão bibliográfica a hidrólise ácida utilizando soluções menos concentradas apresenta a vantagem de ser mais econômica e ambientalmente favorável, em função do consumo de menor quantidade de ácido e aumento da vida útil dos equipamentos, além de diminuir a produção de produtos de degradação.

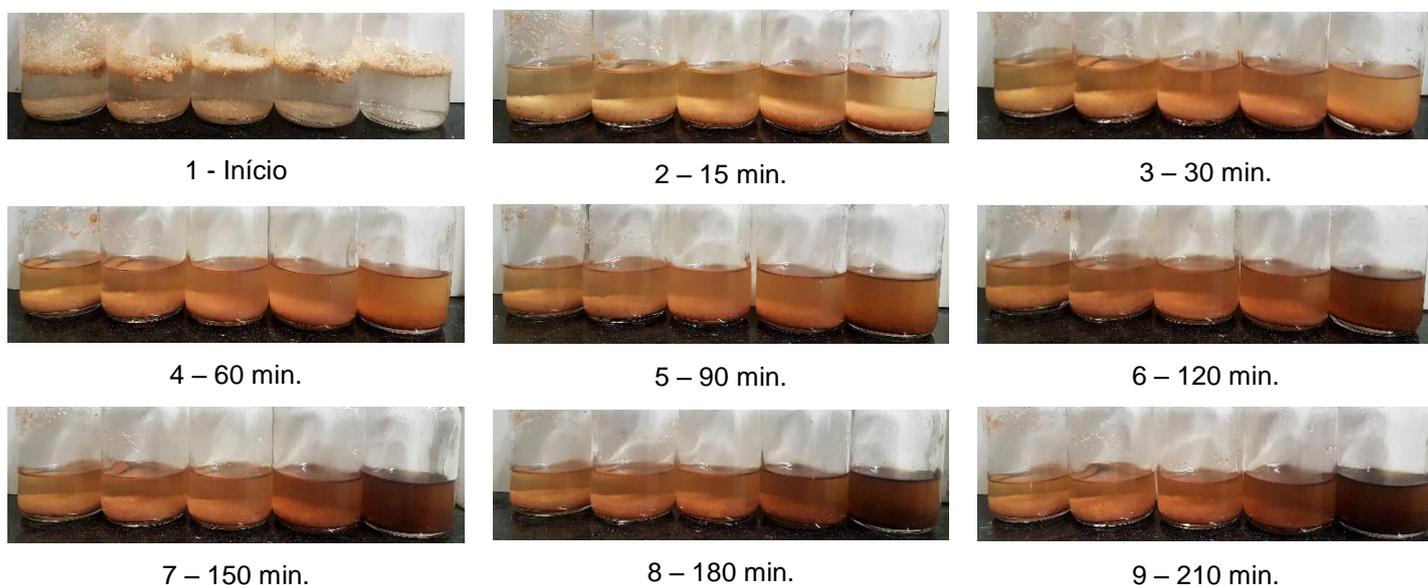


*Gráfico 2 – Cinética da reação de hidrólise ácida de biomassa lignocelulósica conduzida nas concentrações de 0,5 %, 1,0 %, 2,5 %, 5,0 e 10,0 % de ácido sulfúrico em termos de concentração de glicose produzida.*

É possível observar no *Gráfico 2* que depois de decorrido o tempo reacional de 120 minutos a inclinação das curvas começa a suavizar o que indica menor crescimento na

produção de glicose mesmo com aumento no decurso do tempo reacional. Avaliando a curva da produção de glicose com solução de ácido sulfúrico de 5,0 %, concentração definida para realização dos testes, é possível observar que a partir de 180 minutos a reação não apresenta mais evolução. Dessa forma, optou-se por conduzir todos os experimentos com a etapa de hidrólise com condições constantes, quais sejam solução de ácido sulfúrico 5,0 % por 180 minutos em autoclave à pressão constante.

Na *Figura 7* a seguir é possível acompanhar a evolução da cinética de hidrólise da biomassa por meio das imagens retiradas em cada tempo reacional avaliado. A coloração escura observada no 5º frasco de cada imagem (da esquerda para a direita) a partir do tempo reacional de 120 minutos é indicativa de degradação da biomassa. A diferença entre as colorações dos demais frascos é pequena, e a persistência de material não reagente nos frascos, condiz com os baixos rendimentos reacionais obtidos e tabelados na Tabela 15 a seguir.



*Figura 7 – Acompanhamento da cinética da reação de hidrólise ácida da biomassa lignocelulósica. Em cada imagem estão em sequência as soluções de ácido sulfúrico nas concentrações de 0,5 %, 1,0 %, 2,5 %, 5,0 e 10,0 % da esquerda para a direita. De 1 a 9 as imagens correspondem aos tempos reacionais de 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 minutos.*

O rendimento reacional foi calculado a partir da estequiometria da reação de hidrólise da celulose em glicose. Adotou-se a premissa de que o pré-tratamento disponibilizaria toda a celulose presente na biomassa lignocelulósica, que corresponde a cerca de 27,09 % de sua composição (4.1), e a hidrólise converteria esta fração da biomassa em glicose conforme reação representada na Figura 8.

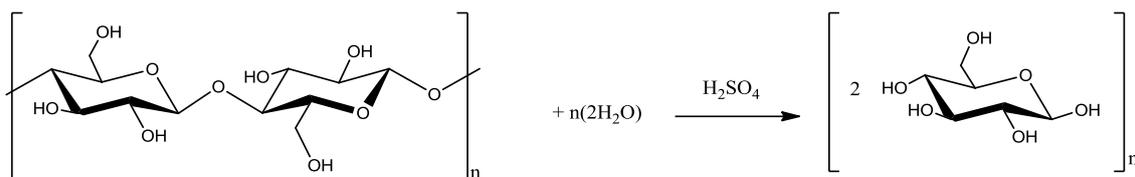


Figura 8 – Reação de hidrólise da celulose.

A concentração máxima de glicose que poderia ser produzida variou de acordo com a massa exata de biomassa lignocelulósica pesada. Assim foi possível avaliar a cinética reacional em termos de percentual de glicose produzido a partir de, aproximadamente, 0,5 g de biomassa lignocelulósica (Tabela 15 e Gráfico 3). Não é esperada variação no comportamento das curvas reacionais quando se altera a forma de apresentação dos dados em termos de concentração de glicose produzida e percentual de conversão da reação de hidrólise, porém a análise em termos percentuais permite uma visualização dos dados de maneira mais objetiva, uma vez que o alvo do trabalho é o incremento no percentual de glicose obtido a partir da biomassa lignocelulósica.

Tabela 15 – Percentual de glicose (%) obtido a partir das reações de hidrólise ácida nas concentrações de 0,5 %, 1,0 %, 2,5 %, 5,0 % e 10,0 %, monitoradas durante os tempos de 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 minutos.

Tempo (min.)	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]				
	0,5 %	1,0 %	2,5 %	5,0 %	10,0 %
	Rendimento (%)				
15	0	0	1	2	6
30	0	1	3	7	8
60	1	2	6	9	9
90	1	4	8	10	10
120	3	6	9	10	10
150	3	6	9	10	11
180	4	8	10	11	12
210	6	8	10	11	12

