

RODRIGO MONTEIRO FABRÃO

Oxidação fotoeletrocatalítica de glicose a compostos orgânicos com maior valor agregado empregando fotoeletrodos de nanotubos de dióxido de titânio.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Profa. Dra. Maria Valnice Boldrin Zanoni

**Araraquara
2016**

FICHA CATALOGRÁFICA

F122o Fabrão, Rodrigo Monteiro
Oxidação fotoeletrocatalítica de glicose a compostos orgânicos com maior valor agregado empregando fotoeletrodos de nanotubos de dióxido de titânio / Rodrigo Monteiro Fabrão. – Araraquara : [s.n.], 2016
80 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Maria Valnice Boldrin Zanoni

1. Glicose. 2. Fotocatálise. 3. Dióxido de titânio.
4. Eletrocatalise. 5. Bagaço de cana. I. Título.

RODRIGO MONTEIRO FABRÃO

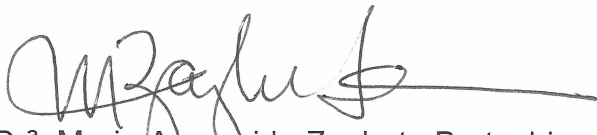
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 05 de agosto de 2016.


BANCA EXAMINADORA



Prof^a. Dr^a. Maria Valnice Boldrin
Instituto de Química - UNESP – Araraquara - SP



Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Zaghete Bertochi
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho
Universidade de São Paulo – USP, São Carlos - SP

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Rodrigo Monteiro Fabrão

Nome em citações bibliográficas: FABRAO, R.M.; FABRAO, RODRIGO M.; RODRIGO M. FABRAO

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Química Analítica.

Rua Prof. Francisco Degni, s/n

Quitandinha, 14800-900 - Araraquara, SP – Brasil

Email: rofabrao@hotmail.com

FORMAÇÃO ACADÊMICA

2014

Mestrado em Química - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Instituto de Química, Araraquara - SP

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Valnice Boldrin Zanoni.

Bolsista: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq

2008-2012

Graduação em Química Bacharelado - Universidade Estadual de Maringá - PR

Título da Monografia: Análises Físico Químicas de Águas de Maringá e Região

Orientador: Prof. Dr. Wagner Roberto de Souza

Bolsista de Iniciação Científica (2009 - 2010) – UEM – Título do Projeto: Isolamento dos constituintes químicos das frações apolares das partes aéreas da espécie *Machaerium hirtum* (Fabaceae).

Orientadora: Profa. Dra. Silvana Maria de Oliveira Santin.

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Analista de Laboratório– Ambientale Análises Ambientais e de Alimentos - Maringá (dez. 2012 – nov. 2013)

Analista de Laboratório – Unidade Logística da Usina de Açúcar Santa Terezinha (USACUCAR) - Maringá (fev. 2012 – dez.2012)

Estágio em Laboratório de análises físico-químicas de água e alimentos – UEM (04/2011 – 07/2011).

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos

Marlene C. Ignoato, Rodrigo M. Fabrão, Ivânia T.A. Schuquel, Marcos F.P. Botelho, Geanderson Bannwart, Armando M. Pomini, Laura L.M. Arruda, Ciomar A. Bersani-Amado & Silvana M.O. Santin. Chemical constituents of *Machaerium hirtum* Vell. (Fabaceae) leaves and branches and its anti-inflammatory activity evaluation, *Natural Product Research*, 2012 DOI:10.1080/14786419.2012.738204

Marlene Capelin Ignoato, Rodrigo Monteiro Fabrão, Ivânia Teresinha Albrecht Schuquel, Marcos Felipe Pinatto Botelho Silvana Maria de Oliveira Santin, Laura Lícia Milani de Arruda, Ciomar Aparecida Bersani-Amado e Maria Conceição de Souza. Estudo fitoquímico e avaliação da atividade anti-inflamatória de *Aeschynomene fluminensis* Vell. (Fabaceae). *Quim. Nova*, Vol. 35, No. 11, 2241-2244, 2012

Artigos completos submetidos em periódicos

Rodrigo Monteiro Fabrao, Juliana Ferreira de Brito, Jose Luiz da Silva, Nelson Ramos Stradiottoand Maria Valnice Boldrin Zanoni. Appraisal of photoelectrocatalytic oxidation of glucose and production of high value chemicals on nanotube Ti/TiO₂ electrode. *Electrochimica Acta*. 2016.

Trabalhos Publicados em Anais de Eventos Científicos

IGNOATO, MARLENE C. ; FABRÃO, R. M. ; Grespan, R ; BOTELHO, MARCOS F.P.; Nochi, S; Nakamura, C.V.; Cuman, R.K.N.; BERSANI-AMADO, C. A.; SANTIN, SILVANA M.O. . Atividades anti-inflamatória e antitumoral da *Aeschynomene fluminensis* (Vell.). In: XX Congresso Italo-Latinoamericano de Etnomedicina, 2011, Fortaleza. Atividades anti-inflamatória e antitumoral da *Aeschynomene fluminensis* (Vell.), 2011.

IGNOATO, MARLENE C.; FABRÃO, R. M.; Grespan, R ; Cuman, R.K.N.; BERSANI-AMADO, C. A.; SANTIN, SILVANA M.O. Avaliação da atividade anti-inflamatória da *Machaerium hirtum*: isolamento e identificação de compostos químicos. In: XX Congresso Italo-Latinoamericano de Etnomedicina, 2011, Fortaleza. Avaliação da atividade anti-inflamatória da *Machaerium hirtum*: isolamento e identificação de compostos químicos, 2011.

ARRUDA, L. L. M. ; Ignoato, M.C ; FABRÃO, R. M. ; Grespan, R ; SANTIN, S. M. O. ; Domiciano, T.P. ; Fachii, F.C. ; BERSANI-AMADO, C. A. . 'Anti-inflammatory activity of leaves and branches fractions from *Machaerium hirtum* in mice. In: XXVI Reunião Anual da Federação de Sociedades de Biologia Experimental - FeSBE, 2011, Rio de Janeiro. "Anti-inflammatory activity of leaves and branches fractions from *Machaerium hirtum* in mice, 2011.

IGNOATO, M.C ; FABRÃO, R. M. ; SANTIN, S. M. O. . Flavonoids from the leaves of *Machaerium hirtum* (Vell.) Stelfeld. In: VIII INTERNATIONAL ETHNOBOTANY SYMPOSIUM, 2010, Lisboa. Flavonoids from the leaves of *Machaerium hirtum* (Vell.) Stelfeld, 2010.

FABRÃO, R. M.; Ignoato, M.C ; SANTIN, S. M. O. . Flavonóides isolados da fração acetato de etila das folhas de *aeschynomene fluminensis* (Fabaceae). In: 34 Reuniao Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis.

FABRÃO, R. M.; IGNOATO, MARLENE C. ; SANTIN, SILVANA M.O. ; ARRUDA, L. L. M. ; BERSANI-AMADO, C. A. . Constituintes químicos e atividade anti-inflamatória do extrato bruto dos galhos de *Machaerium hirtum* (Fabaceae). In: XVIII Encontro de Química da Região Sul, 2010, Curitiba.

IGNOATO, MARLENE C. ; BOTELHO, MARCOS F.P. ; FABRÃO, R. M. ; SANTIN, S. M. O. . Procianidina A2 e flavonóides isolados das folhas de *Aeschynomene fluminenses* (Fabaceae). In: 33a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia.

IGNOATO, MARLENE C. ; BOTELHO, MARCOS F.P. ; FABRÃO, R. M. ; SANTIN, S. M. O. . KAEMPFERITRINA ISOLADA DAS FOLHAS DE *Aeschynomene* sp (FABACEAE). In: VII Simpósio Braileiro de Farmacognosia, 2009, Maringá.

RODRIGO M. FABRÃO, JULIANA FERREIRA DE BRITO, MARIA V.B. ZANONI. Efeito do gradiente de potencial na oxidação fotoeletrocatalítica de glicose empregando nanotubos de TiO₂ como fotoanodos. In: 38ª Reunião Anual da SBQ, 2015, Águas de Lindóia. Livro de Resumos da 38ª RASBQ, 2015

RODRIGO M. FABRAO, JULIANA F DE BRITO, JOSÉ L. SILVA, NELSON R. STRADIOTTO, MARIA VALNICE B. ZANONI. Ti/TiO₂ nanotubes photoanodes applied on photoelectrocatalytic glucose oxidation. In: 251st ACS NATIONAL MEETING - San Diego, USA. Book of Abstracts of 251st ACS NATIONAL MEETING

Apresentação de Trabalho

FABRÃO, R. M.; IGNOATO, MARLENE C. ; SANTIN, SILVANA M.O. ; ARRUDA, L. L. M. ; BERSANI-AMADO, C. A. . Constituintes químicos e atividade anti-inflamatória do extrato bruto dos galhos de *Machaerium hirtum* (Fabaceae). 2010 (Apresentação de Trabalho/Congresso)

FABRÃO, R. M.; Ignoato, M.C ; SANTIN, S. M. O. . Flavonóides isolados da fração acetato de etila das folhas de *aeschynomene fluminensis* (Fabaceae). 2011 (Apresentação de Trabalho/Congresso)

RODRIGO M. FABRÃO, JULIANA FERREIRA DE BRITO, MARIA V.B. ZANONI. Efeito do gradiente de potencial na oxidação fotoeletrocatalítica de glicose empregando nanotubos de TiO₂ como fotoanodos. 2015 (Apresentação de Trabalho/Congresso)

Participação em eventos Científicos

38a RASBQ. 2015. (Congresso).

34ª Reunião Anual SBQ. 2011. (Congresso).

33ª Reunião Anual SBQ. 2010. (Congresso).

XIX Encontro Anual de Iniciação Científica. 2010. (Congresso).

XVIII Encontro de Química da Região Sul. 2010. (Congresso).

VII Símposio Brasileiro de Farmacognosia. 2009. (Simpósio).

XVI Encontro de Química da Região Sul. 2008. (Congresso).

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família, meus pais Lêda e Atayde e minha avó Maria (Mica) por toda orientação e educação dada durante minha formação pessoal, pelo apoio e confiança em todos os momentos difíceis.

Agradeço também a minha noiva Rebeca, por todo amor, carinho e ajuda nesses mais de 6 anos juntos, sempre me apoiando nas minhas decisões e me ajudando quando mais precisei. Por todos os momentos felizes que passamos, conhecendo lugares lindos e aprendendo muito juntos. Te amo.

A todos os colegas do laboratório de eletroanalítica e NDCom/IPBEN que puderam me ajudar de alguma forma, em especial a Ju por ter me recebido muito bem e por toda ajuda e ensinamentos dados durante esses dois anos, que foram muito importantes para minha formação.

Agradeço muito a Prof. Valnice, que me aceitou como aluno, sempre me orientando e me ensinando muito por ter contribuído para meu crescimento pessoal e acadêmico durante esse período que passei como seu aluno. Com certeza aprendi muito mais do que apenas escrever bem.

A todos os professores do Grupo, Nelson, Hideko e Pilar por contribuírem para minha formação.

Agradeço também a todos os amigos que fiz durante meu mestrado, pelas risadas e momentos bons.

Ao Instituto de química pela excelente estrutura oferecida para o desenvolvimento do meu mestrado.

Às agências FAPESP e CNPq pelo suporte financeiro e bolsa concebida

E a Deus, por me guiar e me dar força quando precisei.

*“De repente notei que aquela pequena e bela ervilha azul era a Terra.
Eu levantei meu dedão, fechei um olho e meu
dedão cobriu totalmente a Terra.
Não me senti um gigante.
Me senti muito, muito pequeno”
- Neil Armstrong, 1930-2012*

RESUMO

A produção de etanol e açúcar a partir de cana-de-açúcar é um atividade de grande importância no Brasil, mas também fonte de grande preocupação ambiental devido ao grande acúmulo de biomassa na forma de bagaço e vinhaça gerados como rejeitos. A biomassa lignocelulósica é constituída de celulose, com estrutura formada de unidades de glicose polimerizadas, deste modo estudos voltados para a conversão de glicose em compostos químicos com maior valor agregado seria relevante para buscar novas formas de aproveitamento destes rejeitos. O objetivo do presente trabalho é investigar a aplicabilidade da técnica de fotoeletrocatalise para promover a oxidação de glicose em meio aquoso utilizando nanotubos de dióxido de titânio (NT-Ti/TiO₂) como fotoanodos com vistas a obtenção de compostos com maior valor agregado. Os eletrodos de nanotubos de dióxido de titânio (NT-Ti/TiO₂) foram preparados por oxidação eletroquímica de Ti em solução 1,0 mol L⁻¹ de NaH₂PO₄ + 0,3% (m/m) HF como eletrólito de suporte sob potencial de 20V por 2 h e calcinado a 450 °C. Um método analítico baseado em cromatografia de troca iônica com detecção amperométrica foi desenvolvido para análise de glicose, ácido glicônico, ácido glicárico, arabitol e arabinose e curvas analíticas foram construídas em concentrações de 1,00 a 20,0x10⁻⁶ mol L⁻¹, r = 0,9995, e o método alcançou limites de detecção e determinação ao redor de LD = 0,03x10⁻⁶ mol L⁻¹ e LQ = 0,08x10⁻⁶ mol L⁻¹ para a determinação de glicose. O método foi utilizado para monitoramento dos produtos gerados durante oxidação fotoeletrocatalítica de 10,0 mmol L⁻¹ de glicose sob potencial de +1,5 V vs Ag/AgCl e irradiação UV/Vis que alcançou 72% de conversão após 180 min de tratamento. Medidas de remoção de carbono orgânico total mostraram que 28% da glicose foi convertida a CO₂ e o restante foi transformado em outros produtos, tais como Arabinose, arabinitol, 4-cetoglicose, glucohexodialdose, glucona-δ-lactona, 6-desoxiglucose e o ácido glicônico, cuja maioria foi confirmada por espectrometria de massas. Os resultados demonstram que a técnica de fotoeletrocatalise pode ser uma alternativa simples, econômica e promissora para promover a conversão da glicose em alguns produtos de interesse econômico.

Palavras chave: Conversão de glicose. Fotoeletrocatalise. Eletrodo de nanotubos de dióxido de Titânio.

ABSTRACT

The production of sugar and ethanol from sugarcane is an activity very important in Brazil, but it is also a source of great environmental concern due to the large accumulation of biomass in form of bagasse and vinasse generated as waste of this process. The lignocellulosic biomass is made up of cellulose, which structure is made of polymerized glucose units. Thereby studies focused on the conversion of glucose into added value chemical compounds would be relevant to seek new ways to use these waste. This work describes the construction electrodes of titanium dioxide nanotubes (NT-Ti / TiO₂) and its application in photoelectrocatalytic oxidation of glucose in aqueous media aimed at converting glucose into compounds with higher added value. The electrodes were prepared by electrochemical oxidation of Ti in solution of 1.0 mol L⁻¹ NaH₂PO₄ + 0.3% (m/m) HF as supporting electrolyte under a potential of 20V for 2 h and calcined at 450 ° C. An analytical method based on ion exchange chromatography with amperometric detection was developed for glucose, gluconic acid, glucaric acid, arabinol and Arabinose analysis and analytical curves were constructed at concentrations of 1.00 to 20,0x10⁻⁵ mol L⁻¹, r = 0.9995, and the method achieved detection limits and determination around 0,03x10⁻⁶ mol L⁻¹ and 0,08x10⁻⁶ mol L⁻¹ for glucose determination, respectively. The method was used for monitoring the generated products due the oxidation photoelectrocatalytic 10.0 mmol L⁻¹ glucose solution under potential of +1.5 V vs Ag / AgCl and irradiating UV / Vis that achieved 72% conversion after 180 min of treatment. Measurements of total organic carbon removal showed that 28% of the glucose was converted to CO₂ and the rest was transformed into other products, such as arabinose, arabinol, 4- ketoglucose, glucohexodialdose, Glucone-δ-lactone, 6-deoxyglucose and acid gluconic, most of which was confirmed by mass spectrometry. The results demonstrate that photoelectrocatalysis technique may be a simple, economical and attractive alternative to promote glucose conversion into some products of economic interest.

