

Reforma Fotocatalítica do Bagaço de Cana para Produção Sustentável de Hidrogênio: Influência do Pré-Tratamento Ácido e Fracionamento Celulósico

Jhonanta do N. Silva¹, Ivana C. F. Araújo¹, Clarice M. Beserra¹, Luciano C. Almeida^{1*}

¹Departamento de Engenharia Química, Centro de Geociências e Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, Recife, PE CEP 50740-521, Brasil. *e-mail: luciano.calmeida@ufpe.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Neste trabalho, foi investigada a influência da composição e do pré-tratamento ácido do bagaço de cana-de-açúcar (BCA) sobre a eficiência da reforma fotocatalítica para produção de hidrogênio. Amostras de BCA in natura e tratadas com ácido diluído foram fracionadas em holocelulose e α -celulose, e submetidas a reações fotocatalíticas na presença de TiO_2 sob radiação UV, em meio alcalino. A produção de H_2 foi quantificada por cromatografia gasosa, sendo os maiores rendimentos em H_2 observados para a α -celulose extraída do BCA ($516,30 \mu\text{mol.g}_{\text{BM}}^{-1}$) e para a celulose microcristalina (CMC, $528,46 \mu\text{mol.g}_{\text{BM}}^{-1}$), empregada como padrão. Os resultados mostraram que a remoção seletiva de lignina e hemicelulose eleva significativamente a reatividade da biomassa. Análises por espectroscopia UV-Vis permitiram correlacionar os desempenhos obtidos com a presença de grupos cromóforos e o grau de purificação das amostras. A pesquisa reforça o potencial do pré-tratamento químico na melhoria da acessibilidade da celulose e destaca a viabilidade da fotorreforma como rota limpa para a produção de hidrogênio a partir de resíduos lignocelulósicos.

Palavras-chave: Fotocatálise, Biomassa, Hidrogênio, Bagaço de cana, Celulose.

ABSTRACT - This study evaluated the influence of composition and acid pretreatment of sugarcane bagasse (SCB) on the efficiency of photocatalytic reforming for hydrogen production. Raw and acid-treated SCB samples were fractionated into holocellulose and α -cellulose and subjected to photocatalytic reactions using TiO_2 under UV irradiation in alkaline medium. Hydrogen production was quantified by gas chromatography, with the highest yields obtained for α -cellulose extracted from the treated bagasse ($516.30 \mu\text{mol.g}_{\text{BM}}^{-1}$) and for microcrystalline cellulose (CMC, $528.46 \mu\text{mol.g}_{\text{BM}}^{-1}$), used as a reference. The results showed that the selective removal of lignin and hemicellulose significantly enhances biomass reactivity. UV-Vis spectroscopy analyses allowed correlation of photocatalytic performance with the presence of chromophoric groups and the degree of purification of each sample. The findings highlight the role of chemical pretreatment in improving cellulose accessibility and reinforce the viability of photocatalytic reforming as a clean route for hydrogen production from lignocellulosic residues.

Keywords: Photocatalysis, Biomass, Hydrogen, Sugarcane bagasse, Cellulose

Introdução

A crescente demanda por fontes energéticas sustentáveis tem impulsionado o desenvolvimento de rotas alternativas de produção de hidrogênio (H_2) (1). Dentre as rotas promissoras, destaca-se a reforma fotocatalítica de biomassa lignocelulósica, processo que utiliza semicondutores ativados por radiação UV ou visível para promover a oxidação parcial da biomassa e geração de H_2 como subproduto (2). Essa abordagem integra os princípios da catálise heterogênea e da química verde, com potencial para mitigar a dependência de combustíveis fósseis e promover o reaproveitamento de resíduos agroindustriais (3).