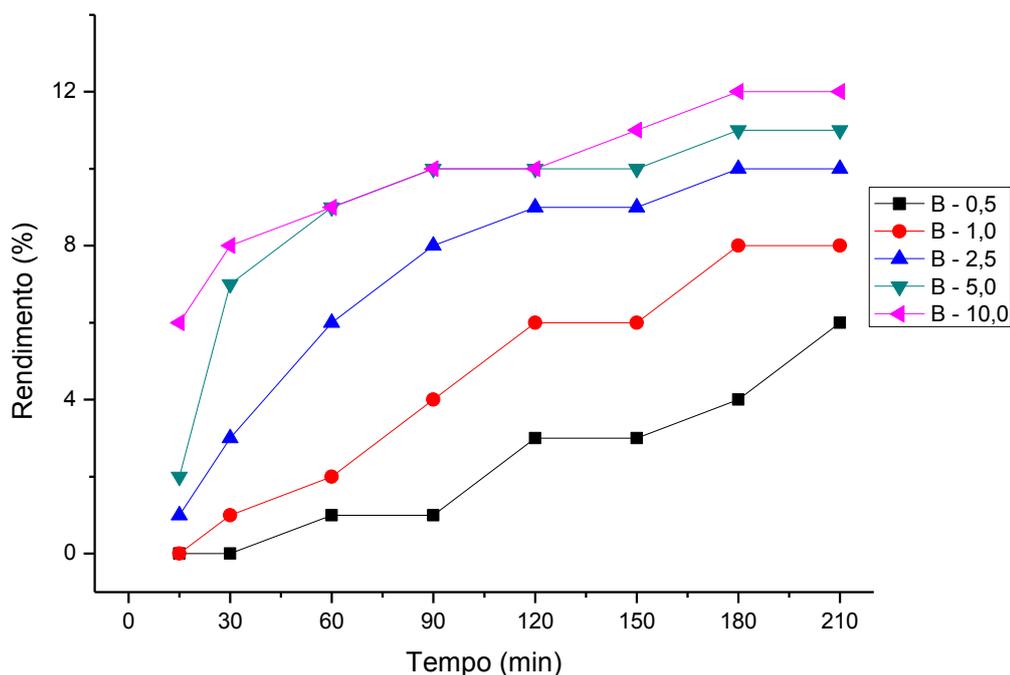


Gráfico 3 – Cinética da reação de hidrólise ácida de biomassa lignocelulósica conduzida nas concentrações de 0,5 %, 1,0 %, 2,5 %, 5,0 e 10,0 % de ácido sulfúrico em termos de percentual de glicose produzida.

### 4.3. Avaliação dos Estudos Fotocatalíticos

#### 4.3.1. Estudo Preliminar

O estudo preliminar para o tratamento da biomassa lignocelulósica de cana de açúcar por fotocatalise heterogênea foi conduzido com base em um planejamento experimental fatorial completo de  $2^3$ , com o objetivo de avaliar os parâmetros do processo oxidativo avançado (POA) adotado, quais sejam, o tempo reacional, o semicondutor e a concentração destes. Os tempos reacionais estudados foram 60 min e 120 min. A escolha do semicondutor ZnO como um dos fatores avaliados no estudo foi feita com base na análise dos estudos desenvolvidos por Kansal *et al* [64] que demonstraram que este se comportava como o semicondutor mais eficiente na degradação de lignina proveniente da biomassa de lignina extraída do licor negro de palha de trigo, já a escolha do semicondutor  $C_3N_4$  se deve aos avanços relatados por Ong *et al* [65] na utilização deste em diversos processos fotocatalíticos.

Após o tratamento fotocatalítico as amostras foram submetidas à hidrólise ácida (conforme item 3.4), uma vez que a variável resposta do estudo era a concentração de glicose. A observação visual dos frascos após a hidrólise já levantava a hipótese da baixa efetividade do POA adotado visto que a quantidade de resíduos sólidos restante era comparável à quantidade de biomassa pré-tratada adicionada ao sistema.

Após a quantificação da glicose presente no hidrolisado com a técnica apresentada no item 3.5 restou comprovado que o pré-tratamento nos moldes desenhados não foi eficiente como esperado. Como pode ser observado na *Tabela 16* todas as condições experimentais (realizadas conforme item 3.3.3.1) levaram a obtenção de concentrações de glicose similares. Os valores, além de apresentarem similaridade entre os diversos experimentos, também apresentaram similaridade com os resultados obtidos no estudo de cinética reacional. O desvio entre as replicatas foi alto praticamente para todos os experimentos.

*Tabela 16 – Resultados ([Glicose] (mg.dL<sup>-1</sup>)) do planejamento fatorial (2<sup>3</sup>) para avaliação dos fatores do POA para pré-tratamento de biomassa lignocelulósica.*

Teste	Tempo (min)	Semicondutor	Concentração semicondutor (% m/v)	[Glicose] (mg.dL <sup>-1</sup> )			Desvio Padrão
				1ª Reação	2ª Reação	Média	
1	60	ZnO	0,001	174,5	225,8	200,2	36,3
2	120	ZnO	0,001	194,4	173,4	183,9	14,8
3	60	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,001	179,9	2232,0	201,4	30,4
4	120	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,001	182,6	262,6	222,6	56,6
5	60	ZnO	0,01	199,4	209,3	204,4	7,0
6	120	ZnO	0,01	158,5	205,1	181,8	33,0
7	60	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,01	160,5	195,2	177,9	24,6
8	120	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,01	208,2	211,8	210,0	2,6

Em função dos valores experimentais obtidos e dos valores residuais para cada experimento, avaliaram-se os efeitos e a distribuição residual deste planejamento (*Figura 9*).

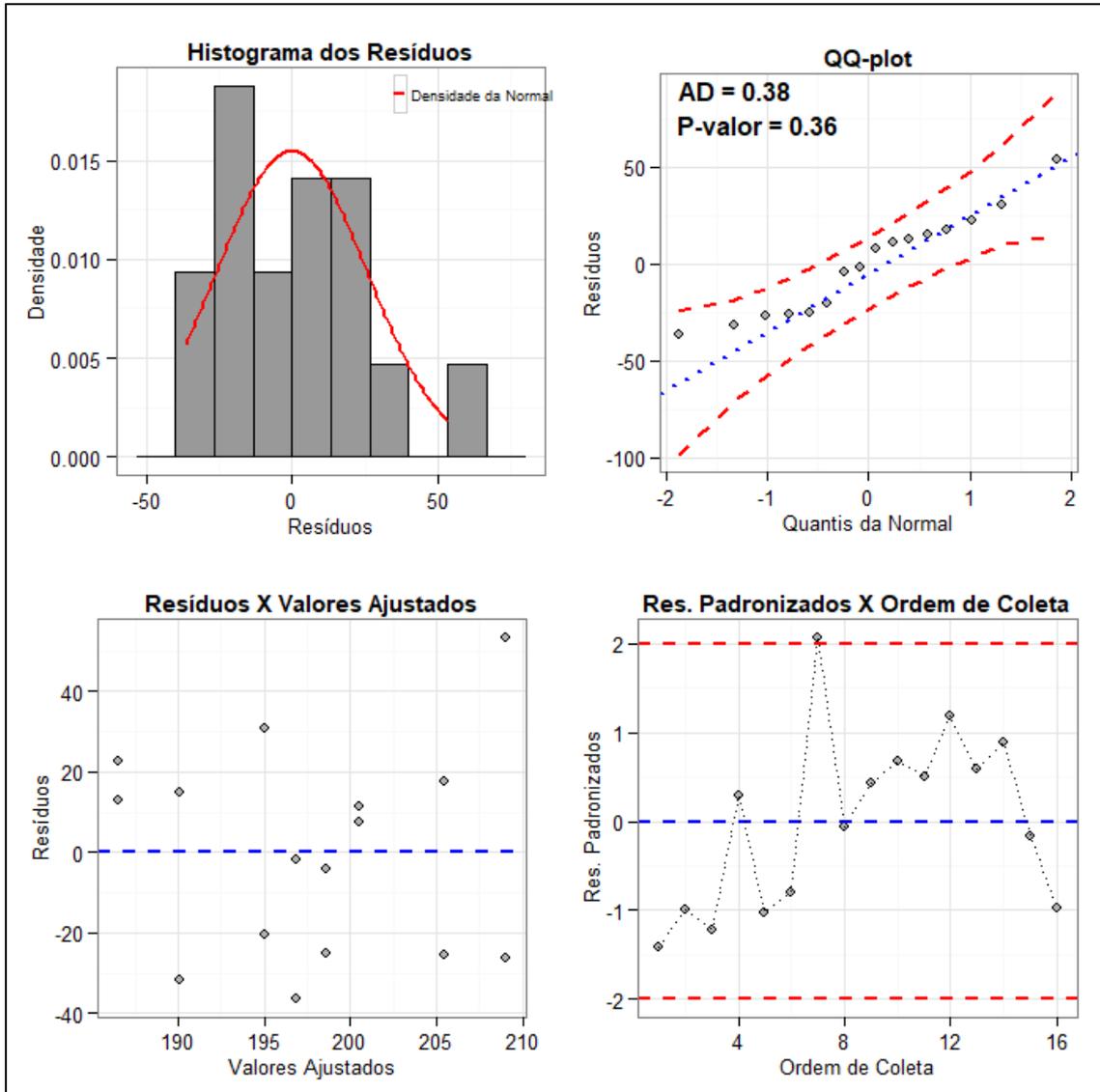


Figura 9 – Análise residual dos valores obtidos do planejamento fatorial ( $2^3$ ) para a avaliação dos fatores do POA.