Key words: Glucose conversion. Photoelectrocatalysis. Titanium dioxide nanotubes electrode.

LISTA DE FIGURAS:

- Figura 1:** Estrutura química dos principais constituintes da biomassa lignocelulósica. 19
- Figura 2:** Representação da ativação de um semicondutor por luz com comprimento de onda maior que a energia de “bandgap”.....21
- Figura 3:** Representação esquemática do mecanismo da fotoeletrocatalise.22
- Figura 4:** Esquema representativo de um reator fotoeletroquímico de um compartimento, onde 1 = eletrodo de referência, 2 = eletrodo de trabalho, 3 = contra eletrodo, 4 = um tubo de quartzo, 5 = lâmpada, 6 = entra e 7 = saída do sistema de resfriamento. 29
- Figura 5:** Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura para o eletrodo de NT-TiO₂ preparados por anodização sob potencial de 20V, durante 2 horas e calcinado sob temperatura de 450 °C durante 2 horas. 33
- Figura 6:** Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura mostrando as dimensões dos nanotubos de TiO₂ preparados por anodização sob potencial de 20 V, durante 2 horas e calcinado sob temperatura de 450°C durante 2 horas. 34
- Figura 7:** Espectros de Difração de Raios-X para eletrodos de Ti/TiO₂ preparados por anodização sob potencial 20 V, durante 2 horas e calcinado sob temperatura de 450°C durante 2 horas. 35
- Figura 8:** A) Espectro de Refletância Difusa na região do ultravioleta e visível dos eletrodos de nanotubos de TiO₂ e B) Gráfico dos valores de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs E(eV) calculados a partir dos valores de refletância difusa do eletrodo.36
- Figura 9:** Curvas de fotocorrente vs potencial obtida para Ti/TiO₂ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte no escuro (A), sob irradiação na região do Ultravioleta apenas com o eletrólito suporte (B) e com adição de glicose nas concentrações: 10 mmol L⁻¹ (C); 50 mmol L⁻¹ (D); 100 mmol L⁻¹ (E); 250 mmol L⁻¹ (F). $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ 37
- Figura 10:** Esquema da reação de oxidação de N, N-dimetil-*p*-nitrosoanilina com radicais hidroxila, $k = 1,25 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 39
- Figura 11:** Espectro UV-Vis de uma solução de N,N-dimetil-*p*-nitrosoanilina (RNO) 0,05 mmol L⁻¹ antes (A) e após (B) 25 minutos de fotoeletro-oxidação na presença de glicose 10,0 mmol L⁻¹ 40

- Figura 12:** Efeitos da glicose na taxa de produção de radicais hidroxila (medidos pelo método do RNO) durante 15 minutos de fotoeletrocatalise conduzida em eletrodo de NT-Ti/TiO₂, sob potencial de +1,5 V, com irradiação UV em Na₂SO₄ na ausência (A) e presença (B) de glicose 10,0 mmol L⁻¹. 41
- Figura 13:** Cromatograma obtido para soluções padrão em concentrações: 0,1 mmol L⁻¹ de glicose, 0,1 mmol L⁻¹ ácido glicônico e 0,1 mmol L⁻¹ de ácido glicárico em meio aquoso. Fase móvel: NaOH 0,1 mol L⁻¹ com NaOAc 0,28 mol L⁻¹, potencial de detecção: 100mV e vazão de 1 mL/min em modo isocrático. 42
- Figura 14:** Cromatograma obtido para 0,1 mmol L⁻¹ de glicose, 0,1 mmol L⁻¹ ácido glicônico e 0,1 mmol L⁻¹ de ácido glicárico em meio aquoso. Fase móvel: A: NaOH 0,1 mol L⁻¹ com NaOAc 0,28 mol L⁻¹ B: Água ultra-pura, potencial de detecção: 100 mV e vazão de 1 mL/min em modo gradiente 44
- Figura 15:** Curvas analíticas obtida por cromatografia iônica com detecção amperométrica para glicose (A), ácido glicárico (B) e ácido glicônico (C) utilizando-se as seguintes condições experimentais: Fase móvel A: Água ultra pura B: solução 0,1 mol L⁻¹ NaOH com 0,28 mol L⁻¹ NaOAc, em modo gradiente. 45
- Figura 16:** Cromatograma da fotoeletro-oxidação de 250 mmol L⁻¹ de glicose empregando eletrodo nanotubos de Ti/TiO₂ antes (A) e após 30 minutos de irradiação UV-Vis sob potencial de 1,0V vs Ag/AgCl em 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄. 46
- Figura 17:** Percentual de conversão de glicose empregando eletrodo NT-Ti/TiO₂ após 30 min de irradiação UV-Vis, sob potencial de 1,0V vs Ag/AgCl nas concentrações de: A) 5 mmol L⁻¹; B) 10 mmol L⁻¹; C) 25 mmol L⁻¹; D) 50 mmol L⁻¹; E) 100 mmol L⁻¹; F) 250 mmol L⁻¹ 47
- Figura 18:** Cromatogramas correspondentes à fotoeletro-oxidação de amostras de glicose antes (A) e após 30 minutos de irradiação UV-Vis sob potencial de 1,0V vs Ag/AgCl utilizando eletrodo NT-Ti/TiO₂ em diferentes concentrações iniciais de glicose: B) 5 mmol L⁻¹; C) 10 mmol L⁻¹; D) 25 mmol L⁻¹; E) 50 mmol L⁻¹; F) 100 mmol L⁻¹; G) 250 mmol L⁻¹ 48
- Figura 19:** Efeito do potencial na fotoeletro-oxidação de 10 mmol L⁻¹ glicose empregando eletrodo NT-Ti/TiO₂ após 30 minutos de irradiação UV-Vis sob diferentes potenciais em meio de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ 49
- Figura 20:** Cromatogramas da fotoeletro-oxidação de glicose 10,0 mmol L⁻¹ empregando eletrodo NT-Ti/TiO₂ antes (A) e após 30 minutos de irradiação UV-Vis sob potenciais de: 0,2V (B), 0,4 V (C), 0,6 V (D) , 0,8 V (E) , 1,0 V (F) e 1,5V (G) vs Ag/AgCl em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ 50

- Figura 21:** Área do pico em $T_r = 8,50$ em função do potencial aplicado na reação oxidação fotoeletrocatalítica de $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ glicose em eletrodo NT-Ti/TiO₂ com irradiação de luz UV-Vis durante 30 minutos, em meio de Na₂SO₄ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ 51
- Figura 22:** Efeito do pH inicial na fotoeletro-oxidação de $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ glicose empregando eletrodo NT-Ti/TiO₂ após 30 minutos de irradiação UV-Vis sob potencial de $1,5 \text{ V}$ em meio de Na₂SO₄ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ 52
- Figura 23:** Cromatogramas da fotoeletro-oxidação de glicose 10 mmol L^{-1} empregando eletrodo NT-Ti/TiO₂ antes (A) e após 30 minutos de irradiação UV-Vis em pH inicial de: 2,0 (B), 4,0 (C), 6,0 (D) , 8,0 (E) e 10,0 (F) sob potencial de $1,5 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em Na₂SO₄ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ 53
- Figura 24:** Cromatograma da conversão de $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de glicose mostrando o decaimento do pico em $T_r = 2,7$ minutos, referente a glicose (A) antes e após fotoeletro-oxidação em fotoanodo de Ti/TiO₂ em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ Na₂SO₄, sob potencial de $1,5 \text{ V}$ vs Ag/AgCl, nos tempos de: 30 a 180 minutos de irradiação UV-Vis, e respectivos percentuais de conversão glicose (B) nos tempos estudados 54
- Figura 25:** Ampliação dos cromatogramas nas regiões entre 5,0 a 10,0 min de fotoeletro-oxidação de glicose 10 mmol L^{-1} empregando eletrodo NT-Ti/TiO₂ antes (A) e após: 30 (B), 60 (C), 90 (D), 120 (E), 150 (F) e 180 (G) minutos de irradiação UV-Vis, sob potencial de $1,5 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em Na₂SO₄ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ 55
- Figura 26:** Área do pico em $T_r = 8,5$ em função do tempo de fotoeletro-oxidação de $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ glicose em eletrodo NT-Ti/TiO₂ em meio de Na₂SO₄ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sob potencial de $1,5 \text{ V}$ vs Ag/AgCl ao longo de 180 minutos de irradiação UV-Vis. 56
- Figura 27:** Resultado da análise de carbono orgânico total (COT) (vermelho) juntamente com o percentual de conversão de glicose (preto) em função do tempo de reação oxidação fotoeletrocatalítica de glicose $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em eletrodo NT-Ti/TiO₂ em meio de Na₂SO₄ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com luz UV de 125 W , em potencial de $1,5 \text{ V}$ vs Ag/AgCl. 57
- Figura 28:** Esquema da reação de oximação em compostos carbonilados. 58
- Figura 29:** Esquema da reação de Sililação com MSTFA em compostos hidroxilados. 58
- Figura 30:** Ampliação dos cromatogramas de CG-EM para os produtos de glicose $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ antes (A) e após tratamento por 180 minutos (B) de fotoeletro-oxidação em eletrodo NT-Ti/TiO₂ em meio de Na₂SO₄ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sob irradiação UV-Vis, em potencial de $1,5 \text{ V}$ vs Ag/Ag após reações de sililação e oximação. 59

Figura 31:	Espectro de massas do pico em 22,7 minutos obtido por análise de CG-EM identificado como Arabinose e sua estrutura química sililada.	60
Figura 32:	Espectro de massas do pico em 25,6 minutos obtido por análise de CG-EM identificado como Arabitol e sua estrutura química sililada.	61
Figura 33:	Espectro de massas do pico em 29,2 minutos obtido por análise de CG-EM identificado como 4-cetoglicose e sua estrutura química sililada e oximada.....	61
Figura 34:	Espectro de massas do pico em 29,3 minutos obtido por análise de CG-EM identificado como Glicohexadialdose e sua estrutura química sililada e oximada.....	62
Figura 35:	Espectro de massas do pico em 30,9 minutos obtido por análise de CG-EM identificado como Glucona- δ -lactona e sua estrutura química sililada.	62
Figura 36:	Espectro de massas dos picos em 33,1 minutos obtido por análise de CG-EM identificado como 6-desoxiglicose e sua estrutura química sililada.	63
Figura 37:	Espectro de massas dos picos em 34,8 minutos obtido por análise de CG-EM identificado como Ácido Glicônico e sua estrutura química sililada.	63
Figura 38:	Proposta de fragmentação para carboidratos genéricos sililados	65
Figura 39:	Proposta de fragmentação para glicohexadialdose, mostrando a formação do fragmento m/z 160,10, pico base visto em seu espectro de massas.....	66
Figura 40:	Proposta de fragmentação para 6-desoxoglicose, mostrando a formação do fragmento m/z 147,00.....	66
Figura 41:	Proposta de fragmentação para Ácido glicônico, mostrando a formação do fragmento m/z 147,05.	67
Figura 42:	Cromatograma obtido para soluções padrão de Arabiose, Arabitol, Ác. Glicônico, 6-deoxiglicose, Ác. Glucurônico em concentrações de 0,1 mmol L ⁻¹ em meio aquoso Potencial de detecção: 100mV e vazão de 1 mL/min em modo Gradiente.....	69
Figura 43:	Curva analítica obtida por cromatografia de troca iônica com detecção amperométrica para Arabitol (A), Arabinose (B) e Ácido Glicônico (C) utilizando-se as seguintes condições experimentais: Fase móvel A: Água ultra pura B: solução 0,1 mol L ⁻¹ NaOH com 0,28 mol L ⁻¹ com 0,28 mol L ⁻¹ NaOAc, em modo gradiente.	70

- Figura 44:** Cromatograma obtido para solução de glicose $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ após 180 min de fotoeletro-oxidação sobre eletrodo de NT-Ti/TiO₂ em meio aquoso de Na₂SO₄ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sob irradiação UV-Vis, em potencial de 1,5 V vs Ag/AgCl. Potencial de detecção: 100 mV e vazão de 1 mL/min em modo gradiente. 71
- Figura 45:** Concentração de Arabitol (●), Arabinose (■), Ácido Glicônico (▲) e Glicose (▼), a partir da oxidação de solução de glicose $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ após 180 minutos de fotoeletro-oxidação em eletrodo NT-Ti/TiO₂ em meio de Na₂SO₄ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sob irradiação UV-Vis, em potencial de 1,5V vs Ag/AgCl. 72
- Figura 46:** Esquema dos processos que ocorrem na fotoeletro-oxidação de glicose em eletrodo NT-Ti/TiO₂ sob irradiação UV-Vis..... 73

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1:** Parâmetros cromatográficos para o método isocrático de separação de glicose, ácido glicárico e ácido glicônico.....43
- Tabela 2:** Parâmetros cromatográficos correspondentes à separação de glicose, ácido glicárico e ácido glicônico no modo gradiente.....44
- Tabela 3:** Lista dos produtos da fotoeletro-oxidação de glicose 10 mmol L⁻¹ tratada por durante 180 minutos em eletrodo NT-Ti/TiO₂ em meio de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ sob irradiação UV-Vis, em potencial de 1,5V vs Ag/AgCl, identificados pela análise em CG-EM e seus respectivos tempos de retenção e similaridade.....60
- Tabela 4:** Tempos de retenção obtidos por cromatografia de troca iônica com detecção amperométrica para os padrões analisados pelo método modificado.....69

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1 MÉTODOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA.....	19
1.2 FOTOCATÁLISE E FOTOELETROCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	21
1.3 CONVERSÃO DE GLICOSE POR TÉCNICAS FOTOCATALÍTICAS E FOTOELETROCATALÍTICAS.....	23
1.4 PRINCIPAIS SUBSTÂNCIAS OBTIDAS PELA CONVERSÃO DE GLICOSE	25
2. OBJETIVO	26
3. PARTE EXPERIMENTAL	27
3.1 PREPARO DO ELETRODO DE NT-Ti/TiO ₂	27
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS.....	27
3.3 REATOR FOTOELETROQUÍMICO	28
3.4 OXIDAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DA GLICOSE.....	29
3.5 ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL.....	29
3.6 MONITORAMENTO DE FORMAÇÃO DE RADICAIS HIDROXILA.....	30
3.7 DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO	30
3.8 ANÁLISES DE CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (CG- EM).....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS	33
4.2 FOTOATIVIDADE DO ELETRODO NT-Ti/TiO ₂	36
4.3 AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE RADICAIS HIDROXILA DURANTE A FOTOELETROCATÁLISE DE GLICOSE.....	38
4.4 DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO POR CROMATOGRÁFIA DE TROCA IÔNICA COM DETECÇÃO AMPEROMÉTRICA.....	42
4.5 OXIDAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE GLICOSE	46
4.5.1 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE GLICOSE NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO.....	47
4.5.2 EFEITO DO POTENCIAL SOBRE A OXIDAÇÃO FOTOELETROCATÁLISE DA GLICOSE .	49
4.5.3 EFEITO DO PH INICIAL NAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DA GLICOSE	51
4.5.4 EFEITO DO TEMPO DE FOTOELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICOSE.....	53
4.6 ANÁLISES EM CG-EM	57
4.7 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DOS PRODUTOS IDENTIFICADOS POR CG-EM.	68
5. CONCLUSÕES	74
REFERÊNCIAS	75

1. INTRODUÇÃO

A cana-de-açúcar é de grande importância na história do Brasil. Trazida pelos portugueses no período de colonização no início do século XVI, a cana foi, durante muito tempo, a base da economia brasileira (CAVALCANTE, 2011). Desde então, o Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar, e responsável pela produção média de 600 milhões de toneladas por ano, principalmente usada na produção de açúcar e etanol.