A biomassa lignocelulósica é composta predominantemente por celulose, hemicelulose e lignina (4), com variações estruturais que influenciam diretamente sua recalcitrância e a eficiência dos processos termoquímicos e fotoassistidos (5). No caso do bagaço de cana-de-açúcar, resíduo amplamente disponível no Brasil, a composição média pode atingir até 69,8% de holocelulose e 24,5% de

lignina, representando um substrato promissor para conversão energética (6). A presença de hemicelulose e lignina envolvendo as cadeias de celulose dificultam o acesso de reagentes e catalisadores exigindo a aplicação de pré-tratamentos químicos ou físicos para reduzir a recalcitrância e aumentar a disponibilidade da fração celulósica à superfície ativa dos catalisadores (7).

Dentre os métodos de pré-tratamento, o uso de soluções ácidas diluídas tem se mostrado eficaz na solubilização da hemicelulose e no aumento da fração de α -celulose disponível, promovendo alterações estruturais que favorecem reações subsequentes (8).

Em condições alcalinas, a hidrólise da celulose é acelerada, contribuindo para a liberação de açúcares redutores que atuam como doadores de elétrons na superfície do TiO_2 , facilitando a redução de prótons e consequente geração de hidrogênio (2).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar comparativamente a produção de hidrogênio por

reforma fotocatalítica utilizando, como substrato, o bagaço de cana-de-açúcar in natura (BIN), suas frações celulósicas (holocelulose e hemicelulose), além do bagaço previamente tratado com ácido diluído (BTA) e suas respectivas frações celulósicas.

Experimental

Composição do bagaço de cana-de-açúcar

Com o objetivo de comparar a produção de hidrogênio por reforma fotocatalítica a partir de diferentes substratos, foi utilizada biomassa de bagaço de cana-de-açúcar (BCA), cedida pela Usina Petribu, localizada em Pernambuco. O material foi inicialmente seco em estufa, fragmentado em moimho de facas e peneirado utilizando peneiras da série Tyler, sendo selecionadas as frações com granulometria superior a 50 mesh. Em seguida, o bagaço in natura foi tratado termicamente com água destilada a 80 °C e seco novamente em estufa, sendo identificado como BIN (bagaço in natura). Parte desse material foi submetido a um pré-tratamento ácido com H₂SO₄ 10% (v/v), realizado em autoclave por 1 hora e 30 minutos. Após o tratamento, o bagaço foi filtrado, lavado com água destilada até atingir pH próximo a 7, e seco à 80 °C overnight, sendo denominado BTA (bagaço tratado com ácido). Ambos os materiais, BIN e BTA, foram submetidos à caracterização composicional com base na metodologia descrita por Oliveira *et al.* (9), para determinação dos teores de holocelulose, hemicelulose e α -celulose.

Para a quantificação da holocelulose (fração combinada de celulose e hemicelulose), 1,0 g de BCA foi adicionado a um béquer contendo 55 mL de água destilada, 3 mL de hipoclorito de sódio (NaClO) 12% e 2 mL de ácido acético glacial. A mistura foi mantida sob agitação constante em banho-maria a 75 °C por 30 minutos. Posteriormente, adicionaram-se mais 7 mL de NaClO e 4 mL de ácido acético glacial, repetindo-se esse processo até que o resíduo sólido adquirisse coloração esbranquiçada. Ao final do processo, o material foi filtrado, seco em estufa por 6 horas e mantido em dessecador até obtenção de massa constante. O teor de holocelulose foi calculado conforme a equação 1.

$$\%HO = \left(\frac{\text{Massa final}}{\text{Massa inicial}} \right) * 100 \quad (1)$$

A fração de α -celulose foi determinada a partir da holocelulose obtida. Para isso, 0,5 g de holocelulose foi adicionada a um Erlenmeyer com 20 mL de solução de KOH 5% (m/v), mantido sob agitação constante à temperatura ambiente por 2 horas. A mistura foi então filtrada a vácuo, e o resíduo sólido lavado sequencialmente com: 50 mL de KOH 5%, 50 mL de KOH 24%, 100 mL de água destilada,

25 mL de ácido acético glacial 10%, 100 mL de água destilada e, por fim, 50 mL de acetona. O sólido foi seco em estufa e mantido em dessecador até massa constante. O teor de α -celulose foi calculado conforme a equação 2.

$$\%Cel = \left(\frac{\text{Massa final}_{Cel}}{\text{Massa inicial}_{HO}} * \frac{\text{Massa}(HO)}{\text{Massa inicial}_{BCA}} \right) * 100 \quad (2)$$

A fração de hemicelulose foi estimada pela equação 3.

$$\%Hem = \%HO - \%Cel \quad (3)$$

Esse procedimento foi realizado tanto para o BIN quanto para o BTA, permitindo a comparação dos teores de celulose, hemicelulose e holocelulose antes e após o pré-tratamento ácido.