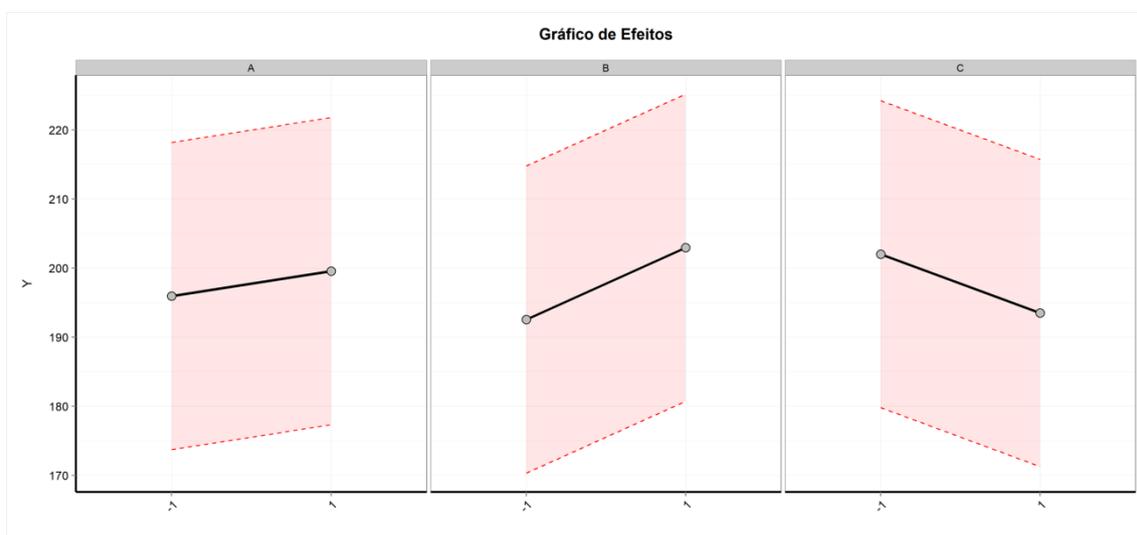
Analisando o histograma dos resíduos e o gráfico quantil-quantil da normal (QQ-plot), ambos na parte superior da Figura 9, é possível verificar que embora o QQ-plot não descarte a normalidade, o histograma indica uma assimetria na distribuição dos dados.

A estatística de qualidade de ajuste de Anderson-Darling (AD) mede a área entre a linha ajustada (com base na distribuição normal) e a função de distribuição empírica (que tem por base os pontos de dados). Valores maiores para a estatística de Anderson-Darling indicam que os dados não seguem a distribuição normal. Se o valor de  $p$  for maior do que o nível de significância, o que ocorre no caso em estudo, não há evidências suficientes para concluir que os dados não seguem uma distribuição normal.

No gráfico de resíduos contra valores ajustados esperava-se uma nuvem de pontos aleatória e homogênea em torno do eixo horizontal  $Y=0$ . O gráfico dos resíduos versus a ordem de coleta dos dados apresenta os indícios da independência ou não entre os resíduos. Se

algum comportamento sistemático fosse observado no gráfico, haveria indícios de que alguma variável "extra" influenciou os resultados do experimento, fato que viola uma das premissas básicas da ANOVA e comprometeria as conclusões do estudo.

Da análise dos efeitos principais dos parâmetros empregados para a fotodegradação da biomassa apresentados na *Figura 10* depreende-se que a variação do tempo reacional (parâmetro A) contribuiu pouco para efetividade do pré-tratamento uma vez que a inclinação da reta é pouco acentuada, já para o caso do parâmetro B (tipo de semicondutor) a inclinação da curva foi mais significativa indicando que o  $C_3N_4$  contribuiu melhor para o aumento na variável resposta e o aumento da concentração do semicondutor (parâmetro C) causou uma diminuição da efetividade do pré-tratamento.



*Figura 10 – Efeito principais sobre a resposta (concentração de glicose) obtida do planejamento fatorial ( $2^3$ ) do POA. O fator A corresponde ao tempo reacional (-1 = 60 min e +1 = 120 min), o fator B corresponde ao tipo de semicondutor (-1 = ZnO e +1 =  $C_3N_4$ ) e o fator C corresponde a concentração do semicondutor (-1 = 0,001 % e +1 = 0,01%).*

A avaliação das interações entre os fatores visa avaliar as interações existentes entre os parâmetros estudados no processo oxidativo avançado. Na análise gráfica das interações (*Figura 11*), existe um forte efeito de interação entre os fatores A x B (pois as linhas se cruzam, indicando que quando o fator B é igual 1 o efeito do fator A é completamente o oposto de quando o fator B é igual a -1). Os fatores A e C não interagem (linhas paralelas), já os fatores B e C interagem, porém de maneira menos significativa (linha se cruzam). Portanto a interação mais significativa foi observada entre os parâmetros tempo reacional (fator A) e tipo de semicondutor (fator B).

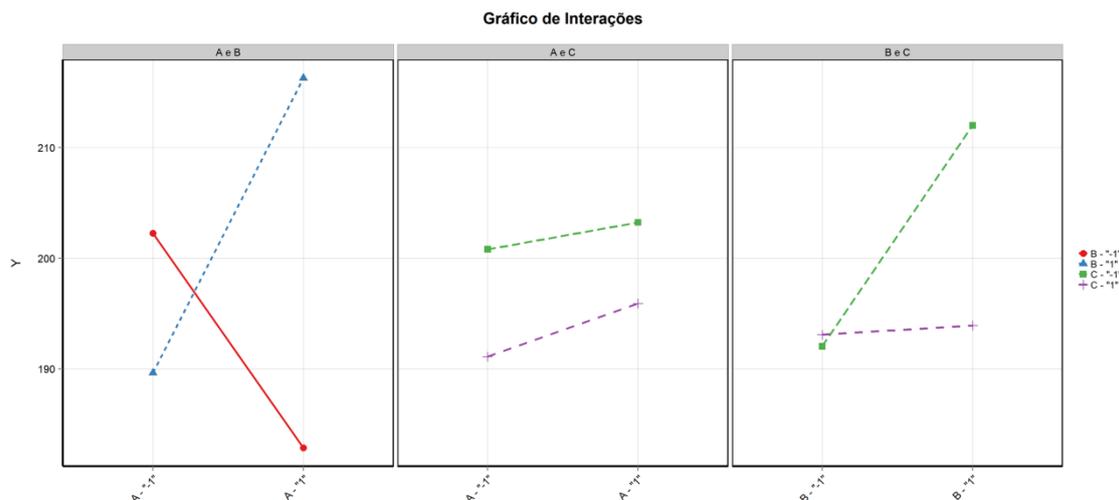


Figura 11 – Avaliação das interações entre os diferentes fatores sobre a variável de resposta (concentração de glicose) no POA investigado. O fator A corresponde ao tempo reacional (-1 = 60 min e +1 = 120 min), o fator B corresponde ao tipo de semiconductor (-1 = ZnO e +1 = C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) e o fator C corresponde a concentração do semiconductor (-1 = 0,001 % e +1 = 0,01%).

#### 4.3.2. Estudo da variação da concentração de semiconductor na fotocatalise heterogênea

Como foram observados diversos problemas nos dados obtidos no estudo preliminar, quais sejam a baixa taxa de conversão de celulose em glicose e as concentrações muito similares para diferentes níveis. Buscou-se alterar a abordagem do estudo e avaliar a influência da variação da concentração dos semicondutores na eficiência do processo fotocatalítico, em escalas mais elevadas.