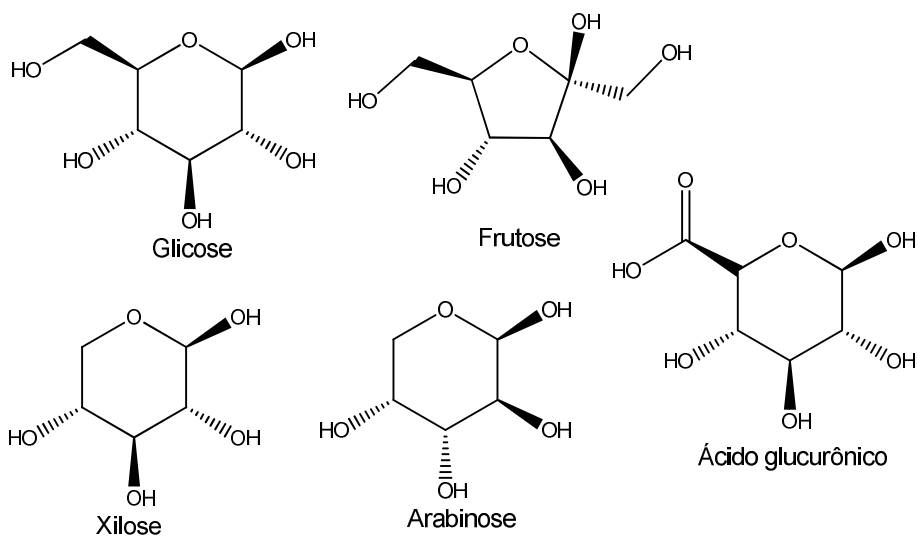
Nos últimos cinco anos, usinas no Brasil moeram cerca de 3 bilhões de toneladas de cana de açúcar, sendo que o estado de São Paulo é responsável por 55% desta produção, ou seja, 1,7 bilhões de toneladas de cana processadas. A produção no estado é de 113,7 milhões de toneladas de açúcar e 66,5 trilhões de litros de etanol total (hidratado e anidro). O estado exporta em torno de 77,4 milhões de toneladas de açúcar, principalmente para o continente asiático e 9,4 bilhões de litros de etanol, principalmente para o continente americano (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA DE AÇÚCAR, 2016).

O processo de obtenção de açúcar e etanol começa pela moagem da cana-de-açúcar recém colhida, o que dá origem ao caldo da cana, que basicamente pode ser tratado de duas maneiras: fervido e concentrado dando origem ao xarope para a obtenção do açúcar após sua cristalização, ou fermentado para a produção do etanol. Durante esse processo gera-se aproximadamente 270 kg de bagaço e 800 litros de vinhaça por tonelada de cana processada (AGUIAR; FERREIRA; MONTEIRO, 2010). Esse bagaço é constituído basicamente de celulose (25-47%) e hemicelulose (20-35%), os quais podem ser hidrolisados gerando glicose (COSTA et al., 2014). O bagaço pode ser reutilizado nas indústrias como fonte de energia elétrica pela sua queima e produção de vapor nas caldeiras, como adubo para as plantações de cana ou como matéria prima para o etanol, pois também pode ser fonte para a obtenção de açúcares fermentáveis. Porém muito dessa biomassa ainda acaba sendo descartada, gerando uma grande quantidade de lixo orgânico e problemas ambientais (COSTA et al., 2014), devido a isso há um interesse na pesquisa de desenvolvimento de novas técnicas de reutilização dessa biomassa, a fim de diminuir o acúmulo desses materiais na natureza e tornar a indústria da cana cada vez mais sustentável.

1.1 Métodos de conversão de biomassa

A biomassa lignocelulósica é constituída de celulose, hemicelulose e lignina, sendo que a celulose é constituída basicamente de unidades de glicose polimerizadas, e a hemicelulose de polímeros com unidades monossacarídicas com seis carbonos (glicose), de cinco carbonos (frutose, xilose e arabinose) e ácidos urônicos (OGATA, 2013) sendo que é possível a conversão destas substâncias a metano por fermentação anaeróbia, ou então a quebra desses polímeros para a obtenção de monossacarídeos (COSTA et al., 2014).

Figura 1: Estrutura química dos principais constituintes da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor

Deste modo, métodos de conversão de biomassa em materiais com maior valor agregado poderiam ser de grande interesse para aumentar a economia deste mercado tão importante para o Brasil (GALLEZOT, 2012). Biomassa vem sendo ainda amplamente utilizada como matéria prima para a produção sustentável de hidrogênio (COLMENARES et al., 2009) e diversos métodos para tal fim estão descritos na literatura, tais como métodos termoquímicos de degradação, como gaseificação e pirólise (GALLEZOT, 2012; PUGA, 2016).

Neste contexto, merecem destaque os trabalhos de conversão catalítica da biomassa para geração de hidrogênio usando catalisadores a base de ZrO_2 e TiO_2 - ZrO_2 descritos por Werpy e Petersen (2004). Chareonlimkun *et al.* (2010) e Goh *et*

al. (2010) demonstraram a possibilidade de reações catalíticas da biomassa com pó de TiO_2 , ZrO_2 e $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ gerando furfural, hidroximetilfurfural e bio-etanol. A produção de hidrogênio a partir da gasificação a vapor da biomassa também é descrita por Rapagna, Jand e Foscolo (1998). Técnicas como pirólise rápida da biomassa (IWASAKI, 2003; LI et al., 2004) e conversão da biomassa utilizando fluido supercrítico (HAO, 2003; WATANABE et al., 2005) também são métodos eficientes para a produção de hidrogênio.

A oxidação de biomassa também tem sido muito estudada na produção de hidrogênio pelas técnicas de fotocatalise heterogênea (COLMENARES et al., 2009; FU et al., 2008; MELO; SILVA, 2011) e fotoeletrocatalise heterogênea (DEVADOSS et al., 2014; ZHANG et al., 2015; ZHANG et al., 2016).

Puga (2016) publicou um *review* mostrando que existem duas principais vias para a obtenção de hidrogênio a partir da biomassa: via direta e a indireta. A via direta se dá por meio da gasificação da biomassa utilizando vapor ou oxigênio em altas temperaturas (750-1000°C) capaz de transformar a biomassa diretamente a hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO) e outros subprodutos. A via indireta se baseia na quebra da biomassa em substâncias mais simples e a partir da reforma dessas substâncias se obtém o H_2 . Como processos indiretos podemos listar a pirólise, sob temperaturas entre 450°C e 650 °C para transformar a biomassa em bio-óleos e, a partir da reforma desses bio-óleos obtém-se H_2 . Outro método indireto é a hidrólise da biomassa, convertendo-a em monossacarídeos e outras substâncias menores como etanol, sorbitol, glicerol dentre outras que após a reforma pode gerar H_2 .

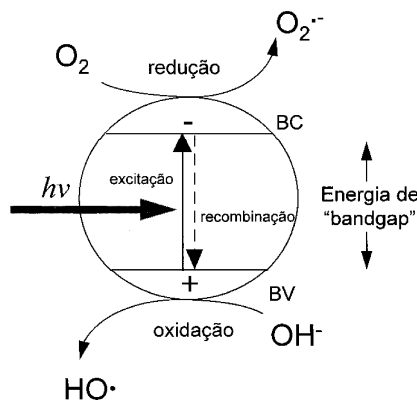
Os principais meios de transformação dessas substâncias obtidas pelas vias indiretas utilizam catalisadores metálicos suportados, altas temperaturas (aproximadamente 850 °C) ou em líquido (água à 250-300 °C) ou sob fotocatalise heterogênea.

Uma excelente revisão sobre o assunto foi publicado por Melo e Silva (2011), onde mostram que a fotocatalise heterogênea pode ser usada para produção de hidrogênio entre 10^2 e 10^4 $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ utilizando fotocatalisadores a base de dióxido de titânio (TiO_2) a partir de diversas fontes de biomassa, como glicerol, etanol e glicose. O estudo mostra ainda que em comparação com outras técnicas (hidrólise enzimática e reforma em fase aquosa), a fotocatalise obteve melhores resultados na produção de hidrogênio.

1.2 Fotocatálise e Fotoeletrocatalise Heterogênea

O processo da fotocatalise heterogênea usualmente baseia-se na ativação de um semiconductor por luz solar ou artificial, (Figura 1). A absorção de um fóton de energia $h\nu$ maior que a energia de *band gap* ou banda proibida do semiconductor promoverá um elétron da banda de valência para a banda de condução (e^-_{bc}), gerando uma lacuna na banda de valência (h^+_{bv}). O elétron na banda de condução pode gerar radicais $O_2^{\bullet-}$ pela redução do oxigênio ou H_2 pela redução da água e a lacuna pode gerar, a partir da oxidação das moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor, radicais OH^{\bullet} , um agente oxidante poderoso capaz de oxidar a matéria orgânica.

Figura 2: Representação da ativação de um semiconductor por luz com comprimento de onda maior que a energia de “bandgap”.



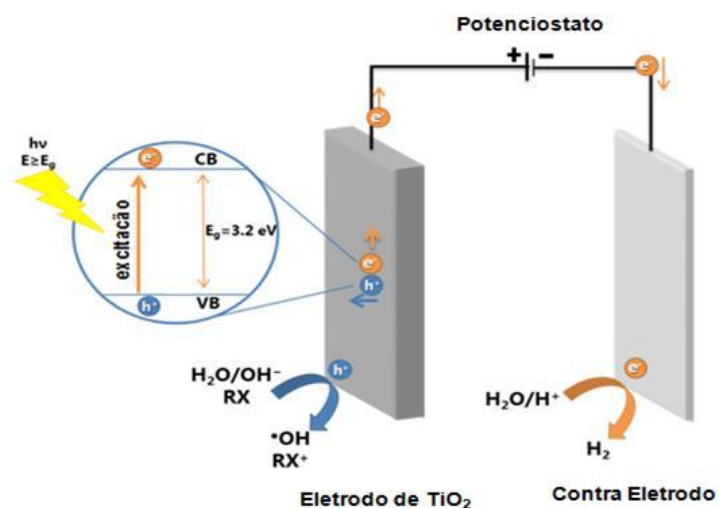
Fonte: NOGUEIRA; JARDIM, 1998

Um dos materiais mais utilizados como fotocatalizador é o dióxido de titânio, por ser um material semiconductor não tóxico, econômico, versátil e estável.

A aplicação da técnica de fotocatalise é fortemente utilizada na degradação de contaminantes orgânicos pela ação de radicais hidroxilas gerados pela oxidação da água pelas lacunas fotogeradas (JUNG et al., 2002; KASUGA et al., 1998; KOBAYASHI et al., 2002; MICHAILOWSKI et al., 2001). Um dos grandes desafios da técnica é diminuir a recombinação das cargas geradas (e^-/h^+), o que minimiza a eficiência do processo. Uma maneira de contornar esse problema é a combinação de técnicas eletroquímicas com a fotocatalise, chamada de fotoeletrocatalise (GEORGIEVA et al., 2012; ZANONI; SENE; ANDERSON, 2003).

A fotoeletrocatalise funciona da seguinte forma: um semiconductor, do tipo n por exemplo, é imobilizado sobre um substrato formando então um fotoânodo. A este eletrodo aplica-se um potencial anódico maior que o potencial de banda plana, aumentando a eficiência de separação de cargas por meio do direcionamento dos elétrons, via circuito externo até o contra eletrodo (cátodo). Ao mesmo tempo, os h^+ foto gerados são direcionados à superfície do eletrodo, devido a um entortamento de bandas. Neste caso, aumenta-se a disponibilidade de buracos para reagir com o H_2O ou OH^- adsorvidos na superfície do eletrodo para formar radicais $\bullet OH$, que por sua vez irão atuar na degradação do poluente orgânico (BESSEGATO et al., 2015). A Figura 2 apresenta resumidamente o mecanismo descrito para a fotoeletrocatalise, usando eletrodo de TiO_2 como fotoanodo.

Figura 3: Representação esquemática do mecanismo da fotoeletrocatalise.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

A técnica de fotoeletrocatalise tem sido largamente empregada na degradação e tratamento de poluentes orgânicos (BESSEGATO; GUARALDO; ZANONI, 2014; GUARALDO et al., 2013), inorgânicos (PASCHOAL et al., 2013), desinfecção (BRUGNERA et al., 2014) e geração de energia (CARDOSO et al., 2012). No entanto, a utilização dessa técnica visando a formação de substâncias ainda é pouco estudada, podendo ser aplicada na conversão de glicose a substâncias com maior valor agregado a partir da biomassa ou glicose.

A literatura também reporta que a glicose, que pode ser obtida a partir da biomassa lignocelulósica, pode atuar mais efetivamente na separação de cargas

devido ao seu potencial de sequestrar os buracos foto gerados (DU; FENG; ZHANG, 2007; FU et al., 2008; KIM; LEE; CHOI, 2015). A glicose pode se adsorver fortemente na superfície do fotocatalisador, e ser oxidada de forma eficiente pelos buracos foto gerados. O processo pode auxiliar a redução fotoeletrocatalítica da água pelos elétrons mais disponíveis, aumentando assim as taxas de formação de H₂. Concomitante a esse processo, a glicose pode ser convertida a outras substâncias com maior valor agregado, e constituir um caminho viável para a reutilização da biomassa lignocelulósica.

1.3 Conversão de glicose por técnicas fotocatalíticas e fotoeletrocatalíticas

De acordo com a literatura (COLMENARES; MAGDZIARZ; BIELEJEWSKA, 2011), fotocatalisadores à base de pó de TiO₂ podem ser usados na oxidação fotocatalítica seletiva da glicose e geração de vários compostos orgânicos tais como: ácido glicárico, glicônico e arabitol. Alterações na seletividade dos produtos gerados foram observadas otimizando-se o tempo de irradiação da luz ultravioleta e o meio reacional. Por exemplo, após 5 min de irradiação e na presença de pó de TiO₂ foi possível obter seletividades de até 42,0% de ácido glicárico e 38,0% de ácido glicônico (num total de 80,0% de seletividade para os ácidos carboxílicos), tanto em meio orgânico de acetonitrila, quanto em água. Estes ácidos carboxílicos são muito utilizados como precursores de muitos produtos da indústria de alimentos, farmacêutica, perfumaria e combustível (COLMENARES; MAGDZIARZ; BIELEJEWSKA, 2011).