Reforma fotocatalítica do BCA e seus componentes

Com base nos experimentos preliminares realizados com celulose microcristalina (CMC) PA, Sigma-Aldrich, foram determinadas as condições experimentais que resultaram na maior produção de hidrogênio, sendo elas: 0,1236 g de CMC, 0,1242 g de TiO₂ comercial (G5), a 33 °C, em meio alcalino (NaOH 10 mol L⁻¹). Essas condições foram então adotadas como base para os experimentos subsequentes com bagaço de cana-de-açúcar (BCA) e suas frações.

A fim de possibilitar uma comparação direta da eficiência fotocatalítica entre os diferentes substratos, foram calculadas as massas correspondentes de BCA in natura (BIN), BCA tratado com ácido diluído (BTA), e de suas frações (holocelulose e α -celulose), de modo que a quantidade de celulose presente em cada amostra fosse equivalente à utilizada nos experimentos com CMC. As proporções foram obtidas com base nos teores determinados na etapa de caracterização composicional.

As reações de reforma fotocatalítica foram conduzidas em um reator de aço inoxidável com janela de borossilicato, sob irradiação de uma lâmpada UV Ultra Vitalux (300 W). Para tal, o meio reacional foi composto por 90 mL de solução, contendo 0,1242 g de fotocatalisador e massa proporcional do substrato durante 5 horas mantido sob agitação constante a 33 °C. A massa de substrato utilizada foi ajustada em meio alcalino com NaOH 10 mol L⁻¹ por 15 horas. Antes do início da reação, o sistema foi hermeticamente fechado, e em seguida foi purgado com argônio por 5 minutos para remoção de oxigênio.

A análise do hidrogênio produzido foi realizada através de um cromatógrafo gasoso (Agilent Technologies 9896B) equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e utilizando argônio como gás de arraste. Ademais, a quantificação do H₂ foi realizada mediante curva analítica construída com padrão de gases certificado.

Resultados e Discussão

Composição do bagaço de cana-de-açúcar in natura e pós-tratamento ácido

A caracterização da composição do bagaço de cana-de-açúcar (BCA) é fundamental para avaliar sua viabilidade como substrato lignocelulósico em processos de reforma fotocatalítica, pois existe uma barreira na produção de combustíveis intrínseco a sua estrutura complexa (10). A Figura 1 ilustra os diferentes estágios de separação da biomassa utilizados neste estudo: bagaço in natura – BIN (A), holocelulose do BIN (B), Alfa-celulose do BIN (C) Bagaço pós-tratamento ácido - BTA (D), holocelulose do BTA (E) e alfa-celulose do BTA (F).

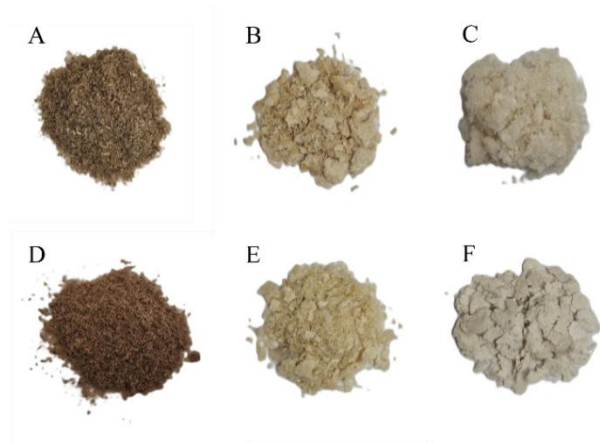


Figura 1. Estágios de separação dos componentes do BCA: BIN (A), Holocelulose - BIN (B), Alfa-celulose - BIN (C), BTA (D), Holocelulose -BTA (E) e Alfa-celulose - BTA (F).