Sendo assim, o estudo para o tratamento da biomassa lignocelulósica de cana de açúcar por fotocatalise heterogênea foi conduzido com os semicondutores ZnO e C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, já trabalhados no estudo preliminar e adicionou-se o semiconductor TiO<sub>2</sub> uma vez que este é amplamente utilizado em estudos de fotodegradação [66,67]. Foi adotado o tempo reacional de 60 minutos para realização dos experimentos. Foram preparadas soluções aquosas de ZnO, TiO<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nas concentrações de 0,1, 0,25, 0,5, 1,0, 2,5 e 5,0 %. Os estudos de fotocatalise heterogênea foram desenvolvidos com aproximadamente 1 g de biomassa nas combinações realizadas conforme item 3.3.3.2, sendo os resultados descritos na Tabela 17 a seguir.

Após o tratamento fotocatalítico as amostras foram submetidas à hidrólise ácida (conforme item 3.4) uma vez que a variável resposta do estudo era a concentração de glicose. O hidrolisado foi submetido à quantificação de glicose por meio da técnica apresentada no item 3.5.

Tabela 17 – Resultados do estudo da variação da concentração de semiconductor na fotocatalise heterogênea para pré-tratamento de biomassa lignocelulósica.

Experimento	Tempo (min)	Semiconductor	Concentração semiconductor	[Glicose] (mg.dL <sup>-1</sup> )	Rendimento (%)
-------------	-------------	---------------	----------------------------	----------------------------------	----------------

			(% m/v)		
B_Zn_0,1_1	60	ZnO	0,10	46,64	6%
B_Zn_0,25_1	60	ZnO	0,25	48,14	6%
B_Zn_0,5_1	60	ZnO	0,50	45,54	6%
B_Zn_1_1	60	ZnO	1,00	56,03	7%
B_Zn_2,5_1	60	ZnO	2,50	75,29	10%
B_Zn_5_1	60	ZnO	5,00	81,89	11%
B_Ti_0,1_1	60	TiO <sub>2</sub>	0,10	52,90	7%
B_Ti_0,25_1	60	TiO <sub>2</sub>	0,25	43,35	6%
B_Ti_0,5_1	60	TiO <sub>2</sub>	0,50	45,69	6%
B_Ti_1_1	60	TiO <sub>2</sub>	1,00	66,23	9%
B_Ti_2,5_1	60	TiO <sub>2</sub>	2,50	52,77	7%
B_Ti_5_1	60	TiO <sub>2</sub>	5,00	60,63	8%
B_C_0,1_1	60	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,10	54,88	7%
B_C_0,25_1	60	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,25	46,18	6%
B_C_0,5_1	60	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,50	67,02	9%
B_C_1_1	60	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1,00	198,48	-
B_C_2,5_1	60	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2,50	379,74	-

O rendimento reacional foi calculado a partir da estequiometria da reação de hidrólise da celulose em glicose. Adotou-se o pressuposto de que o pré-tratamento disponibilizaria toda a celulose presente na biomassa lignocelulósica, que corresponde a aproximadamente 27,09 % de sua composição (item 4.1), e a hidrólise converteria esta fração da biomassa em glicose conforme reação representada na Figura 8.

A concentração máxima de glicose que poderia ser produzida variou de acordo com a massa exata de biomassa lignocelulósica pesada, aproximadamente 1,0 g. Os valores obtidos para os experimentos B\_C\_1\_1 e B\_C\_2,5\_1 foram desconsiderados, uma vez que não foi possível remover completamente o semiconductor antes da submissão do produto à hidrólise e este, como possui coloração amarela intensa, acabou distorcendo o resultado do método de detecção e levando a um resultado de rendimento superior, não em função da produção de glicose, mas em virtude do nitreto de carbono absorver na região do ultravioleta utilizada para detecção no método colorimétrico [65].

Comparando os valores constantes na *Tabela 17* e os valores constantes na *Tabela 15* é possível observar que a utilização do processo oxidativo avançado levou a diminuição na produção de açúcar em termos percentuais, uma vez que causou a inibição da reação de hidrólise ácida. Foram utilizadas soluções aquosas dos semicondutores e, embora o produto pré-tratado tenha sido lavado, acreditamos que permaneceram resíduos destes semicondutores no material submetido à hidrólise que acabou sendo influenciada negativamente por esses componentes.

O rendimento máximo da reação de hidrólise ácida da biomassa nas condições em estudo, reação em solução de ácido sulfúrico 5,0 % por 180 minutos à pressão constante, sem realização de pré-tratamento foi de 11%. É possível observar na *Tabela 17*, além do fator de inibição da hidrólise ácida provocada pelo pré-tratamento fotocatalítico, os rendimentos não apresentam uma diferença quantitativa significativa e quando utilizado o semiconductor ZnO nas

concentrações de 2,5 % e 5,0 % o rendimento se aproxima do máximo obtido quando não é realizado pré-tratamento.

#### **4.3.3. Estudo da utilização da fotocatalise heterogênea como auxiliar em processos de pré-tratamento**

Uma vez que o estudo da influência da variação da concentração dos semicondutores na eficiência do processo fotocatalítico também não apresentou variações significativas no rendimento da hidrólise ácida da biomassa, realizou-se um estudo para avaliar a possibilidade da utilização da fotocatalise heterogênea como auxiliar na realização de outros pré-tratamentos. A combinação de pré-tratamentos se apresenta como uma possibilidade de redução de custos industriais conforme discutido na revisão bibliográfica.

Foram realizados mais estudos com métodos experimentais de pré-tratamento que têm sido testados no grupo de pesquisa de biomassa da UnB e vêm apresentando resultados positivos quando aplicados em diferentes biomassas.

Sendo assim, a biomassa lignocelulósica de cana de açúcar foi tratada conforme item 3.3.3.3 gerando os produtos doravante denominados P1, P2 e P3. No processo de produção de P1 o hipoclorito de sódio e o ácido acético foram combinados a fim de que o ácido acético tivesse potencializada sua ação como agente redutor. Da reação entre hipoclorito de sódio e ácido acético decorre a formação do íon hipoclorito, quando o pH está acima de 7,0 e ácido hipocloroso, quando o pH está abaixo de 7,0, como o pH da reação era ácido formou-se ácido hipocloroso responsável pela oxidação da lignina da biomassa. [68]

Quando da produção de P2 foi utilizado apenas hipoclorito de sódio, o objetivo era verificar se em meio básico a degradação da lignina seria mais eficiente e disponibilizaria os açúcares de maneira mais significativa. [68]

Para a produção de P3 utilizou técnica desenvolvida por Brum (2007) [55], nesse trabalho foram testados diferentes catalisadores e suas eficiências avaliadas para a esterificação de resíduos de beneficiamento de café. O catalisador N-bromossuccinamida (NBS), que apresentou os melhores resultados no estudo citado, foi utilizado para incrementar a reação de acetilação dos grupos hidroxílicos fenólicos da lignina conforme mecanismo apresentado na *Figura 12* a seguir. Neste mecanismo o anidrido acético reage com os grupos hidroxilas presentes na biomassa em estudo gerando como subproduto o ácido acético. Conforme estudos anteriores [55,69] é esperado que a reação de esterificação ocorra prioritariamente com a lignina em função da sua maior reatividade.