Em outro trabalho, Colmenares *et al.* (2009) descrevem outros exemplos de substâncias que podem ser produzidas pela oxidação de açúcares, como 1,4-diácidos, ácidos furanodicarboxílicos, aminoácidos, glicerol, entre outras. Todas essas substâncias podem ser usadas na síntese de outras substâncias importantes para a indústria por meio de reações de oxidação, hidrogenação, amidação e esterificação. Substâncias como arabinose e eritrose também foram obtidas majoritariamente pela oxidação da glicose (CHONG et al., 2014).

Substâncias com menor número de átomos de carbono como metanol, etanol, formaldeído e ácido fórmico também podem ser formados pela oxidação da glicose

(COLMENARES; MAGDZIARZ; BIELEJEWSKA, 2011), porém em pequenas quantidades usando TiO_2 como catalisador.

É descrito na literatura (PANATTA et al., 2014; PUTTIPAT et al., 2014) a conversão de glicose e outros açúcares como frutose e xilose em ácidos orgânicos, utilizando o processo de fotocatalise com TiO_2 . Os autores relatam conversões acima de 50% em 120 minutos de irradiação de luz ultravioleta (365 nm), em meio de água e acetonitrila 10:90 (v/v). Porém não são descritos os produtos formados na conversão dos açúcares. Os autores afirmam que ácidos orgânicos são formados, pois o pH da solução diminui com o tempo.

Estudos preliminares sobre a degradação fotocatalítica de glicose sobre titânio irradiado com luz UV foi desenvolvido por Zmudzinski (2010). Os resultados indicam que sob alta concentração de glicose (até $1,4 \text{ g L}^{-1}$), o rendimento da reação após 3 horas de tratamento indica apenas 5,8% de degradação. Análises dos intermediários da reação fotocatalítica usando CG-EM revelaram a existência de cinco derivados ácidos: ácidos glicônico, alônico, D-glucurônico, manônico e eritropentônico, sendo que os dois primeiros foram detectados em maior concentração.

Chong *et al.* (2014) relataram a conversão da glicose em arabinose e eritrose por fotocatalise, utilizando eletrodos de TiO_2 carregados com outros metais (Rh, Pt, Pd, Cu e Ni), sendo que o eletrodo com Rh obteve o melhor rendimento para a conversão (61%) com seletividade total de 97%.

Bin *et al.* (2014) estudaram a oxidação da glicose em ácido glicárico e ácido glicônico por eletrocatalise utilizando um eletrodo poroso de MnO_2/Ti . A reação foi feita em pH 7,0 sob pressão atmosférica, e obteve-se bom rendimento (64% de conversão) e alta seletividade total (92%) para esses produtos nessas condições.

A literatura tem demonstrado também que a fotoeletrocatalise pode ser também usada com sucesso na degradação da glicose (GAN et al., 2010). Os autores desenvolveram fotoeletrodos de Pt- TiO_2 para a oxidação fotoeletrocatalítica de glicose. Os autores demonstraram que a metodologia permite a oxidação direta de glicose sob luz ultravioleta e concomitante geração de hidrogênio. Os depósitos de Pt melhoraram a eficiência de oxidação da glicose por fotoeletrocatalise conduzida sob potencial de -0,1V e luz ultravioleta.

No entanto, não são encontrados na literatura nenhum outro estudo voltado para a oxidação fotoeletrocatalítica de glicose sobre eletrodos de Ti/TiO_2 e concomitante monitoramento dos produtos gerados.

1.4 Principais substâncias obtidas pela conversão de glicose

Dentre as substâncias descritas na literatura, obtidas pela conversão fotocatalítica ou eletroatalítica da glicose, merecem destaque os ácidos glicônico e glicárico, além da Arabinose e Arabitol.

O Ácido Glicônico vem sendo muito utilizado na indústria como aditivos em alimentos, matéria prima para a síntese de medicamentos e polímeros biodegradáveis (ZHANG; TOSHIMA, 2012). A forma δ -lactona do ácido glicônico é muito utilizada como acidulante em alimentos (KIRIMURA; HONDA; HATTORI, 2011). Além disso, gliconatos de ferro, cálcio, potássio, manganês, entre outros podem ser usados como medicamentos no tratamento da deficiência desses metais em seres humanos e animais (MEIBERG; SPA, 1983).

Já o ácido glicárico, outro produto obtido majoritariamente pela oxidação da glicose, pode ser utilizado como matéria prima de detergentes e polímeros biodegradáveis e como agente complexante de metais (BIN et al., 2014).

O Arabitol, uma substância da classe dos açúcares álcool, como o Xylitol, Ribitol e Mannitol, pode ser utilizado na indústria alimentícia e farmacêutica, principalmente para substituir a sacarose, pois ele apresenta uma doçura semelhante, porém é menos calórico e não provocam o crescimento de bactérias bucais (KORDOWSKA-WIATER, 2015). Além de poder ser utilizado como substrato na produção dos ácidos arabinóico e xylóico, bem como etileno glicol, propileno glicol, dentre outras substâncias (ZHANG et al., 2014).

A Arabinose, é um importante precursor para a produção de DNA e vitamina B2 (ZHOU et al., 2016).

Deste modo, embora o assunto seja de grande importância principalmente em um país com alta produção de cana de açúcar, os estudos relativos à exploração da oxidação fotocatalítica de glicose com vistas à geração de produtos com maior valor agregado são poucos.

2. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a aplicabilidade da técnica de fotoeletrocatalise para promover a oxidação de glicose em meio aquoso utilizando nanotubos de dióxido de titânio (NT-Ti/TiO₂) como fotoanodos com vistas a obtenção de compostos com maior valor agregado.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Preparo do eletrodo de NT-Ti/TiO₂

O eletrodo NT-Ti/TiO₂ foi preparado por meio da oxidação anódica de placa de titânio da marca Sigma-Aldrich de dimensões 4 cm x 4 cm, 0,25 mm de espessura e pureza de 98% (BESSEGATO; GUARALDO; ZANONI, 2014). Esta placa foi lixada e limpa em meio de acetona; álcool isopropílico e água por 20 minutos respectivamente. Após este procedimento, esta placa foi seca pela passagem de gás nitrogênio e foi transferida para um reator eletroquímico como ânodo e uma placa de rutênio foi conectada como cátodo em solução 1,0 mol L⁻¹ de NaH₂PO₄ + 0,3% (m/m) HF como eletrólito de suporte. Sob o eletrodo foi aplicado uma rampa de potencial de 2 V min⁻¹, mantido constante em 20 V por 2 horas. Após o término da anodização, a placa foi lavada com água deionizada, seca em gás nitrogênio e calcinada em mufla a 450°C por um período de 2 horas.

3.2 Caracterização dos eletrodos

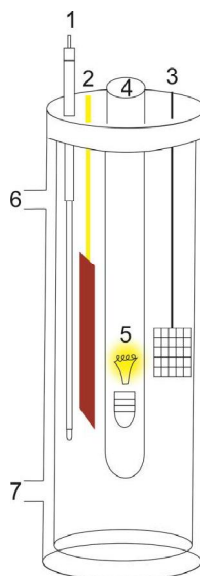
O eletrodo NT-Ti/TiO₂ foi caracterizado em função da sua estrutura física através da análise de Raio-X da marca Rigaku, modelo Rink 2000, equipado com anodo rotatório. A morfologia do eletrodo foi avaliada por EDX e imagens em um microscópio eletrônico de varredura FEG-SEM de alta resolução, com fonte de elétrons por emissão de campo, da marca Zeiss, modelo Supra 35. A sensibilidade do eletrodo frente à luz UV foi analisada por voltametria linear utilizando um potenciostato/galvanostato da marca Autolab modelo pgstat 12/30/302 e espectros de Refletância Difusa foram utilizados para calcular o *band-gap* dos nanotubos de TiO₂.

3.3 Reator Fotoeletroquímico

Todos os ensaios de oxidação fotoeletrocatalítica foram realizados em um reator fotoeletroquímico de um compartimento, com capacidade para 250 mL de solução, como indicado na Figura 4. Neste reator foi inserido um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹) (1), o eletrodo de trabalho (2), no caso Ti/TiO₂, e um contra eletrodo de rede de Pt (3). Uma lâmpada UV de 125 W e intensidade de 21 mV cm⁻² (5) foi inserida no centro do reator envolvida por um tubo de quartzo (4). A temperatura do reator foi mantida constante, em temperatura de 19°C, utilizando-se sistema de circulação e banho termostático modelo Nova Técnica, conectados a entrada (6) e saída (7) do reator. Nestes experimentos foi utilizado um potenciostato/galvanostato da marca Autolab modelo pgstat 302 (Methrom) para controlar o potencial aplicado ao sistema.

A fotoatividade do eletrodo de NT-Ti/TiO₂ foi avaliada registrando-se curvas de voltametria de varredura linear sob velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ no intervalo de potencial de -0,2 a +1,5 V. Para isso montou-se um reator eletroquímico representado na Figura 4. A este reator adicionou-se primeiramente apenas a solução do eletrólito (Na₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹) e após varredura de potencial foi adicionado glicose (Sigma-Aldrich, pureza 98%) ao eletrólito em concentrações de 10,0 a 250 mmol L⁻¹. Todos os testes foram realizados primeiramente no escuro e em seguida sob irradiação com lâmpada UV 125W emitindo na região do UV-Vis.

Figura 4: Esquema representativo de um reator fotoeletroquímico de um compartimento, onde 1 = eletrodo de referência, 2 = eletrodo de trabalho, 3 = contra eletrodo, 4 = um tubo de quartzo, 5 = lâmpada, 6 = entra e 7 = saída do sistema de resfriamento.



Fonte: BRITO, 2013

3.4 Oxidação fotoeletrocatalítica da glicose

O monitoramento das reações de fotoeletro-oxidação da glicose foi realizado tomando-se alíquotas da solução tratada no reator em tempos predeterminados. Foram avaliados o pH inicial, potencial aplicado, tempo de reação e concentração inicial de glicose. O percentual de conversão de glicose e a formação dos produtos foram monitorados por meio das técnicas de espectrometria na região do UV/Vis (Hewlett Packard, modelo 8453) e cromatografia iônica com detecção amperométrica (modelo 870) da Metrohm.

3.5 Análise de Carbono Orgânico Total

As análises de carbono orgânico total (TOC) foram realizadas em analisador de carbono orgânico total Shimadzu modelo TOC-V_{CPN}. Soluções padrão de carbono inorgânico contendo Na₂CO₃ e NaHCO₃ foram preparadas e armazenadas segundo instruções do manual equipamento e diluídas em concentrações entre 0,0 e 2500 ppm de IC para a construção da curva analítica.

3.6 Monitoramento de formação de radicais hidroxila

A fim de se avaliar o potencial da glicose atuar como sequestrador de buracos foto gerados na superfície dos eletrodos de NT-Ti/TiO₂, realizou-se o monitoramento da formação de radicais hidroxila após o processo de fotoeletrocatalise. Para isso utilizou-se uma solução de N,N-dimetil-*p*-nitrosoanilina (RNO) (Sigma Aldrich, 97%) em concentração de 0,05 mmol L⁻¹, monitorando a diminuição da coloração da solução por espectrofotometria no UV-Vis (Agilent, Cary 60). Nesta medida monitorou-se a absorbancia das amostras retiradas a cada 2,5 minutos durante 15 minutos no comprimento de onda de 440 nm (CHO et al., 2004; KIM et al., 2014; SIMONSEN et al., 2010). O teste foi realizado na ausência e presença de glicose em concentração 10,0 mmol L⁻¹.

3.7 Desenvolvimento do método cromatográfico

As análises de glicose por cromatografia de troca iônica com detecção amperométrica foram realizadas desenvolvendo-se método cromatográfico visando uma boa separação dos picos. Para isso foram utilizados padrões de glicose, ácido glicárico e ácido glicônico (Sigma-Aldrich, pureza 99%), já que estes seriam os produtos majoritários esperados da oxidação da glicose (BIN et al., 2014; COLMENARES; MAGDZIARZ; BIELEJEWSKA, 2011; GREENBAUM; TEVAULT; MA, 1995).

Para isto, utilizou-se um cromatógrafo líquido 850 Professional IC Cation-HP-Gradient com modulo extensor 872 (bomba C, pós-coluna), equipado com detector IC amperométrico com célula eletroquímica Wall-Jet contendo o eletrodo de trabalho de ouro com diâmetro 3 mm (área aproximadamente igual a 0,07 cm²), eletrodo de referência de paládio (Pd) e eletrodo auxiliar de liga de platina conforme fabricante, e amostrador compacto 863, interfaceados a um microcomputador e gerenciado pelo software MagIC Net™ 2.4, ambos da Metrhom Pensalab.

A separação dos analitos foi efetuada utilizando-se uma coluna analítica de troca iônica Dionex®™ CarboPac™ PA1 com 250 mm de comprimento, 4,0 mm de diâmetro interno e resina com diâmetro de 10 µm com porosidade menor que 10 Å, revestida com poliestireno (2% de ligação cruzada) /divinilbenzeno, associado com látex (500 nm) e funcionalizado com microesferas de amônio quaternário (5% de

ligação cruzada). Uma pré-coluna do mesmo material, de 50 mm de comprimento e 4 mm de diâmetro interno foi acoplado a coluna analítica com o intuito de protegê-la de impurezas e partículas. A temperatura utilizada no forno da coluna foi de 25 °C e no detector de 31 °C. O potencial aplicado no detector foi de 260 mV.

Para separação dos analitos foram testadas diversas fases móveis e adotou-se o sistema gradiente, tendo-se como fase móvel a solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol L⁻¹ mais acetato de sódio (NaOAc) 0,28 mol L⁻¹ (fase A) e água deionizada ultrapura (fase B) com fluxo de 1,0 mL/min e solução aquosa de hidróxido de sódio 0,3 mol L⁻¹ (pós-coluna) com fluxo de 0,3 mL/min para manter constante a força iônica da fase móvel. O gradiente utilizado seguiu a seguinte otimização: 10% da fase A nos tempos de 0 a 3 minutos, aumentando até 100% entre 3 e 9 minutos, mantendo a 100% entre 9 a 15 minutos, voltando à condição inicial durante 15 a 20 minutos.

Posteriormente, foi necessário uma mudança nesse método para auxiliar na identificação e quantificação de alguns dos produtos gerados. Assim, o novo método utilizou as mesmas fases A e B descritas anteriormente, seguindo a seguinte otimização: 1% da fase A nos tempos de 0 a 5 minutos, aumentando até 100% entre 5 e 7 minutos e mantendo a 100% entre 7 e 17 minutos, voltando à condição inicial durante 17 a 20 minutos.

3.8 Análises de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM)

As amostras foram previamente congeladas com N₂ líquido, liofilizadas durante 12 horas, redissolvidas em metanol grau HPLC (J.T. Baker, 99,97%) e filtradas em filtros de 0,45 µm para a remoção do eletrólito suporte Na₂SO₄ precipitado após a redissolução e, após secas, foram submetidas a uma reação de oximação.