A Figura ilustra os diferentes estágios de fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar (BCA), evidenciando as alterações visuais e estruturais decorrentes dos tratamentos aplicados. A amostra in natura (Fig.1 A) apresenta coloração escura, típica da presença de lignina e outros compostos fenólicos. Após o pré-tratamento com hipoclorito, observa-se a holocelulose do BIN (Fig.1 B), com coloração mais clara, indicando a remoção parcial de lignina e hemicelulose. A α -celulose do BIN (Fig.1 C) exibe tonalidade ainda mais clara, refletindo uma maior pureza celulósica. O BTA (Fig.1 D), submetido a pré-tratamento ácido, apresenta coloração marrom-avermelhada, devido à formação de pseudolignina (11). As frações purificadas do BTA, holocelulose (Fig.1 E) e α -celulose (Fig.1 F), recuperam a coloração clara, sugerindo a remoção de compostos cromóforos e maior acessibilidade da celulose.

A Tabela 1 apresenta os teores de holocelulose, hemicelulose e alfa-celulose no bagaço de cana-de-açúcar in natura (BIN) e após tratamento ácido diluído (BTA).

Observa-se que o pré-tratamento promoveu um aumento significativo na fração de holocelulose (de 55,77% para 69,23%) e, mais nitidamente, na fração de alfa-celulose (de 20,80% para 33,82%), sugerindo a remoção seletiva de lignina e hemicelulose amorfa.

Tabela 1. Componentes da biomassa lignocelulósica (% massa) presentes no BIN e no BTA.

Biomassa	Holocelulose (% massa)	Hemicelulose (% massa)	Alfa-celulose (% massa)
BIN	55,77	34,97	20,80
BTA	69,23	35,41	33,82

Os resultados apresentados na Tabela 1 são consistentes com o observado por Silverstein e colaboradores (2022). Em seu estudo, os autores destacam a capacidade da hidrólise ácida diluída em remover seletivamente hemiceluloses e parte da lignina amorfa, facilitando o acesso à celulose (8).

Entretanto, quando avaliado os padrões de Holocelulose e alfa-celulose encontrados por Vivian e colaboradores (2007), há uma variação significativa na composição do BIN, onde é relatado 69,8% de teor de holoceluloses (6), enquanto o presente estudo apresentou um teor de 55,77%. Isso pode ser justificado pela variabilidade do BCA usado, não tendo-se o controle de qual parte da cana-de-açúcar originou o bagaço da cana de açúcar (9). Ainda na Tabela 1, a elevação do conteúdo de alfa-celulose indica que a estrutura fibrosa da parede celular foi parcialmente purificada, o que pode impactar diretamente a reatividade da biomassa em processos posteriores (12). A Tabela 1 também revela que o BIN tratado possui uma fração celulósica mais concentrada e potencialmente mais acessível à reforma fotocatalítica.

Reforma fotocatalítica do bagaço de cana-de-açúcar na produção de H_2

Os resultados obtidos com a celulose microcristalina (CMC), utilizada como substrato de referência, forneceram um parâmetro para a avaliação comparativa do desempenho fotocatalítico dos diferentes derivados lignocelulósicos do bagaço, sendo usada devido sua elevada pureza e cristalinidade, o que elimina interferências de frações menos reativas como lignina e hemicelulose (2). Dessa forma, a equivalência de massa reacional entre CMC e os demais substratos (BIN, BTA, holocelulose e alfa-celulose) permitiu que a produção de H_2 fosse analisada com base em conteúdos celulósicos comparáveis.