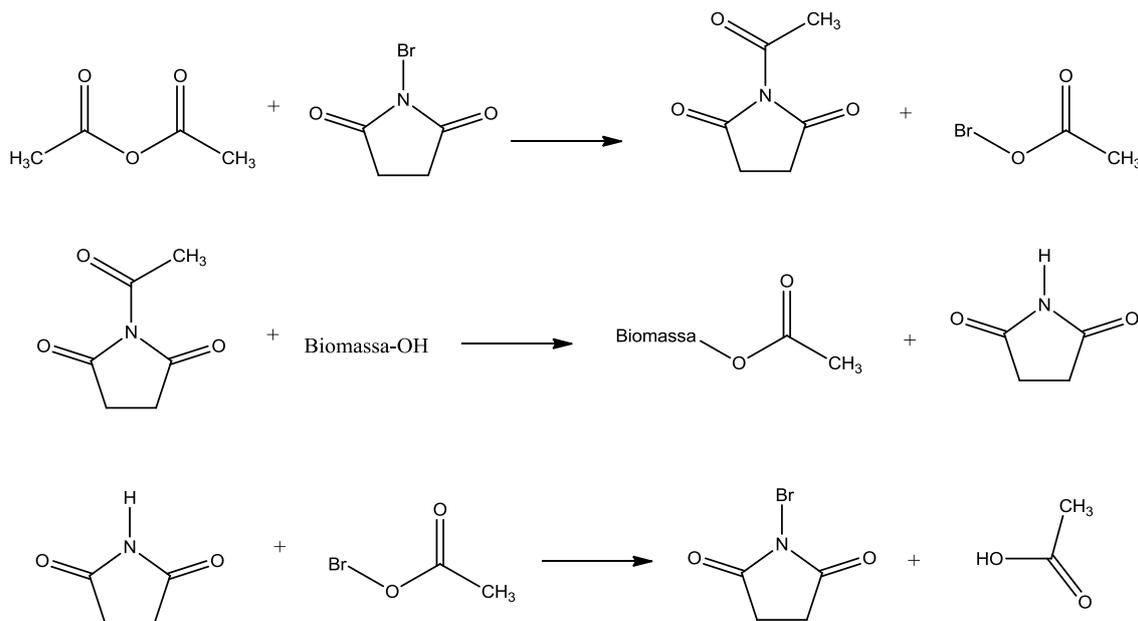


Figura 12 – Mecanismo de acetilação da biomassa catalisada pelo NBS. Adaptado de Nagarajappa et al (2015) [69]

Assim os tratamentos que geraram P1, P2 e P3 foram desenhados com o intuito de reduzir o poder recalcitrante da lignina e disponibilizar os açúcares para as fases posteriores de hidrólise. Para fins de comparação entre os materiais P1, P2 e P3 estes foram submetidos à hidrólise ácida (conforme item 3.4) sem passar pelo pré-tratamento fotocatalítico para o cálculo do rendimento máximo da reação de hidrólise ácida dos materiais nas seguintes condições: aproximadamente 0,5 g de biomassa em 40 mL de solução de ácido sulfúrico 5,0 % por 180 minutos à pressão constante e o hidrolisado foi submetido à quantificação de glicose por meio da técnica apresentada no item 3.5. O rendimento reacional foi calculado a partir da estequiometria da reação de hidrólise da celulose em glicose. Adotou-se o pressuposto de que o pré-tratamento disponibilizaria toda a celulose presente na biomassa lignocelulósica, que corresponde a, aproximadamente, 27,09 % de sua composição (4.1), e a hidrólise converteria esta fração da biomassa em glicose conforme reação representada na Figura 8.

Na Tabela 18 é possível observar que a acetilação, processo desenvolvido no experimento P3, foi o mais eficiente na conversão dos açúcares da celulose em glicose, apresentando um rendimento de 25 %. Já a submissão da biomassa as reações em meio ácido ou básico tiveram taxa de conversão muito similares e, embora tenham permitido um aumento na produção de glicose em comparação com os resultados do experimento descrito em 4.3.2.

Tabela 18 – Concentração ( $\text{mg.dL}^{-1}$ ) e percentual de glicose obtida a partir das reações de hidrólise ácida na concentração de 0,5 % por 180 minutos à pressão constante dos materiais P1, P2 e P3.

Experimento	[Glicose] ( $\text{mg.dL}^{-1}$ )	Rendimento (%)
P1	45,93	12
P2	41,77	11
P3	94,32	25

Como o experimento visava avaliar a capacidade da fotocatalise heterogênea em atuar como processo adicional aos pré-tratamentos testados (conforme item 3.3.3.3) aumentando a capacidade de disponibilização de glicose em materiais de difícil conversão optou-se por testar os produtos P1 e P2 com as reações de fotocatalise heterogênea.

Inicialmente o produto P1 foi submetido a fotocatalise heterogênea com os semicondutores ZnO, TiO<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Foi adotado o tempo reacional de 60 minutos para o estudo. Foram preparadas soluções aquosas de ZnO, TiO<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nas concentrações de 0,01, 0,1, 0,5 e 1,0 %. Os estudos de fotocatalise heterogênea foram desenvolvidos com, aproximadamente, 0,5 g de biomassa nas combinações descritas na Tabela 19.

Após o tratamento fotocatalítico as amostras foram submetidas à hidrólise ácida (conforme item 3.4) uma vez que a variável resposta do estudo era a concentração de glicose. O hidrolisado foi submetido a quantificação de glicose por meio da técnica apresentada no item 3.5.

*Tabela 19 – Resultados do estudo da atuação da fotocatalise heterogênea como auxiliar no processo de pré-tratamento P1, com variação da concentração do semicondutor.*

Experimento	Tempo (min)	Semicondutor	Concentração semicondutor (% m/v)	[Glicose] (mg.dL <sup>-1</sup> )	Rendimento (%)
P1_Zn_0,01_1	60	ZnO	0,01	32,50	9
P1_Zn_0,1_1	60	ZnO	0,10	28,55	7
P1_Zn_0,5_1	60	ZnO	0,50	30,63	8
P1_Zn_1_1	60	ZnO	1,00	23,53	6
P1_Ti_0,01_1	60	TiO <sub>2</sub>	0,01	33,63	9
P1_Ti_0,1_1	60	TiO <sub>2</sub>	0,10	42,78	11
P1_Ti_0,5_1	60	TiO <sub>2</sub>	0,50	52,69	14
P1_Ti_1_1	60	TiO <sub>2</sub>	1,00	36,96	10
P1_C_0,01_1	60	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,01	24,94	7
P1_C_0,1_1	60	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,10	26,38	7
P1_C_0,5_1	60	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,50	27,85	7
P1_C_1_1	60	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1,00	23,04	6

O rendimento reacional foi calculado a partir da estequiometria da reação de hidrólise da celulose em glicose. Adotou-se o pressuposto de que o pré-tratamento disponibilizaria toda a celulose presente na biomassa lignocelulósica, que corresponde a, aproximadamente, 27,09 % de sua composição (4.1), e a hidrólise converteria esta fração da biomassa em glicose conforme reação representada na Figura 8.

Novamente observou-se resultados semelhantes aos obtidos nos experimentos desenvolvidos nos itens 4.3.1 e 4.3.2. Ficou caracterizado que o C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> não era adequado para a utilização como semicondutor da reação de fotocatalise, pois, uma vez que não era passível de remoção de forma simples e eficiente da biomassa, acabou dificultando a reação de hidrólise da biomassa. Mesmos com a utilização de semicondutores consagrados pela literatura como eficientes em processos fotocatalíticos, no caso ZnO e TiO<sub>2</sub>, ocorreu uma sensível inibição da hidrólise ácida, uma vez que o rendimento de todos os experimentos foi bastante similar.

Com intuito de confirmar os dados obtidos a partir do experimento com P1 utilizou-se a biomassa P3 para avaliar os estudos com a utilização de fotocatalise heterogênea como auxiliar no processo de pré-tratamento. Porém, como os resultados com a utilização de  $C_3N_4$  foram reiteradamente negativos optou-se por deixá-lo de fora dos testes e trabalhar apenas com os semicondutores ZnO e  $TiO_2$ . Assim o material P3 foi submetido a fotocatalise heterogênea com os semicondutores ZnO e  $TiO_2$ . Foi adotado o tempo reacional de 60 minutos para o estudo. Foram preparadas soluções aquosas de ZnO e  $TiO_2$  na concentração de 1,0 %. Os estudos de fotocatalise heterogênea foram desenvolvidos com, aproximadamente, 0,5 g de biomassa nas combinações descritas na *Tabela 20*.

Após o tratamento fotocatalítico as amostras foram submetidas à hidrólise ácida (conforme item 3.4) uma vez que a variável resposta do estudo era a concentração de glicose. O hidrolisado foi submetido a quantificação de glicose por meio da técnica apresentada no item 3.5.