Para isso, foram pesados 10 mg das amostras e adicionado 80 µL de uma solução 20 mg L⁻¹ de cloridrato de metoxiamina (Sigma-Aldrich, 98%) em piridina (Sigma-Aldrich, 99,8%) e adicionado mais 100 µL de piridina. A mistura foi deixada em repouso sob aquecimento de 30 °C por 90 minutos.

Em seguida foi feita a reação de silylação, adicionando à mistura 200 µL de N-metil-N(trimetilsilil)trifluoroacetamida (MSTFA) (Sigma-Aldrich, 98,5%). A mistura foi

homogeneizada até total solubilização e deixada em repouso sob aquecimento de 37 °C por 30 minutos. Após o aquecimento manteve-se a mistura sob 5 °C por 24 horas. Adicionou-se então 400 µL de hexano grau HPLC (J.T. Baker, 95%) e filtrou-se a mistura em filtros de 0,22 µm.

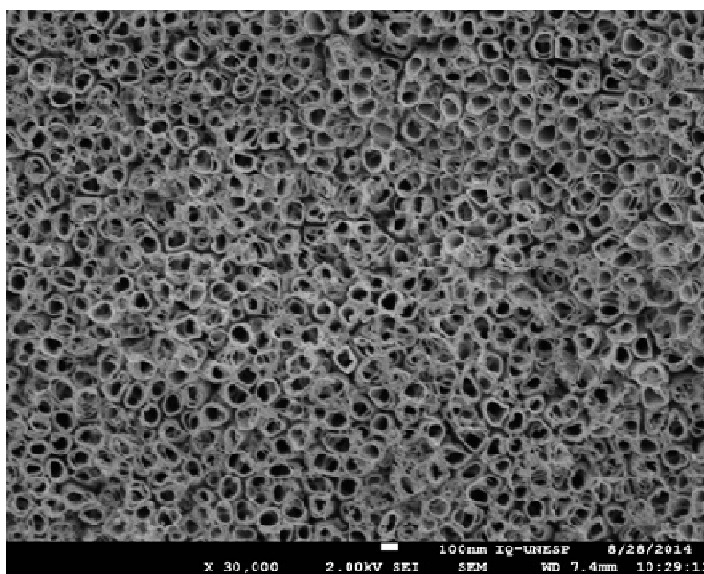
Após as etapas de derivação, as amostras foram então injetadas em CG-EM da marca Shimadzu, modelo QP2010 com autoinjeter AOC-20i. O método desenvolvido utilizou uma rampa de aquecimento partindo de uma temperatura de 100,0 °C, mantendo-a constante durante 3 minutos, seguido de um aumento de 3 °C min⁻¹, chegando a uma temperatura final de 300,0 °C num intervalo de tempo de 70 minutos. Utilizou-se uma coluna capilar modelo EN5MS de dimensões 30,0 m x 0,25 µm x 0,25 mm, em modo *split* com uma taxa de 1/20. A pressão utilizada foi de 105,0 kPa, num fluxo de 1,4 ml min⁻¹ na coluna. A temperatura da coluna e de injeção foram de 100 °C e 260 °C, respectivamente. Para a aquisição dos espectros de massas foram escaneadas massas entre m/z 40,0 e 700,0, com ionização por impacto eletrônico a 70 eV. Os cromatogramas e espectros obtidos das análises foram tratados com o *software* CGMS solutions (Shimadzu) e as substâncias foram identificadas a partir de comparação dos espectros de massas obtidos com os encontrados em bibliotecas de dados do *software* como NIST8 e WILEY229.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparo e caracterização dos eletrodos

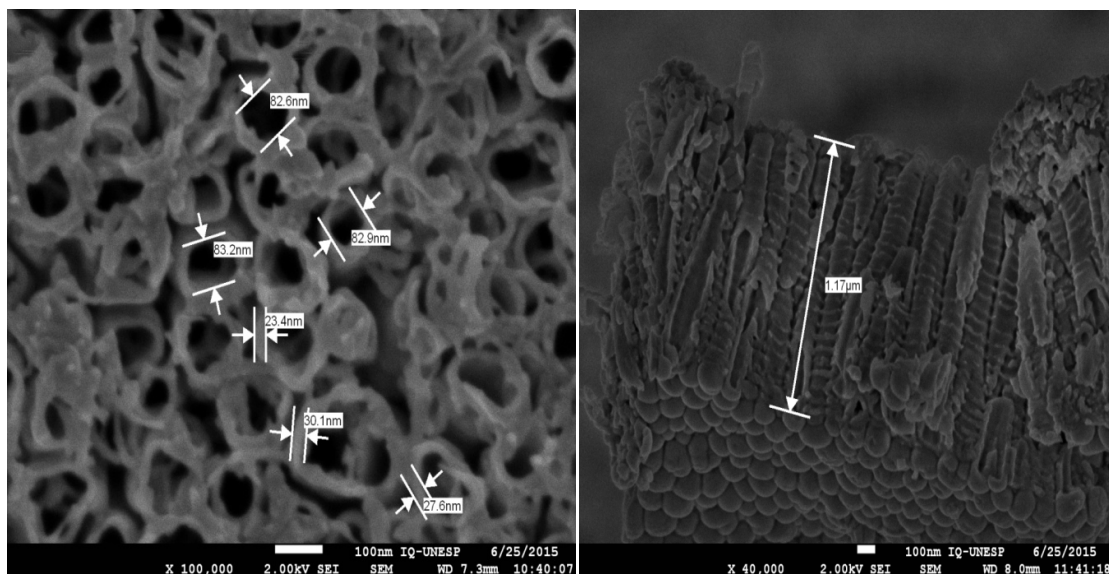
As Figuras 5 e 6 apresentam as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a Figura 7 o espectro de difração de Raios-X (DRX) para o eletrodo NT-Ti/TiO₂ preparados conforme descrito na Parte Experimental item 2.1. Os resultados de microscopia mostram nanotubos uniformes recobrendo a superfície da placa de titânio de forma homogênea. Os nanotubos apresentaram diâmetros entre 80 e 90 nm, com espessura de parede entre 20 e 30 nm e comprimento médio de 1,2 µm (Figura 5).

Figura 5: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura para o eletrodo de NT-TiO₂ preparados por anodização sob potencial de 20V, durante 2 horas e calcinado sob temperatura de 450 °C durante 2 horas.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

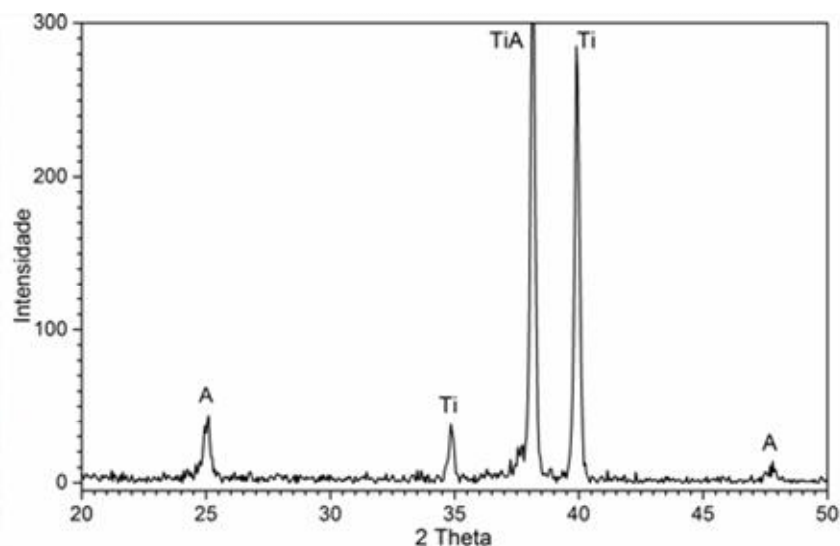
Figura 6: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura mostrando as dimensões dos nanotubos de TiO_2 preparados por anodização sob potencial de 20 V, durante 2 horas e calcinado sob temperatura de 450°C durante 2 horas.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

O dióxido de titânio pode ser encontrado em 3 principais formas: anatase, rutilo e brookita, sendo que a forma anatase é a mais fotoativa do óxido (BRUGNERA et al., 2010). Os espectros de difração de raios X (Figura 7) mostram os seguintes valores de $2\theta = 25,0; 34,8; 38,0; 39,9$ e $47,8$, sendo que os sinais em $2\theta = 25,0$ e $47,8$ (A) são característicos da forma anatase do TiO_2 (TAN; ZHANG; LONG, 2014), indicando assim que os nanotubos de Ti/TiO_2 são formados na forma prioritária de anatase. Os demais sinais são referentes ao titânio em si.

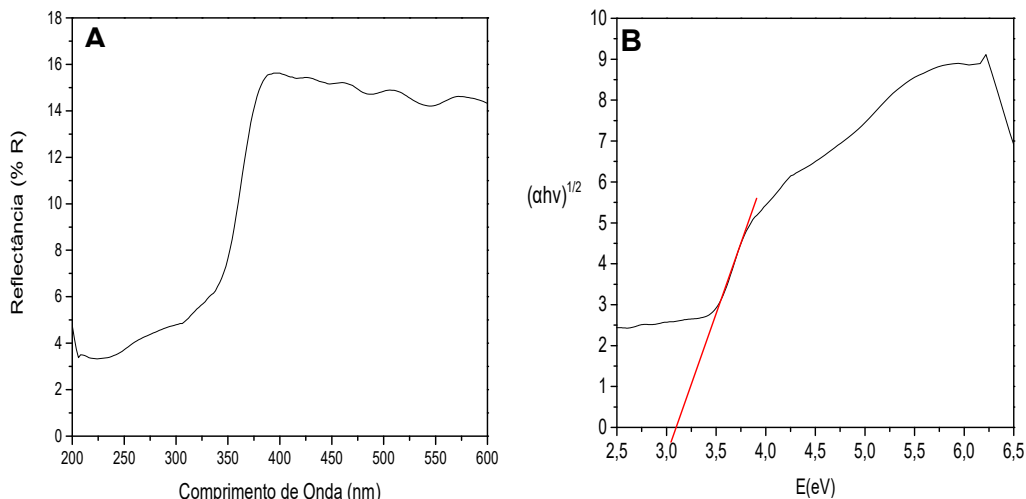
Figura 7: Espectros de Difração de Raios-X para eletrodos de Ti/TiO₂ preparados por anodização sob potencial 20 V, durante 2 horas e calcinado sob temperatura de 450°C durante 2 horas.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

A Figura 8, apresenta os espectros de refletância difusa (A) e os gráficos de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs E (eV) (B) obtidos para o eletrodo NT-Ti/TiO₂, utilizados para o cálculo da energia de *band gap* do semiconductor. Observa-se uma banda de refletância em comprimentos menores que 380 nm confirmando que o eletrodo é fotoativo apenas na região do ultravioleta (MURPHY, 2007).

Figura 8: A) Espectro de Refletância Difusa na região do ultravioleta e visível dos eletrodos de nanotubos de TiO₂ e B) Gráfico dos valores de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs E(eV) calculados a partir dos valores de refletância difusa do eletrodo.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

A partir do gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs E(eV) foi possível calcular o valor do *band gap* do TiO₂, construindo-se o gráfico via equação de Kubelka-Munk:

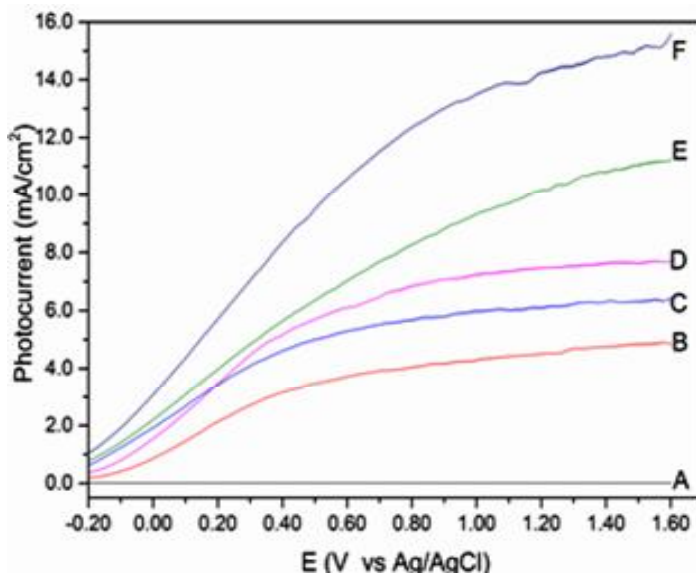
$$\alpha = (1 - R)^2 / 2R \quad (1)$$

Onde α é a absortividade do material e R a refletância. De acordo com (LÓPEZ; GÓMEZ, 2012), a transição eletrônica indireta permitida é a transição eletrônica que oferece resultados mais consistentes para o eletrodo de TiO₂. Desse modo, o valor da energia de *band gap* foi obtido plotando o gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs hv e extrapolando a inclinação até um valor de $\alpha = 0$, obtendo o valor de 3,1 eV, valor este muito próximo do real 3,2 eV obtido para o mesmo material na literatura (MURPHY, 2007). Estes resultados confirmam a fotoatividade na região do ultravioleta dos nanotubos de TiO₂.

4.2 Fotoatividade do eletrodo NT-Ti/TiO₂

A Figura 9 apresenta curvas de fotocorrente vs potencial obtidas para Ti/TiO₂ em 0,1 mol L⁻¹ de sulfato de sódio como eletrólito suporte sob varredura de potencial (v) de 10 mV s⁻¹ no escuro (Curva A), sob irradiação na região do Ultravioleta antes (Curva B) e em concentrações de 10 a 250 mmol L⁻¹ (C - F) de glicose.

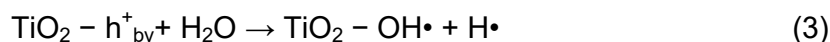
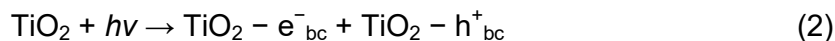
Figura 9: Curvas de fotocorrente vs potencial obtida para Ti/TiO₂ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte no escuro (A), sob irradiação na região do Ultravioleta apenas com o eletrólito suporte (B) e com adição de glicose nas concentrações: 10 mmol L⁻¹ (C); 50 mmol L⁻¹ (D); 100 mmol L⁻¹ (E); 250 mmol L⁻¹ (F). $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$



Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

A curva (A) obtida para Ti/TiO₂ sem irradiação de luz mostra que o eletrodo não apresenta corrente mensurável. No entanto, a Curva B mostra que sob irradiação de luz ultravioleta ocorre um aumento de corrente ao redor de -0,15V e atinge limite um máximo de 5 mA/cm² sob potencial acima de +1,5V. É bem conhecido (ZANONI; SENE; ANDERSON, 2003) que a forma da fotocorrente nos voltamogramas reflete o equilíbrio entre a recombinação de pares elétron-lacuna (e⁻/h⁺) gerados sob irradiação UV e a foto-oxidação água. Aumentando o potencial de polarização anódica no fotoanodo de Ti/TiO₂, gera-se um gradiente de potencial no filme do fotocatalisador suficiente para que os eletrons gerados sob irradiação sejam direcionados ao contra-eletrodo e as lacunas geradas no semiconductor oxidem a água dando origem a radicais OH•, poderosos oxidantes, como mostrado na reação global apresentada nas equações 1 a 3.

fotoanodo:



contra-eletrodo:



Sendo os subscritos bc e bv denotam banda de condução e valência do fotocatalisador, enquanto h^+ , e^- denotam os buracos e os elétrons fotogerados, respectivamente.