A avaliação da produção de H_2 foi precedida por experimentos de controle realizados com a CMC nas seguintes condições: (i) presença de TiO_2 em meio alcalino,

porém sem radiação; (ii) meio alcalino com radiação, mas sem o catalisador; e (iii) apenas TiO_2 disperso em meio alcalino, sem o substrato celulósico. Em todos os casos, não foi observada produção significativa de hidrogênio ($\ll 0,001 \mu\text{mol}$), confirmando que a geração de H_2 está diretamente associada à presença do substrato celulósico sob irradiação na presença do semiconductor.

A Tabela 2 apresenta a quantidade de bagaço e de holocelulose necessária para atingir a mesma massa de celulose microcristalina (CMC) utilizada como padrão experimental (0,1247 g).

Tabela 2. Proporção de biomassa usada em equivalência a massa de celulose microcristalina usada na condição de produção de H_2 .

Biomassa	Bagaço (g)	Holocelulose (g)
BIN	0,5077	0,2827
BTA	0,3657	0,2527

Observa-se na Tabela 2 que, para alcançar a massa equivalente à otimizada no estudo prévio com CMC, foram necessários 0,5077 g de bagaço in natura (BIN), o que reflete em 0,3657 g de bagaço tratado (BTA), confirmando os valores apresentados na tabela 1. Esse resultado demonstra um enriquecimento significativo da fração celulósica promovido pelo pré-tratamento com ácido diluído.

A Figura 2 apresenta produção de H_2 em detrimento das diferentes frações da biomassa. Nela é possível observar que, apesar da maior massa de bagaço usado nas reações, tanto in natura quanto tratado com ácido diluído, não houve um crescimento proporcional na produção de H_2 . Entre os dois observou-se a menor produção ao utilizar BIN ($4,48 \mu\text{mol.g}_{\text{BM}}^{-1}$), e produção insignificante ao utilizar BTA. Esse resultado pode ser devido à presença de matriz lignocelulósica no bagaço, que não foi removida mesmo após tratamento ácido (13). O oposto foi observado ao se utilizar as frações purificadas da biomassa (holocelulose e alfa-celulose).

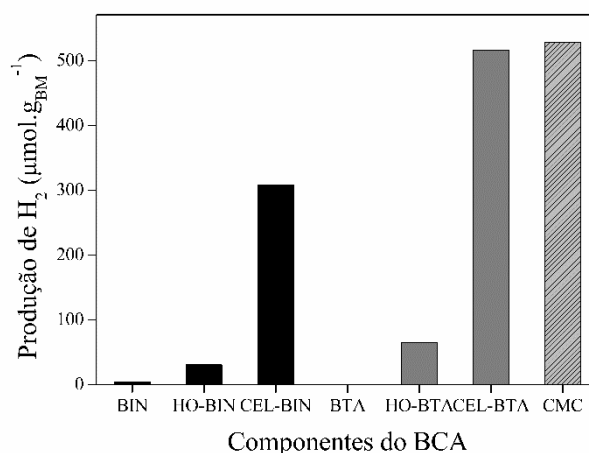


Figura 2. Produção de H_2 a partir do BIN e do BTA além de seus componentes: Holocelulose (HO-BIN e HO-BTA) e alfa-celulose (CEL-BIN e CEL-BTA) comparado com a produção da CMC.

Essa diferença pode ser explicada principalmente pela presença de lignina e hemicelulose nas frações integrais, que atuam como barreiras estruturais à fotodegradação (12) produzindo ácidos orgânicos que inibem a liberação de açúcares redutores solúveis, os quais são intermediários chave para a geração de espécies reativas (10).

Além disso, a ausência de produção de H_2 a partir do bagaço tratado integralmente (BTA) pode estar relacionada à formação de pseudolignina durante o pré-tratamento ácido, que tende a se depositar sobre a superfície do material, reduzindo sua reatividade fotocatalítica (13). Isso corrobora a necessidade de purificação adicional para se obter rendimentos mais altos em H_2 , conforme evidenciado experimentalmente neste trabalho.