*Tabela 20 – Resultados do estudo da atuação da fotocatalise heterogênea como auxiliar no processo de pré-tratamento P3, com variação da concentração do semicondutor.*

Experimento	Tempo (min)	Semicondutor	Concentração semicondutor (% m/v)	[Glicose] ( $mg \cdot dL^{-1}$ )	Rendimento (%)
P3_Zn_1_1	60	ZnO	1,00	64,72	17
P3_Ti_1_1	60	$TiO_2$	1,00	67,59	18

Assim o tratamento fotocatalítico não foi eficiente na incrementação da produção de glicose do produto P3 que, somente com o processo de acetilação, já apresentava um potencial de conversão de 25 %. Contrariando o referencial teórico estudado os processos de fotocatalise heterogênea não se mostraram eficientes como processo de pré-tratamento de biomassa *in natura*.

#### **4.4. Determinação da Concentração de Açúcares e Ácidos por meio de HPLC.**

Como durante todo esse trabalho optou-se pela determinação apenas do teor de glicose das soluções pelo método de *screening* já utilizado e validado no trabalho desenvolvido por Grossi (2015) [62], em função de sua rapidez, facilidade e baixo custo, foi interessante avaliar os últimos produtos produzidos, quais sejam P1, P2 e P3, mesmo com resultados não tão satisfatórios, para avaliar a presença de demais substâncias que pudessem ser de interesse do estudo.

Sendo assim, as biomassas pré-tratadas conforme o item 3.3.3.3 desse trabalho, quais sejam P1, P2 e P3, bem como sua versão *in natura* foram submetidas a determinação da concentração de açúcares e ácidos por meio de metodologia de *High-performance liquid chromatography* (HPLC) de acordo com metodologia de referência utilizada pela Embrapa Agroenergia em Sluiter *et al* (2016) [58], previamente essas amostras foram hidrolisadas conforme item 3.4

Na *Tabela 21* e na *Tabela 22* estão elencados os resultados obtidos para determinação dos açúcares: arabinose, galactose, glicose, xilose e manose e ácidos orgânicos: ácido fórmico, ácido acético e ácido levulínico, respectivamente. Na *Tabela 21* pode-se observar que as concentrações de xilose produzida em  $\text{g L}^{-1}$  foram significativas apenas para os processos P1 e P2, mesmo estas concentrações, quando comparadas com as obtidas pelos estudos realizados por Vaz Jr. *et al* (2017) [70], são praticamente irrisórias. A maior concentração de glicose produzida corresponde ao processo de pré-tratamento P3, cujo objetivo era diminuir a cristalinidade da celulose para facilitar a reação de hidrólise.

*Tabela 21 – Concentração de açúcares obtidos nos hidrolisados da biomassa in natura e biomassas pré-tratadas conforme item 3.3.3.3.*

Experimento	Arabinose ( $\text{g L}^{-1}$ )	Galactose ( $\text{g L}^{-1}$ )	Glicose ( $\text{g L}^{-1}$ )	Xilose ( $\text{g L}^{-1}$ )	Manose ( $\text{g L}^{-1}$ )
P1	0,30	0,08	0,54	3,01	n.a.
P2	0,31	0,09	0,51	3,00	n.a.
P3	0,13	0,05	0,89	1,08	n.a.
Biomassa <i>in natura</i>	0,27	0,09	0,64	2,61	0,02

Na *tabela 11* é possível observar que apenas no processo P3 ocorre a produção significativa de ácido acético o que já era esperado em função do mecanismo apresentado na *Figura 12*. Os demais ácidos foram produzidos em quantidade insignificante.

*Tabela 22 – Concentração dos ácidos orgânicos obtidos no hidrolisados da biomassa in natura e biomassas pré-tratadas conforme item 3.3.3.3.*

Experimento	Ácido Fórmico ( $\text{g L}^{-1}$ )	Ácido Acético ( $\text{g L}^{-1}$ )	Ácido Levulínico ( $\text{g L}^{-1}$ )
P1	0,05	0,49	0,01
P2	0,05	0,52	0,01
P3	0,03	2,46	0,01
Biomassa <i>in natura</i>	0,02	0,54	0,03

Na *tabela 12* são apresentados os resultados das concentrações de glicose obtidos a partir dos métodos de UV-Vis e de HPLC sendo possível observar que a diferença entre os resultados é pequena, o que corrobora os estudos desenvolvidos por Grossi (2015) [62] e justifica a utilização de um método mais econômico e rápido para agilizar os estudos realizados nesse trabalho.

*Tabela 23 – Comparação dos resultados de concentração de glicose em  $\text{g L}^{-1}$  por meio das diferentes metodologias, sendo que a primeira metodologia trata-se de um método rápido e a segunda trata-se do método consolidado na literatura.*

Experimento	Glicose ( $\text{g L}^{-1}$ ) conforme item 3.5	Glicose ( $\text{g L}^{-1}$ ) conforme item 3.6	Diferença
P1	0,46	0,54	-0,08
P2	0,42	0,51	-0,09
P3	0,94	0,89	0,05

## 5. Conclusões

O etanol de segunda geração apresenta-se como uma alternativa promissora para a disposição de resíduos agroindustriais de maneira eficiente e rentável. A etapa de pré-tratamento continua sendo o maior desafio a confirmação dessa opção com uma alternativa tecnológica viável. Com o estudo apresentado pode se verificar que apenas a modificação química da celulose facilitou a liberação de açúcares fermentescíveis a partir da hidrólise ácida (reação P3). A utilização da fotocatalise heterogênea como uma tecnologia de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica para produção de etanol de segunda geração infelizmente não se mostrou viável, foram observados problemas relacionados a retirada do catalisador do material lignocelulósico que inviabilizaram a adequada hidrólise da celulose.

Uma opção que deve ser testada em trabalhos futuros é a utilização da fotocatalise homogênea com utilização de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) como tecnologia para a disponibilização da celulose presente no material lignocelulósico, a partir do consumo da lignina. Nessa condição os problemas de homogeneização e retirada do catalisador não serão enfrentados, visto que o peróxido de hidrogênio será totalmente consumido na reação.

Além disso, em estudos futuros espera-se obter rendimentos consideráveis em valores de glicose para que se possa verificar as implicações que a utilização de fotocatalise como tecnologia para o pré-tratamento de biomassa lignocelulósica pode implicar no processo de fermentação e ainda na especificação do etanol combustível brasileiro.

## 6. Bibliografia

GONZALEZ, R. et al. Economics of cellulosic ethanol production in a thermochemical pathway for softwood, hardwood, corn stover and switchgrass. **Fuel Processing Technology**, v. 94, p. 113-122, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E1705 - Standard Terminology Relating to Biotechnology, 2015.

AGBOR, V. B. et al. Biomass pretreatment: fundamentals toward application. **Biotechnology Advances**, v. 29, p. 675-685, 2011.

VIKARI, L.; VEHEMAANPERÄ, J.; KOIVULA, A. Lignocellulosic ethanol: from science to industry. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 13-24, 2012.

KSIBI, M. et al. Photodegradation of lignin from black liquor using a UV/TiO<sub>2</sub> system. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 154, p. 211-218, 2003.

PERALTA-ZAMORA, P. et al. Evaluation of ZnO, TiO<sub>2</sub> and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents. **Chemosphere**, v. 36, p. 2119-2133, 1998.

KANSAL, S. K.; SINGH, M.; SUD, D. Studies on TiO<sub>2</sub>/ZnO photocatalysed degradation of lignin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 412-417, 2008.

YAN, J. et al. Nitrogen-rich graphitic carbon nitride: controllable nanosheet-like morphology, enhanced visible light absorption and superior photocatalytic performance. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 508, p. 257-264, 2016.

WEE-JUN, O. et al. Graphitic Carbon Nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? **Chemical Reviews**, v. 116, p. 7159-7329, 2016.

FIOREZE, M.; DOS SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital**, v. 18, p. 79-91, 2014.

LEHTONEN, M. Social sustainability of the Brazilian bioethanol: power relations in a

1. centre-periphery perspective. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 2425-2434, 2011.