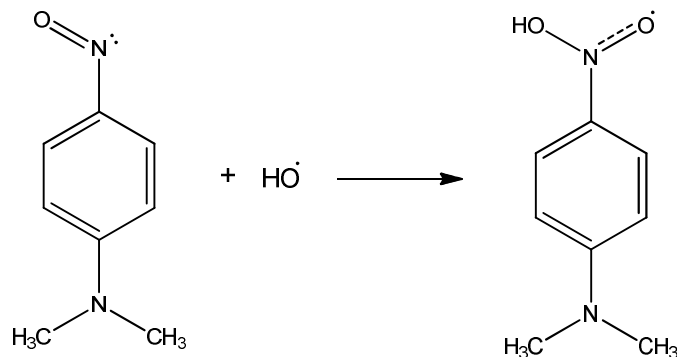
Deste modo, a aplicação de um potencial positivo maior do que o potencial de banda plana do eletrodo NT-Ti/TiO₂ diminui a taxa de recombinação e aumenta a taxa de radicais hidroxilas disponíveis na superfície do eletrodo, culminando no concomitante aumento na densidade de fotocorrente gerada.

No entanto, observa-se que na presença de glicose (Curvas C a F da Fig. 10) há um aumento nos valores da fotocorrente gerada na superfície do eletrodo e a intensidade aumenta conforme a concentração de glicose na solução aumenta, chegando a aproximadamente 15,0 mA cm⁻² na concentração de 250 mmol L⁻¹. Tal comportamento é indicativo de que há uma competição entre a glicose e a água nos buracos fotogerados na superfície do eletrodo, sendo que a glicose encontra-se adsorvida na superfície do eletrodo e pode estar sendo oxidada diretamente pelos buracos. Este aumento na corrente sugere que a glicose está ampliando a separação dos pares e^-/h^+ pelo maior trapeamento dos buracos. O comportamento difere ligeiramente daquele observado em fotoeletro-oxidações apenas em presença do eletrólito suporte, onde é preferencial a oxidação da água levando a geração de radicais hidroxilas. Estes resultados indicam que a glicose é um ótimo trapeador de buracos fotogerados (DU; FENG; ZHANG, 2007; KIM; LEE; CHOI, 2015; SHKROB et al., 2011), e que sua oxidação se dá diretamente na superfície do eletrodo e não por radicais formados pela oxidação da água, e pode contribuir para a sua conversão em outros produtos (FU et al., 2008; ZHOU et al., 2016).

4.3 Avaliação da formação de radicais hidroxila durante a fotoeletrocatalise de glicose

A fim de comprovar que a oxidação da glicose ocorre diretamente nos buracos fotogerados na superfície do eletrodo, utilizou-se uma reação descrita na literatura (SIMONSEN et al., 2010) para o trapeamento de radicais hidroxila pelo composto N,N-dimetil-*p*-nitrosoanilina (RNO) conforme reação a baixo.

Figura 10: Esquema da reação de oxidação de N,N-dimetil-*p*-nitrosoanilina com radicais hidroxila, $k = 1,25 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

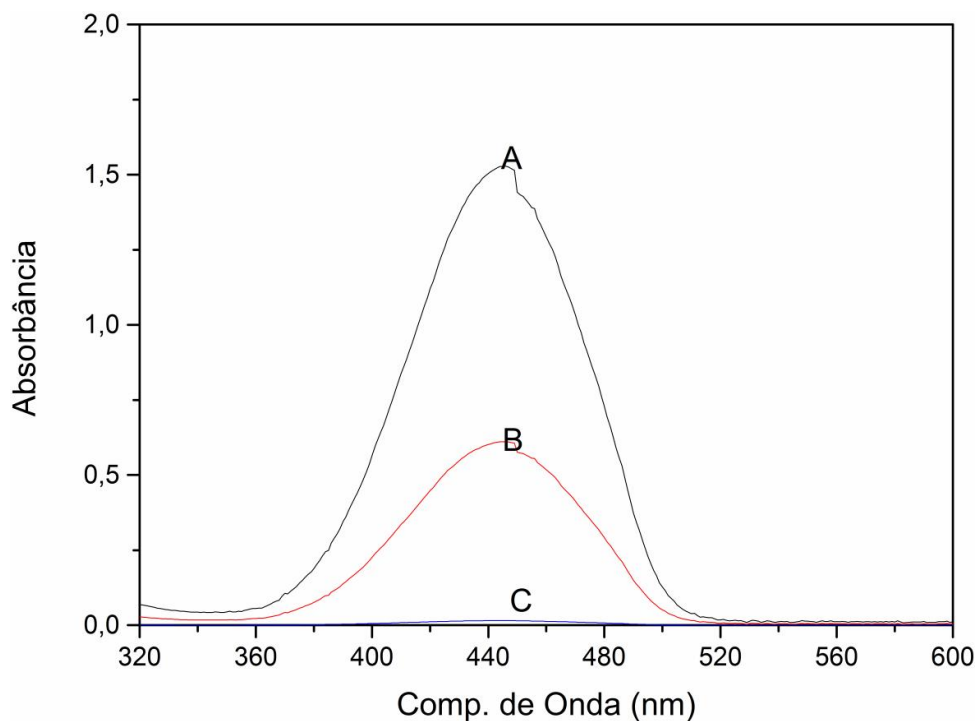


Fonte: Imagem elaborada pelo autor

De acordo com Simonsen e colaboradores (2010), a geração de radicais hidroxila promove a oxidação seletiva do RNO, o que promove uma diminuição de sua banda de absorção característica em 440 nm. Deste modo é possível prever a geração destas espécies durante a fotoeletro-oxidação.

A Figura 11 apresenta os espectros de UV-Vis obtidos para a solução de RNO 0,05 mmol L⁻¹ antes (A) e após 25 minutos de fotoeletro-oxidação, na presença (B) e na ausência (C) de glicose 10,0 mmol L⁻¹.

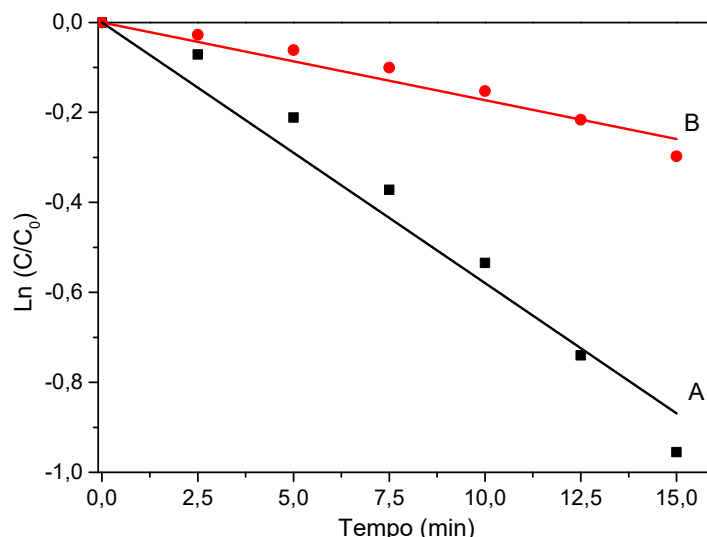
Figura 11: Espectro UV-Vis de uma solução de N,N-dimetil-*p*-nitrosoanilina (RNO) $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ antes (A) e após 25 minutos de fotoeletro-oxidação na presença (B) e na ausência (C) de glicose $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor

A reação foi então submetida à uma solução tratada nas mesmas condições durante 15 minutos de fotoeletrocatalise utilizando a solução de RNO $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$, contendo Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ primeiramente sem glicose e posteriormente com glicose $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$. A seguir, amostras foram coletadas a cada 2,5 minutos e analisadas por espectrofotometria no UV-Vis, avaliando-se a diminuição da banda em 440 nm. Com isso foi possível construir um gráfico relacionando a variação da concentração de RNO em função do tempo. Os resultados são apresentados na figura 12.

Figura 12: Efeitos da glicose na taxa de produção de radicais hidroxila (medidos pelo método do RNO) durante 15 minutos de fotoeletrocatalise conduzida em eletrodo de NT-Ti/TiO₂, sob potencial de +1,5 V, com irradiação UV em Na₂SO₄ na ausência (A) e presença (B) de glicose 10,0 mmol L⁻¹.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor

De acordo com alguns autores (CHO et al., 2004; KIM et al., 2014; SIMONSEN et al., 2010), a partir deste gráfico é possível estimar a taxa de produção de radicais hidroxila no equilíbrio pela inclinação das retas obtidas. Os resultados obtidos indicam que a reação segue um modelo de cinética de pseudo 1^a ordem, sendo:

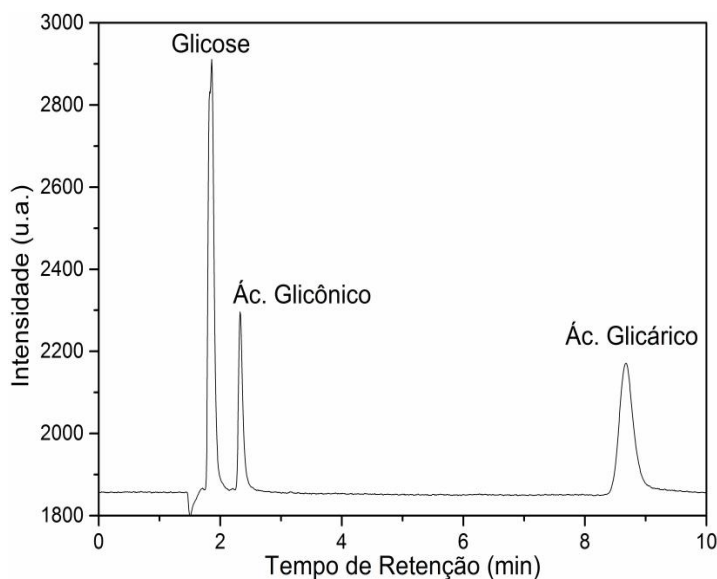
$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{obs}t \quad (5)$$

Onde, C = concentração de RNO em determinado tempo, C₀ = concentração inicial de RNO, t = tempo e k_{obs} = k[OH•]_{eq}, sendo k = 1,25x10¹⁰ L mol⁻¹ s⁻¹ (SIMONSEN et al., 2010) e [OH•]_{eq} = concentração de OH• no equilíbrio. Deste modo, a inclinação do gráfico de Ln C/C₀ indica a taxa de produção de radicais hidroxila no equilíbrio. Sendo assim, os resultados obtidos mostram que os valores da constante de formação de OH• é: K1 = -0,058 (Curva A) e K2 = -0,018 (Curva B), demonstrando assim que em presença de glicose a produção de radicais hidroxila é muito menor do que em sua ausência, mostrando que a glicose provavelmente é adsorvida preferencialmente na superfície do eletrodo, sequestrando os buracos foto gerados, possibilitando assim sua oxidação via direta e não indiretamente pela ação de radicais hidroxila.

4.4 Desenvolvimento do método cromatográfico por cromatografia de troca iônica com detecção amperométrica

A separação e identificação de glicose, ácido glicárico e ácido glicônico foi ainda testada em diferentes condições experimentais usando cromatografia iônica com detecção amperométrica, considerando que essas substâncias poderiam ser os principais produtos de oxidação da glicose. Dentre as melhores condições experimentais otimizadas, a melhor metodologia para separação foram obtidas usando a fase móvel de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com NaOAc $0,28 \text{ mol L}^{-1}$, potencial de +100 mV e vazão de 1 mL/min no modo isocrático. O respectivo cromatograma é apresentado na Figura 13.

Figura 13: Cromatograma obtido para soluções padrão em concentrações: $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de glicose, $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ ácido glicônico e $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido glicárico em meio aquoso. Fase móvel: NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com NaOAc $0,28 \text{ mol L}^{-1}$, potencial de detecção: 100 mV e vazão de 1 mL/min em modo isocrático.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor

A partir destes cromatogramas e dados sobre tempo de retenção (T_r), largura do pico (W), largura do pico à meia altura ($W_{1/2}$), foram calculados alguns parâmetros como número de pratos teóricos (N), fator de retenção (k), seletividade (α) e resolução (R_s) do método cromatográfico por equações descritas em Snyder (2011). Este parâmetros encontram-se compilados na Tabela 1.

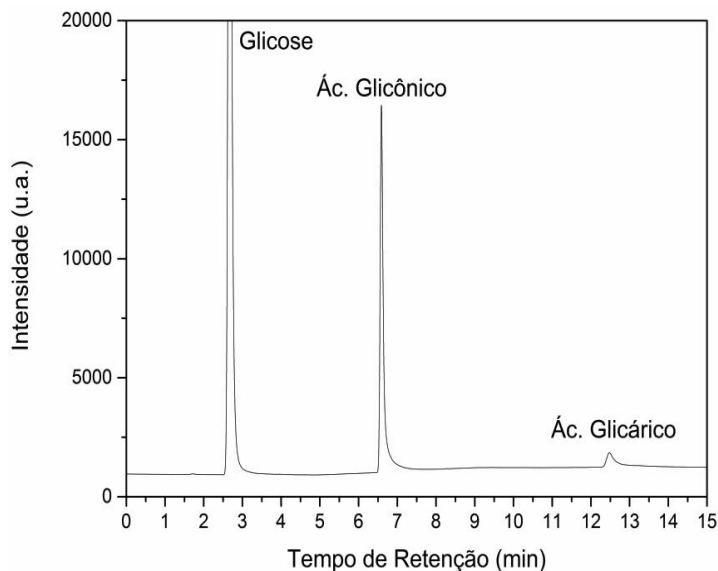
Tabela 1: Parâmetros cromatográficos para o método isocrático de separação de glicose, ácido glicárico e ácido glicônico.

Analíto	Tm (min)	Tr (min)	W	W1/2	N	k	α	Rs
Glicose		1,78	0,21	0,07	3582	0,2	2,5	1,5
Ac. Glicônico	1,48	2,23	0,23	0,08	4305	0,5	7,8	4,8
Ac. Glicárico		7,18	0,56	0,21	6476	3,9	-	-

Fonte: Tabela elaborada pelo autor

Com o intuito de melhorar a análise foi ainda testado a separação dos ácidos e da glicose usando o modo gradiente, nas mesmas condições experimentais, exceto pela variação na proporção do tempo e fase móvel, utilizando misturas de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ com NaOAc 0,28 mol L⁻¹ (Fase A) e água ultrapura (Fase B): de 0 a 3 minutos com 10% de fase A, de 3 a 5 minutos um gradiente variando a proporção de fase A de 10% para 100%, de 5 a 15 minutos manteve-se 100% de fase A e de 15 a 17 minutos um gradiente variando a proporção de fase A de 100% para 10%, retornando á condição inicial, sob potencial de 100 mV . O respectivo cromatograma é mostrado na Figura 14. Os respectivos parâmetros obtidos para a separação de glicose, ácido glicônico e ácido glicárico no modo gradiente estão representados na Tabela 2.