Ao comparar a produção de H_2 entre a holocelulose obtida a partir do bagaço in natura (HO-BIN) e aquela do bagaço tratado com ácido (HO-BTA), observa-se um aumento de 52,92% na amostra do BTA. Embora o método de separação dos constituintes da biomassa tenha sido o mesmo para ambas as amostras, o tratamento ácido prévio no BTA promoveu uma modificação estrutural, facilitando a remoção de lignina e pseudoligninas durante a extração da holocelulose. Esse efeito evidencia o papel do pré-tratamento ácido na melhoria da acessibilidade e purificação da fração carboidrato da biomassa (7).

A Figura 3 apresenta a produção de hidrogênio das α -celuloses do BIN e BTA comparadas à celulose microcristalina (CMC), além dos seus espectros de UV-Vis, que indicam diferenças na pureza e composição das amostras.

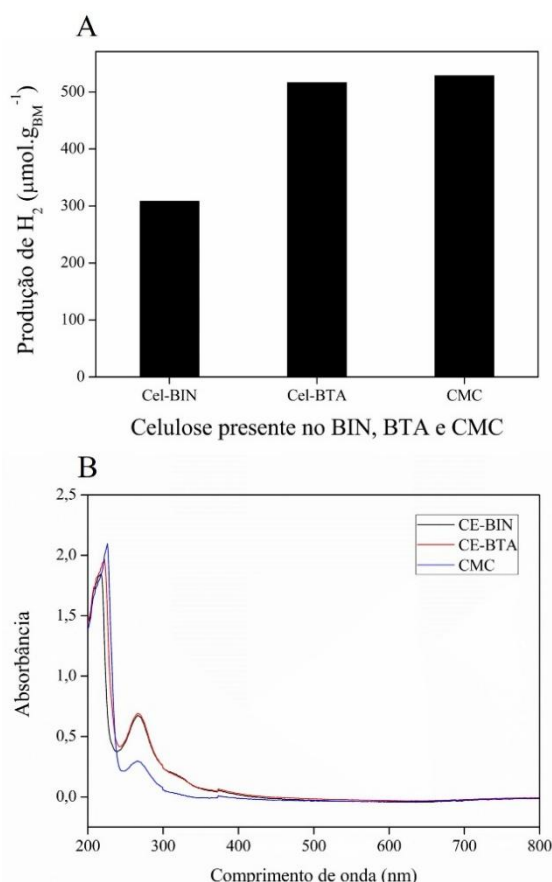


Figura 3. Comparação da produção de hidrogênio da alfa-celulose presente em BIN e BTA com a CMC (A) e seus respectivos espectros de UV-VIS (B) para a CE-BIN, CE-BTA e CMC.

A maior produção de H₂ observada nas amostras de alfa-celulose, por exemplo, está em consonância com os resultados obtidos para a CMC (Fig. 3A), reforçando a influência positiva de uma matriz rica em celulose e pobre em lignina sobre a eficiência da fotocatalise (13). Como apontaram os estudos que verificaram que CMC em reações de fotocatalise possuem um rendimento de H₂ maior do que o bagaço de cana de açúcar (2, 14).

A análise espectroscópica por UV-Vis (Fig. 3B) foi utilizada para avaliar a presença de compostos residuais e o grau de pureza das amostras de celulose extraídas do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (CEL-BIN), pós-tratamento ácido (CEL-BTA) e a celulose microcristalina (CMC). Os espectros das três amostras apresentaram características importantes entre 250 e 270 nm, faixa comumente associada a transições eletrônicas dos grupos funcionais presentes na biomassa lignocelulósica.

A Figura 3B apresenta os espectros de absorção UV-Vis das amostras de celulose pós-reação fotocatalítica em

relação ao comprimento de onda. Todos apresentam um mesmo pico característico entre 266 -268 nm, característico de grupos carbonila cetônicos (15), apresentando a absorção máxima com um pico distinto indicando a maior concentração do grupo carbonila para BIN e BTA, que mantiveram absorbâncias de 0,67 e 0,69 respectivamente, enquanto a CMC apresentou o mesmo pico (~266 nm) com absorbância de 0,298.