RICO, J. A. P.; MERCEDES, S. S. P.; SAUER, I. L. Genesis and consolidation of  
2. the Brazilian bioethanol: a review of policies and incentive mechanisms. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 1874-1887, 2010.

BIODIESELBR. Disponível em: <[https://www.biodieselbr.com/proalcool/pro-](https://www.biodieselbr.com/proalcool/proalcool/programa-etanol)  
3. alcool/programa-etanol>. Acesso em: 03 Maio 2019.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA DE AÇÚCAR - UNICA. Disponível em:  
4. <[http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-](http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=31&tipoHistorico=2)  
moagem.php?idMn=31&tipoHistorico=2>. Acesso em: 18 Fevereiro 2018.

CENTRO NACIONAL DE PESQUISA EM ENERGIA E MATERIAIS. **Eletrificação**  
5. **de veículos e o futuro do etanol combustível no Brasil**. [S.l.], p. 16. 2018.

XU, J.; LI, M.; NI, T. Feedstock for bioethanol production from a technological  
6. paradigm perspective. **BioResources**, v. 10, n. 3, p. 6285-6304, 2015.

PEREIRA, S. C. et al. 2G ethanol from the whole sugarcane lignocellulosic  
7. biomass. **Biotechnology for Biofuels**, v. 8, p. 44, 2015.

MARRIOTT, P. E.; GÓMEZ, L. D.; MCQUEEN-MASON, S. J. Unlocking the  
8. potential of lignocellulosic biomass through plant science. **New Phytologist**, v. 209, p. 1366-1381, 2016.

PEREIRA, S. C. et al. Physical-chemical-morphological characterization of the  
9. whole sugarcane lignocellulosic biomass used for 2G ethanol production by spectroscopy and microscopy techniques. **Renewable Energy**, v. 87, p. 607-617, 2016.

SOCCOL, C. R. et al. Bioethanol from lignocelluloses: status and perspectives in  
0. Brazil. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4820-4825, 2010.

CARDONA, C. A.; QUINTERO, J. A.; PAZ, I. C. Production of bioethanol from  
1. sugarcane bagasse: status and perspectives. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4754-4766, 2010.

GALBE, M.; ZACCHI, G. Pretreatment: the key to efficient utilization of  
2. lignocellulosic materials. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 70-78, 2012.

QI, Y.; HEMPELMANN, R.; VOLMER, D. Shedding light on the structures of lignin

3. compounds: photo-oxidation under artificial UV light and characterization by high resolution mass spectrometry. **Anal Bioanal Chem**, v. 408, p. 8203-8210, 2016.

SANTOS, A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol.  
4. **Química Nova**, v. 5, p. 1004-1010, 2012.

Disponível em: <[https://en.wikipedia.org/wiki/Henri\\_Braconnot](https://en.wikipedia.org/wiki/Henri_Braconnot)>. Acesso em: 04  
5. Maio 2019.

JUNG, Y. H. et al. Dilute acid pretreatment of lignocellulose for whole slurry ethanol  
6. fermentation. **Bioresource Technology**, v. 132, p. 109-114, 2013.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a  
7. review. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 1-11, 2002.

MOSIER, N. et al. Features of promising technologies for pretreatment  
8. of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 673-686, 2005.

ALVIRA, P. et al. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production  
9. process based on enzymatic hydrolysis: a review. **Bioresource Technology**, v. 101, p.  
4851-4861, 2010.

KANG, H.-K.; KIM, D. Efficient bioconversion of rice straw to ethanol with TiO<sub>2</sub>/UV  
10. pretreatment. **Bioprocess Biosyst Eng**, v. 35, p. 43-48, 2012.

JÖNSSON, L. J.; MARTÍN, C. Pretreatment of lignocellulose: formation of inhibitory  
11. by-products and strategies for minimizing their effects. **Bioresource Technology**, v. 199, p.  
103-112, 2016.

CHIARAMONTI, D. et al. Review of pretreatment processes for lignocellulosic  
12. ethanol production, and development of an innovative method. **Biomass and Bioenergy**, v.  
46, p. 25-35, 2012.

VASCONCELOS, S. M. D. et al. Diluted phosphoric acid pretreatment for production  
13. of fermentable sugars in a sugarcane-based biorefinery. **Bioresource Technology**, v. 135,  
p. 46-52, 2013.

BALI, G. et al. The effect of alkaline pretreatment methods on cellulose structure  
14. and accessibility. **ChemSusChem**, v. 8, p. 275-279, 2015.

RAVINDRAN, R.; JAISWAL, A. K. A comprehensive review on pre-treatment

5. strategy for lignocellulosic food industry waste: challenges and oportunities. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 92-102, 2016.

JACQUET, N. et al. Influence of steam explosion on physicochemical properties and hydrolysis rate of pure cellulose fibers. **Bioresource Technology**, v. 121, p. 221-227, 2012.

CANTERO, D. A. et al. Simultaneous and selective recovery of cellulose and hemicellulose fractions from wheat bran by supercritical water hydrolysis. **Green Chemistry**, v. 17, p. 610, 2015.

RABEMANOLONTSOA, H.; SAKA, S. Various pretreatments of lignocellulosics. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 83-91, 2016.

LI, C. et al. Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels. **Chemical Reviews**, v. 115, p. 11559, 2015.

ANDANSON, J. M.; PÁDUA, A. A. H.; GOMES, M. F. C. Thermodynamics of cellulose dissolution in an imidazolium acetate ionic liquid. **Chemical Communication**, v. 51, p. 4485, 2015.

MAKHOTKINA, O. A.; PREIS, S. V.; PARKHOMCHUK, E. V. Water delignification by advanced oxidation processes: homogeneous and heterogeneous Fenton and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photo-assisted reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, p. 821-826, 2008.

FIOREZE, M.; DOS SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital**, v. 18, p. 79-91, Abril 2014.

SALAZAR, F. D. S. **Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico**. Universidade de São Paulo. Lorena, p. 210. 2009.

JUSTINO, C. et al. Degradation of phenols i olive oil mill wastewater by biological, enzymatic, and photo-Fenton oxidation. **Environ Sci Pollut Res**, v. 17, p. 650-656, 2010.

CHAKRABARTI, S. et al. Degradation mechanism and kinetic model for photocatalytic oxidation of PVC-ZnO composite filme in presence of a sensitizing dye and UV radiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 230-236, 2008.

GONG, J.; IMBAULT, A.; FARNOOD, R. The promoting role of bismuth for the

6. enhanced photocatalytic oxidation of lignin on Pt-TiO<sub>2</sub> under solar light illumination. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 204, p. 296-303, 2017.

SHCHERBAN, N. D. Preparation, physicochemical properties and functional characteristics of carbon nitride: a review. **Theoretical and Experimental Chemistry**, v. 52, p. 265-284, 2016.

ONG, W.-J. et al. Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability? **Chemical Reviews**, v. 116, p. 7159-7329, 2016.

NETO, B. D. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4<sup>a</sup>. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL. **0. Normas Técnicas ABTCP M 11/77**. São Paulo. 1974.

BROWNING, B. L. (Ed.). **The chemistry of wood**. [S.l.]: Interscience Publishers, 1963.

KENNEDY, J. F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. **Wood and cellulose: industrial utilization, biotechnology, structure and properties**. [S.l.]: Ellis Horwood Limited, 1987.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, E. B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O papel**, v. 47, n. 8, p. 36-38, 1986.

GOLSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York: J. Wiley, 1971. p. 241-266.

BRUM, S. S. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais**. Universidade Federal de Lavras. Lavras, p. 138. 2007.

SIMPSON, R. S. **Lighting control: technology and applications**. [S.l.]: Taylor & Francis, 2003.

ONG, W.-J. et al. Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving

sustainability?. **Chemical Reviews**, v. 116, p. 7159-7329, 2016.

SLUITER, J. B. et al. Evaluation of brazilian sugarcane bagasse characterization: 8. an interlaboratory comparison study. **Journal of AOAC International**, v. 99, n. 3, 2016.

CERQUEIRA, D. A.; FILHO, G. R.; MEIRELES, C. D. S. Optimization of sugarcane 9. bagasse cellulose acetylation. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, p. 579-582, 2007.