Figura 14: Cromatograma obtido para $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de glicose, $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ ácido glicônico e $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido glicárico em meio aquoso. Fase móvel: A: NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com NaOAc $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ B:Água ultra-pura, potencial de detecção: 100 mV e vazão de 1 mL/min em modo gradiente



Fonte: Imagem elaborada pelo autor

Tabela 2: Parâmetros cromatográficos correspondentes à separação de glicose, ácido glicárico e ácido glicônico no modo gradiente.

Analíto	T _m (min)	Tr (min)	W	W1/2	N	k	α	Rs
Glicose		2,67	0,3	0,1	3949	0,8	4,3	5,4
Ac. Glicônico	1,5	6,59	0,2	0,08	37592	3,4	2,1	19,6
Ac. Glicárico		12,47	0,7	0,19	23864	7,3	-	-

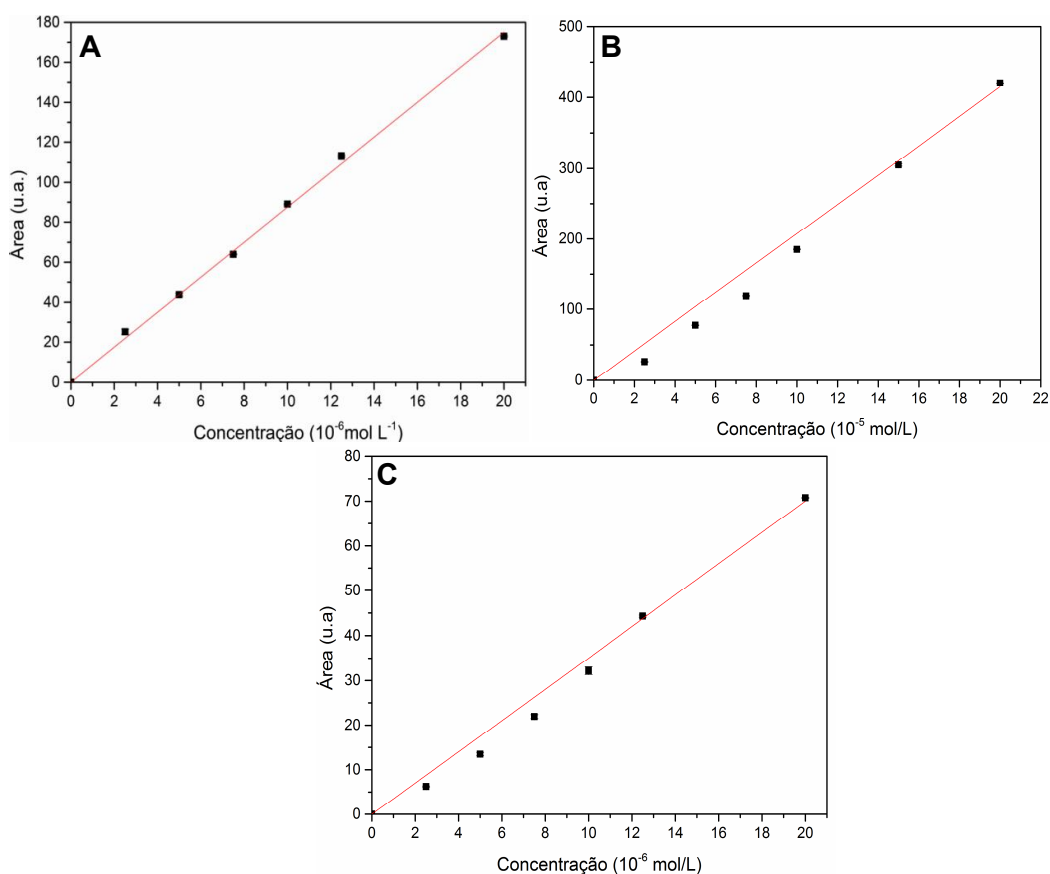
Fonte: Tabela elaborada pelo autor

A comparação entre os parâmetros correspondentes ao número de pratos teóricos, fator de retenção e resolução mostram valores maiores que no modo isocrático e, devido a isso, optou-se pelo modo gradiente para realizar as demais análises.

Curvas analíticas foram construídas utilizando-se as melhores condições experimentais, (modo gradiente descrito acima) a partir de soluções padrão de glicose, ácido glicárico e ácido glicônico de concentrações entre $1,0 \times 10^{-6}$ a $20,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, as quais são apresentadas na Figura 15. Relações lineares foram obtidos em todo o intervalo de concentração segundo a equação: $\text{Area (u.a.)} = 0 + 8,752C$ ($C = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) e apresentou $R^2 = 0,9995$, $LD = 0,03 \times 10^{-6}$

mol L⁻¹ e LQ = 0,08x10⁻⁶ mmol L⁻¹ para glicose; Area (u.a.) = 0 + 20,739C (C = 10⁻⁵mol L⁻¹), R² = 0,9964, LD= 0,08x10⁻⁵ mol L⁻¹ e LQ = 0,23x10⁻⁵ mmol L⁻¹ para ácido glicárico e Area (u.a.)= 0 + 3,500C (C = 10⁻⁶mol L⁻¹), R² = 0,9967, LD= 0,07x10⁻⁶ mol L⁻¹ e LQ = 0,21x10⁻⁶ mmol L⁻¹.

Figura 15: Curvas analíticas obtida por cromatografia iônica com detecção amperométrica para glicose (A), ácido glicárico (B) e ácido glicônico (C) utilizando-se as seguintes condições experimentais: Fase móvel A: Água ultra pura B: solução 0,1 mol L⁻¹ NaOH com 0,28 mol L⁻¹ NaOAc, em modo gradiente.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor

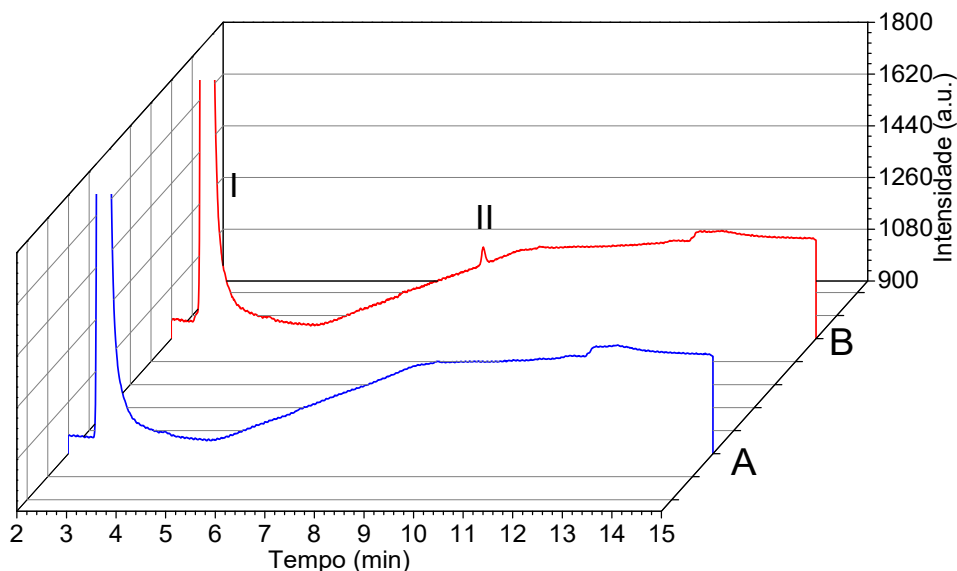
A seguir, investigou-se a oxidação fotoeletrocatalítica da glicose monitorando-se a variação de concentração da mesma utilizando método cromatográfico proposto via separação no modo gradiente e simultânea detecção de ácidos glicárico e glicônico.

4.5 Oxidação Fotoeletrocatalítica de glicose

A fotoeletro-oxidação da glicose sobre eletrodo de NT-Ti/TiO₂ foi investigada inicialmente utilizando-se 150 mL de uma solução de glicose em concentração de 250 mmol L⁻¹ em Na₂SO₄ como eletrólito suporte durante 30 minutos sob irradiação UV-Vis e potencial de 1,0V. Após 30 minutos de tratamento retirou-se uma alíquota de 10,0 mL do reator e submetida a análise por cromatografia de troca iônica com detecção amperométrica.

A Figura 16 compara os cromatogramas obtidos antes (A) e após (B) 30 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico. Os resultados indicam a formação de pelo menos um produto detectável (pico II) nessas condições experimentais, sugerindo que a fotoeletro-oxidação de glicose sobre eletrodo NT-Ti/TiO₂ poderia formar subprodutos e portanto maior atenção foi dada às condições da eletrólise.

Figura 16: Cromatograma da fotoeletro-oxidação de 250 mmol L⁻¹ de glicose empregando eletrodo nanotubos de Ti/TiO₂ antes (A) e após 30 minutos de irradiação UV-Vis sob potencial de 1,0V vs Ag/AgCl em 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor

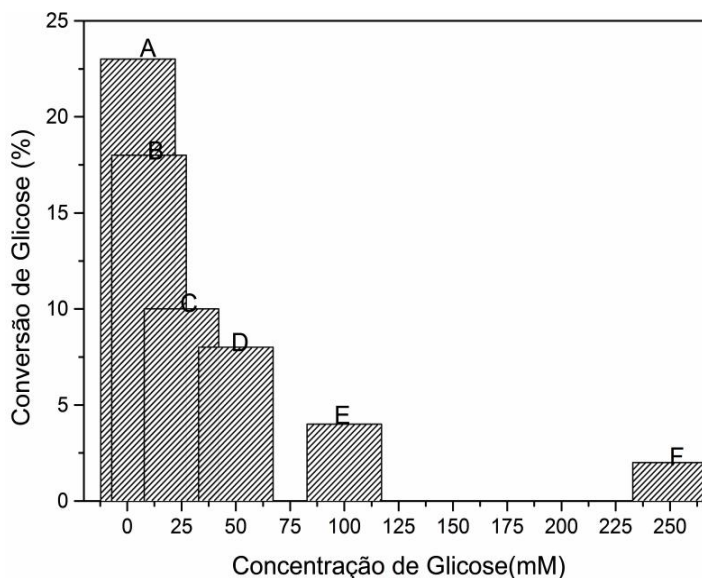
Após esse teste investigou-se então o efeito da concentração inicial, potencial aplicado, pH inicial e tempo de irradiação sobre fotoeletro-oxidação de glicose sobre eletrodo NT-Ti/TiO₂.

4.5.1 Efeito da concentração inicial de glicose na reação de oxidação

O efeito da concentração inicial de glicose na oxidação fotoeletrocatalítica foi conduzido sobre eletrodo NT-Ti/TiO₂ sob potencial de 1,0V, em concentrações de 5, 10, 25, 50, 100 e 250 mmol L⁻¹ de glicose. As amostras foram avaliadas após 30 min de reação, e analisadas por cromatografia de troca iônica com detecção amperométrica.

O percentual de conversão de glicose após 30 min de tratamento para concentrações iniciais de glicose entre 5 e 250 mmol L⁻¹ são mostrados na Figura 17. Os resultados obtidos mostram que maiores porcentagens de conversão são obtidas em menores concentrações de glicose, onde há 23% de conversão para a concentração inicial de 5,0 mmol L⁻¹ de glicose. Outros autores já demonstraram que baixas concentrações favorecem a oxidação da glicose por fotocatalise e fotoeletrocatalise (BIN et al., 2014; GAN et al., 2010). Este comportamento mostra que altas concentrações de glicose podem diminuir a incidência de luz sobre o eletrodo, diminuindo sua exposição aos fótons de energia e diminuindo a formação de cargas na superfície do eletrodo.

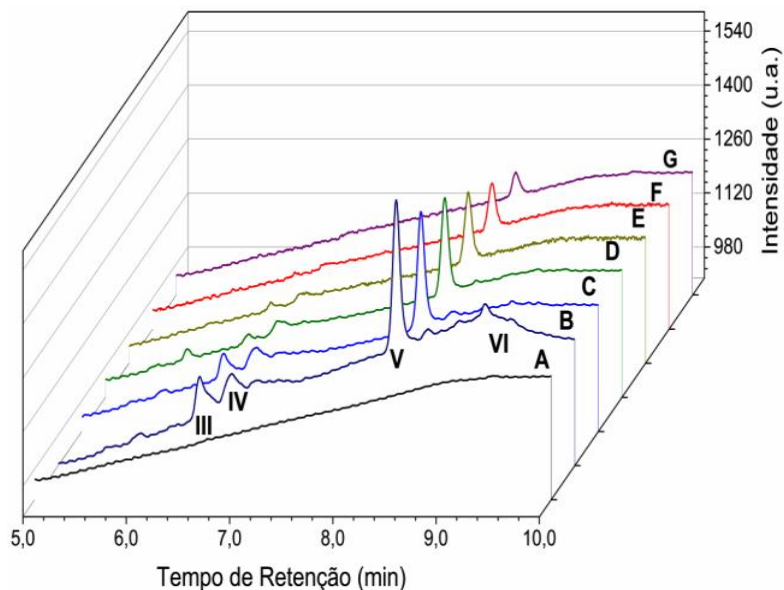
Figura 17: Percentual de conversão de glicose empregando eletrodo NT-Ti/TiO₂ após 30 min de irradiação UV-Vis, sob potencial de 1,0V vs Ag/AgCl nas concentrações de: A) 5 mmol L⁻¹; B) 10 mmol L⁻¹; C) 25 mmol L⁻¹; D) 50 mmol L⁻¹; E) 100 mmol L⁻¹; F) 250 mmol L⁻¹



Fonte: Imagem elaborada pelo autor

A análise dos cromatogramas mostra que há a formação de produtos de oxidação da glicose devido ao aparecimento de picos nos cromatogramas, sendo que para menores concentrações observa-se mais produtos formados (Figura 18).

Figura 18: Cromatogramas correspondentes à fotoeletro-oxidação de amostras de glicose antes (A) e após 30 minutos de irradiação UV-Vis sob potencial de 1,0V vs Ag/AgCl utilizando eletrodo NT-Ti/TiO₂ em diferentes concentrações iniciais de glicose: B) 5 mmol L⁻¹; C) 10 mmol L⁻¹; D) 25 mmol L⁻¹; E) 50 mmol L⁻¹; F) 100 mmol L⁻¹; G) 250 mmol L⁻¹.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor

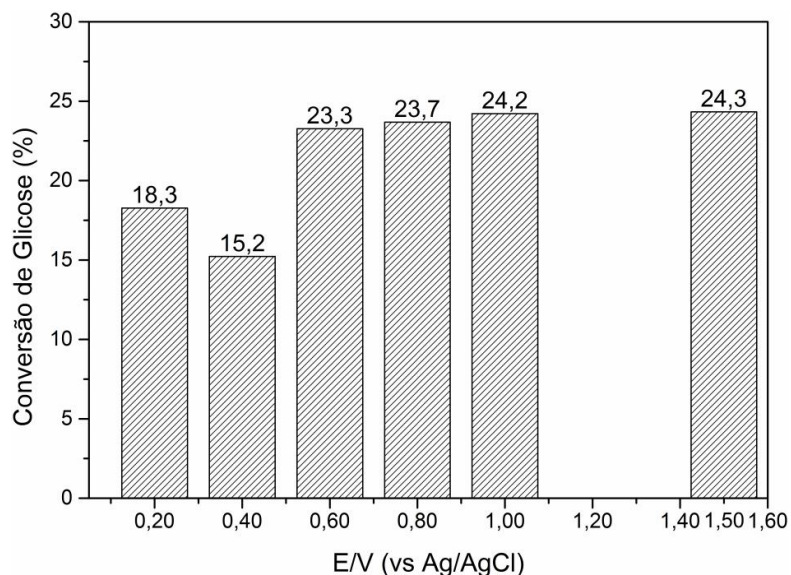
A Figura 18 mostra que após a oxidação da glicose por fotoeletrocatalise após (B – G) 30 minutos de irradiação UV-Vis observa-se a ocorrência de diversos picos que dependem da concentração inicial de. Nota-se que para menores concentrações de glicose ocorrem um maior número de picos em maiores intensidades, devido a uma maior formação de produtos, principalmente os picos III e VI na região de $T_r = 6$ min e o pico V em $T_r = 8,5$ min. Este comportamento indica que o processo deve estar sendo controlado pela adsorção da glicose e cargas geradas na superfície do eletrodo (DU; FENG; ZHANG, 2007). Em altas concentrações de glicose há uma minimização das cargas fotogeradas pela diminuição da irradiação atingindo a superfície do eletrodo, dificultando o processo. Pela comparação destes cromatogramas com o cromatograma dos padrões, mostrado na Figura 14, é possível atribuir o pico III como correspondente à formação de ácido glicônico, pois ambos apresentam tempos de retenção iguais ($T_r = 6,59$ min).