Apesar disso, a produção de H₂ a partir da celulose BTA (516,30 μmol.g_{BM}⁻¹) foi significativamente maior que a da BIN (308,25 μmol.g_{BM}⁻¹), sugerindo que a diferença no desempenho catalítico entre as amostras está menos relacionada aos resíduos cromóforos ainda presentes e mais à remoção de hemicelulose e à reorganização estrutural promovida pelo tratamento.

Conclusões

Os resultados obtidos evidenciam que o pré-tratamento ácido aplicado ao bagaço de cana-de-açúcar promove um enriquecimento significativo da fração celulósica, refletido no aumento dos teores de holocelulose e α-celulose. A avaliação comparativa da reforma fotocatalítica demonstrou que as frações mais purificadas, especialmente a α-celulose do BTA, apresentaram maiores rendimentos de H₂ (63,82 μmol), aproximando-se do desempenho da celulose microcristalina (65,37 μmol). Em contraste, o BTA integral não apresentou produção mensurável de H₂, possivelmente devido à presença de pseudolignina e compostos aromáticos recalcitrantes formados durante o pré-tratamento. A análise espectroscópica por UV-vis confirmou diferenças estruturais e na pureza das amostras, reforçando a influência do tratamento químico sobre a reatividade. Assim, conclui-se que a remoção seletiva de lignina e hemicelulose é essencial para maximizar a eficiência da fotocatalise em biomassa lignocelulósica, e que a α-celulose extraída do BTA representa um substrato promissor para aplicações em rotas sustentáveis de produção de hidrogênio.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Referências

1. W. C. Ng, C. S. Yaw, S. N. A. Shaffee, N.A. A. Samad, Z. K. Koi, M. N. Chong, *Sustain. Mater. Technol.* **2024**, 40, e00972. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2024.e00972>.
2. Á. Caravaca, S. Molina, J. L. Valverde, A. de Lucas-Consuegra, *Proc. R. Soc. A* **2016**, 472, 20160054. <https://doi.org/10.1098/rspa.2016.0054>.
3. S. E. Hosseini, M. A. Wahid, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, 57, 850–866. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.112>.

4. T. W. M. Hendriks, G. Zeeman, *Bioresour. Technol.* **2009**, 100, 10–18.
5. X. Wu, J. Yu, B. Cheng, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 6198–6223.
6. M. A. Vivian, P. D. A. Silva, M. M. B. Oliveira, *Madera Bosques* **2022**, 28, e2812376.
7. J. N. M. Torres, D. G. Coêlho, E. L. C. de Amorim, *Rev. DAE* **2020**, 68, 197–209.
8. R. A. Silverstein, Y. Chen, R. Sharma-Shivappa, M. A. Boyette, J. Osborne, *Bioresour. Technol.* **2007**, 98, 3000–3011.
9. R. M. M. Oliveira, M. T. A. S. Nunes, R. M. S. De Sousa, *Brazilian Journal of Development* **2020**, 11, 87865–87879.
10. S. Kavitha, Y. K. Ravi, G. Ginni, L. Appels, M. Łapkowski, Y. K. Mishra, P. Kandasamy, P. Rajaguru, P. Velan, R. B. Jeyakumar, *ACS Eng. Au* 2025, XX, XXX–XXX.
<https://doi.org/10.1021/acseengineeringau.4c00059>.
11. J. He, C. Huang, C. Lai, C. Huang, M. Li, Y. Pu, A. J. Ragauskas, Q. Yong. *Industrial Crops and Products* 2020, 146, 112205.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112205>
12. Y. Sun, J. Cheng, *Bioresour. Technol.* 2002, 83, 1–11.
13. W. S. Cardoso, M. R. Costa, L. M. M. Barros, D. M. G. Costa, *Rev. Analytica* **2019**, 56, 64–76.
14. D. W. Wakerley, M. K. Reisner, S. D. Tilley, *Nat. Energy* **2017**, 2, 17021.
15. S. Kundu, D. Mitra, M. Das, *Biomass Convers. Biorefin.* **2023**, 13, 567–581.
<https://doi.org/10.1007/s13399-020-01120-2>.