SANTOS, F. A. et al. Otimização do pré-tratament hidrotérmico da palha de cana- 0. de-açúcar visano à produção de etanol celulósico. **Química Nova**, v. 37, p. 56-62, 2014.

EMBRAPA, E. B. D. P. A.-. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. 1. Disponível em: <[http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01\\_42\\_1110200717570.html](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_42_1110200717570.html)>. Acesso em: 11 novembro 2018.

GROSSI, E. C. **Produção de etanol de segunda geração a partir de um 2. derivado de celulose**. Universidade de Brasília. Brasília, p. 77. 2015.

CHEN, S.-F. et al. High-performance liquid chromatography method for 3. simultaneous determination of aliphatic acid, aromatic acid and neutral degradation products in biomass pretreatment hydrolysates. **Journal of Chromatography A**, v. 1104, p. 54-61, 2006.

KANSAL, S. K.; SINGH, M.; SUD, D. Studies on TiO<sub>2</sub>/ZnO photocatalysed 4. degradation of lignin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 412-417, 2008.

ONG, W.-J. et al. Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-based photocatalysts for artificial 5. photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability? **Chemical Reviews**, v. 116, p. 7159-7329, 2016.

ALVARADO-MORALES, M. et al. TiO<sub>2</sub>/UV based photocatalytic pretreatment of 6. wheat straw for biogas production. **Anaerobe**, v. 46, p. 155-164, 2017.

GONG, J.; IMBAULT, A.; FARNOOD, R. The promoting role of bismuth for the 7. enhanced photocatalytic oxidation of lignin on Pt-TiO<sub>2</sub> under solar light illumination. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 204, p. 296-303, 2017.

VIEIRA, A. C. M. **Hidrogéis superabsorventes de biomassa do cerrado: síntese 8. e caracterização**. Brasília: [s.n.], 2015.

NAGARAJAPPA, G. B. et al. N-Bromsuccinimide (NBS) - an efficient catalyst for

9. acetylation of wood. **Holzforschung**, v. 5, p. 70, 2015.

VAZ JR., S. et al. **Pré-tratamento com ácidodiluído do bagaço de cana-de-açúcar para a máxima recuperação de xilose**. Embrapa Agroenergia. Brasília, p. 25. 2017.

SEGAL, L. et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose usng the x-ray diffractometer, v. 29, p. 786-793, 1959.

## 7. Anexos

Seguem informações de massas e absorbâncias medidas e utilizadas nos experimentos desenvolvidos nesse trabalho.

### 7.1. Caracterização Composicional da Biomassa Lignocelulósica

Resultados dos experimentos realizados conforme item 3.2.1.

-	m cadinho (g)	m amostra (g)	m total (g) <sub>i</sub>
Umidade	79,2148	1,0053	80,1202
Cinzas	79,2146	1,0054	79,2183
Holocelulose	2,0392	20,2957	21,1552
Celulose	0,8595	21,8532	22,3508

-	m inicial (g)	m filtro (g)	m total (g) <sub>i</sub>	Lignina insolúvel
Biomassa <i>in natura</i>	0,3031	21,1790	21,2282	0,0492

### 7.2. Estudo cinética

Resultados dos experimentos de cinética de hidrólise realizados com a biomassa *in natura* conforme item 4.2.

Concentração de ácido sulfúrico (%)	Tempo (min.)	m biomassa (g)	Absorbância
P	-	-	0,3061
0,5	15	0,5190	0,0020
0,5	30	0,5190	0,0027
0,5	60	0,5190	0,0081
0,5	90	0,5190	0,0169
0,5	120	0,5190	0,0307
0,5	150	0,5190	0,0406
0,5	180	0,5190	0,0528
0,5	210	0,5190	0,0659
1,0	15	0,5121	0,0027
1,0	30	0,5121	0,0081
1,0	60	0,5121	0,0269
1,0	90	0,5121	0,0484
1,0	120	0,5121	0,0668
1,0	150	0,5121	0,0743
1,0	180	0,5121	0,0909
1,0	210	0,5121	0,0980
2,5	15	0,5030	0,0081
2,5	30	0,5030	0,0336
2,5	60	0,5030	0,0749
2,5	90	0,5030	0,0923

2,5	120	0,5030	0,1030
2,5	150	0,5030	0,1044
2,5	180	0,5030	0,1107
2,5	210	0,5030	0,1134
5,0	15	0,5178	0,0274
5,0	30	0,5178	0,0833
5,0	60	0,5178	0,1069
5,0	90	0,5178	0,1146
5,0	120	0,5178	0,1165
5,0	150	0,5178	0,1183
5,0	180	0,5178	0,1271
5,0	210	0,5178	0,1281
10,0	15	0,5106	0,0738
10,0	30	0,5106	0,0970
10,0	60	0,5106	0,1031
10,0	90	0,5106	0,1155
10,0	120	0,5106	0,1185
10,0	150	0,5106	0,1282
10,0	180	0,5106	0,1369
10,0	210	0,5106	0,1446

### 7.3. Estudo preliminar

Resultados dos experimentos realizados conforme item 3.3.3.1.

Experimento	Ordem	m <sup>biomassa</sup> (g)	Absorbância
P	-	-	0,3010
Biomassa <i>in natura</i>	-	1,00	0,5708
7	1	1,00	0,4830
3	2	1,00	0,5415
6	3	1,00	0,4771
8	4	1,00	0,6266
4	5	1,00	0,5495
1	6	1,00	0,5253
4'	7	1,00	0,7904
7'	8	1,00	0,5877
8'	9	1,00	0,6375
3'	10	1,00	0,6711
5	11	1,00	0,6003
1'	12	1,00	0,6798
6'	13	1,00	0,6175
5'	14	1,00	0,6299
2	15	1,00	0,5851
2'	16	1,00	0,5220

#### 7.4. Estudo da variação da concentração de semicondutor na fotocatalise heterogênea

Resultados dos experimentos realizados conforme item 3.3.3.2.

Experimento	m <sup>biomassa</sup> (g)	Absorbância
P	-	0,3177
B_Zn_0,1_1	1,00	0,1482
B_Zn_0,25_1	1,00	0,1530
B_Zn_0,5_1	1,00	0,1447
B_Zn_1_1	1,00	0,1780
B_Zn_2,5_1	1,00	0,2392
B_Zn_5_1	1,00	0,2602
B_Ti_0,1_1	1,00	0,1681
B_Ti_0,25_1	1,00	0,1377
B_Ti_0,5_1	1,00	0,1452
B_Ti_1_1	1,00	0,2104
B_Ti_2,5_1	1,00	0,1677
B_Ti_5_1	1,00	0,1926
B_C_0,1_1	1,00	0,1744
B_C_0,25_1	1,00	0,1467
B_C_0,5_1	1,00	0,2129
B_C_1_1	1,00	0,6306
B_C_2,5_1	1,00	1,2065

#### 7.5. Estudo da utilização da fotocatalise heterogênea como auxiliar em processos de pré-tratamento

Resultados dos experimentos realizados conforme item 3.3.3.3.

Experimento	m <sup>biomassa</sup> (g)	Absorbância
P	-	0,3268
P1	0,50	0,1501
P2	0,51	0,1365
P3	0,51	0,2975

Experimento	m <sup>biomassa</sup> (g)	Absorbância
P	-	0,3268
P1_Zn_0,01_1	0,51	0,1062
P1_Zn_0,1_1	0,51	0,0933
P1_Zn_0,5_1	0,51	0,1001
P1_Zn_1_1	0,51	0,0769
P1_Ti_0,01_1	0,50	0,1099
P1_Ti_0,1_1	0,51	0,1398

---

P1_Ti_0,5_1	0,51	0,1722
P1_Ti_1_1	0,51	0,1208
P1_C_0,01_1	0,50	0,0815
P1_C_0,1_1	0,51	0,0862
P1_C_0,5_1	0,55	0,0910
P1_C_1_1	0,51	0,0753

---

---

Experimento	$m_{\text{biomassa}}$ (g)	Absorbância
P	-	0,3061
P3_Zn_1_1	0,51	0,1981
P3_Ti_1_1	0,51	0,2069

---