Sendo assim, concentrações iniciais de glicose ao redor de $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ foram escolhidas nas medidas subsequentes.

4.5.2 Efeito do potencial sobre a oxidação fotoeletrocatalise da glicose

Para a avaliação do efeito do gradiente de potencial aplicado na oxidação de glicose utilizou-se 150 mL de glicose 10 mmol L^{-1} , em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O eletrodo NT-Ti/TiO₂ foi submetido a potenciais de 0,20; 0,40; 0,80; 1,0 e 1,5 V, durante 30 minutos. Após os 30 minutos de reação as alíquotas coletas foram analisadas pelo método cromatográfico. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 19.

Figura 19: Efeito do potencial na fotoeletro-oxidação de 10 mmol L^{-1} glicose empregando eletrodo NT-Ti/TiO₂ após 30 minutos de irradiação UV-Vis sob diferentes potenciais em meio de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

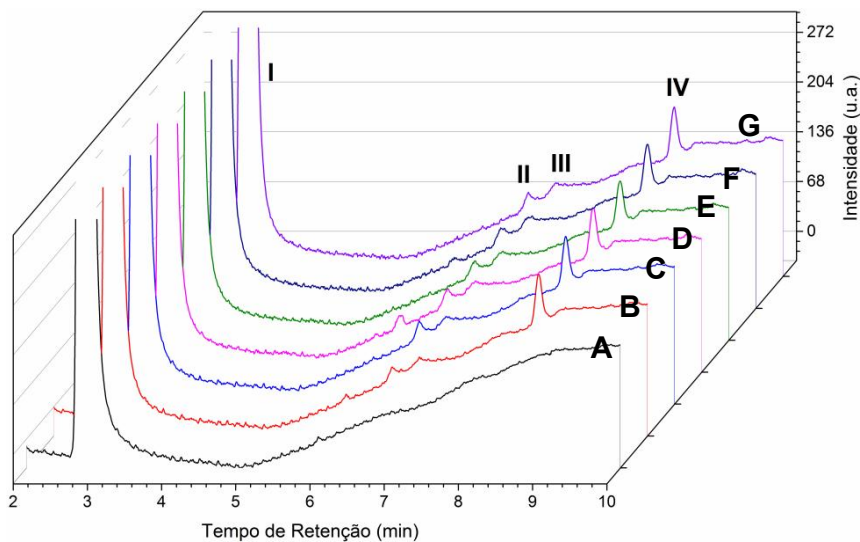


Fonte: Imagem elaborada pelo autor

Os resultados obtidos mostram que a conversão de glicose aumenta com o aumento do potencial a partir de $+0,60\text{V}$, atingindo 24% após 30 minutos de fotoeletro-oxidação sob potencial de $1,0\text{V}$. De acordo com a curva de fotoatividade observou-se que a geração de cargas e^-/h^+ aumenta a partir do potencial de $-0,20\text{V}$ no eletrodo NT-Ti/TiO₂ em meio de eletrólito/glicose. Deste modo em todos os potenciais aplicados entre 0 a $1,5\text{V}$ há a separação de cargas e possibilidade de oxidação da glicose na superfície do eletrodo pelas lacunas. A figura 20 apresenta

os respectivos cromatogramas obtidos para os produtos da oxidação fotoeletrocatalítica de glicose em função do potencial aplicado entre 0,20 a 1,5V.

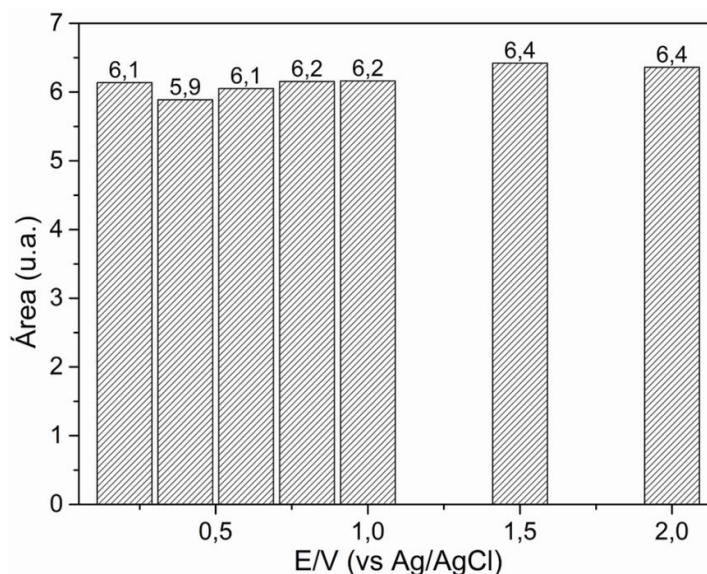
Figura 20: Cromatogramas da fotoeletro-oxidação de glicose $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ empregando eletrodo NT-Ti/TiO₂ antes (A) e após 30 minutos de irradiação UV-Vis sob potenciais de: 0,2V (B), 0,4V (C), 0,6V (D), 0,8V (E), 1,0V (F) e 1,5V (G) vs Ag/AgCl em Na₂SO₄ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor

Pelos cromatogramas apresentados na Figura 20, nota-se a ocorrência de outros picos correspondentes aos produtos de oxidação da glicose, como os picos II a IV, sendo que o pico III em $Tr = 6,60$ minutos corresponde ao ácido glicônico, e o pico IV em $Tr = 8,50$ min o de maior intensidade não corresponde a nenhum dos padrões utilizados. A partir dos cromatogramas é possível notar que a área do pico em $Tr = 8,5$ min é praticamente constante com o aumento do potencial (Figura 21), sendo que no potencial de 1,50 V obteve-se a maior área relativa.

Figura 21: Área do pico em $T_r = 8,50$ em função do potencial aplicado na reação oxidação fotoeletrocatalítica de $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ glicose em eletrodo NT-Ti/TiO₂ com irradiação de luz UV-Vis durante 30 minutos, em meio de Na₂SO₄ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.



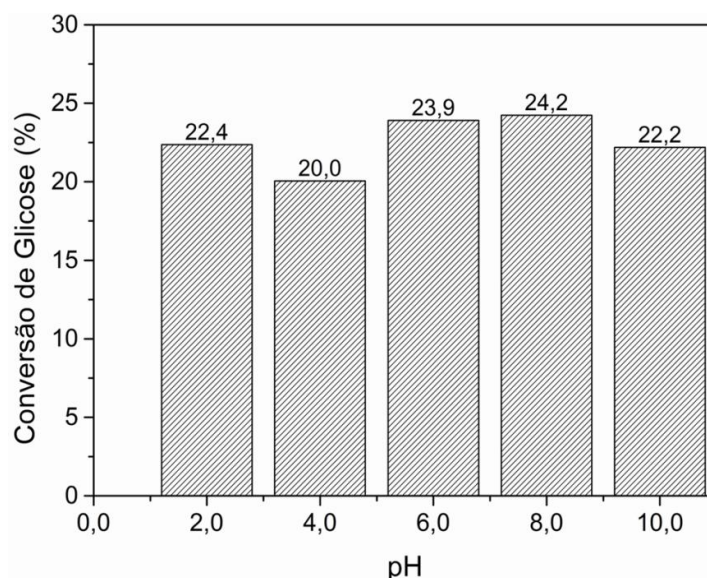
Fonte: Imagem elaborada pelo autor

Deste modo, foi escolhido como potencial de trabalho o potencial de 1,5V. As amostras ainda foram aplicadas em placas de cromatografia de camada delgada a fim de tentar separar e isolar os produtos formados. Foram utilizadas placas de alumínio recobertas com gel de sílica como fase estacionária e misturas de solventes orgânicos como metanol e acetato de etila e solução 0,1 molar de hidróxido de sódio, porém não houve separação dos compostos para nenhuma fase móvel utilizada. Deste modo a identificação de outros produtos não foi possível nesta etapa do trabalho.

4.5.3 Efeito do pH inicial nas reações de oxidação da glicose

Para a avaliação da influencia do pH inicial na fotoeletro-oxidação de soluções de $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de glicose em pH de 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0, amostras foram coletadas após 30 min de fotoeletrólise sob potencial de 1,5 V. Após os 30 minutos de tratamento, alíquotas de 10 ml foram coletadas e diluídas para que sua concentração fosse adequada a faixa linear da curva analítica e analisadas segundo cromatografia de troca iônica. Os resultados obtidos foram expressos em porcentagem de conversão de glicose em função do pH, apresentados na Figura 22.

Figura 22: Efeito do pH inicial na fotoeletro-oxidação de 10,0 mmol L⁻¹ glicose empregando eletrodo NT-Ti/TiO₂ após 30 minutos de irradiação UV-Vis sob potencial de 1,5 V em meio de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹.



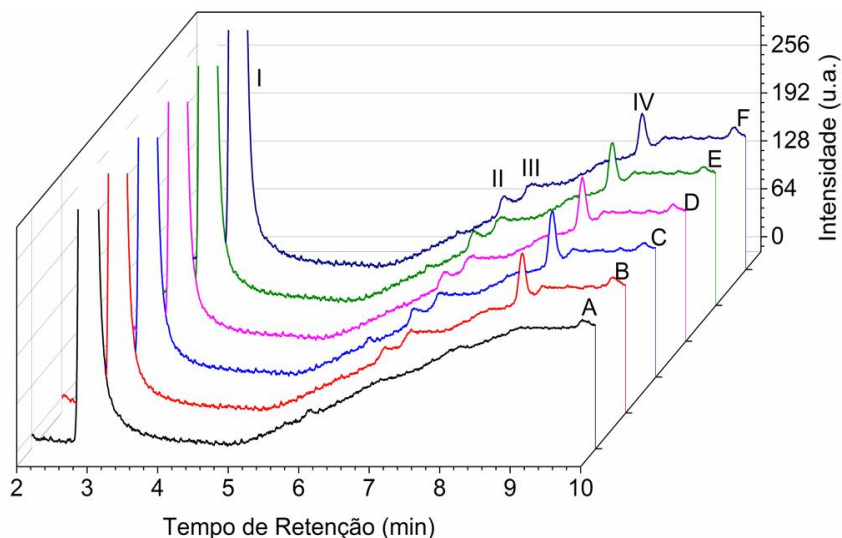
Fonte: Imagem elaborada pelo autor

Estudos na literatura mostram que o pH pode influenciar tanto positivamente quanto negativamente na conversão de glicose (FU et al., 2008). Em pH mais ácidos (1,0 - 5,0) a glicose se encontra de forma majoritariamente molecular, e pode estar adsorvida preferencialmente na superfície dos nanotubos de TiO₂ carregada positivamente através dos oxigênios dos grupos hidroxila. Em pH mais básicos (6,0 - 8,0) a glicose pode estar levemente ionizada perdendo o hidrogênio dos grupos hidroxila, facilitando assim sua adsorção na superfície do TiO₂ carregada positivamente. Valores de pH maiores ultrapassam muito o ponto isoelétrico do TiO₂ em pH = 5,7 (IMAE; MUTO; IKEDA, 1991), fazendo com que a superfície do TiO₂ passa a ter uma carga negativa repelindo as moléculas de glicose, o que diminui a eficiência da conversão.

No entanto, os resultados obtidos mostram valores de conversão em entre 20 e 24%, indicando pouco efeito do pH na fotooxidação da glicose. Com isso, considerando que o ajuste de pH antes da reação não é um fator importante na conversão da glicose por fotoeletrocatalise pois a solução de glicose 10,0 mmol L⁻¹ com Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ optou-se pelo uso de solução de 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ sem qualquer ajuste de pH.

As amostras obtidas nos diferentes valores de pH também foram analisadas por cromatografia de troca iônica e os resultados correspondentes aos produtos gerados são apresentados na Figura 23.

Figura 23: Cromatogramas da fotoeletro-oxidação de glicose 10 mmol L^{-1} empregando eletrodo NT-Ti/TiO₂ antes (A) e após 30 minutos de irradiação UV-Vis em pH inicial de: 2,0 (B), 4,0 (C), 6,0 (D), 8,0 (E) e 10,0 (F) sob potencial de 1,5 V vs Ag/AgCl em Na₂SO₄ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor

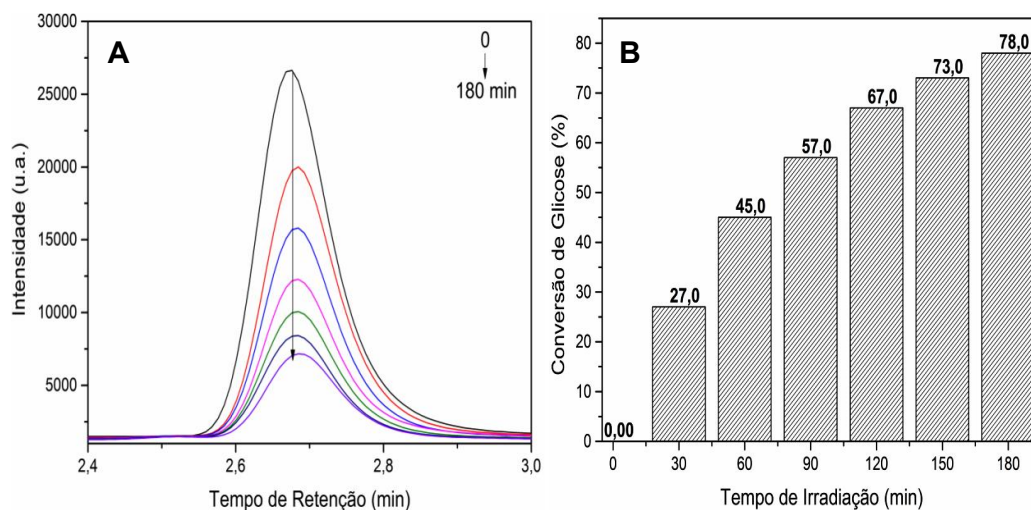
Os cromatogramas indicam a formação de vários produtos previamente detectados, sendo o pico IV com maior intensidade em $T_r = 8,5 \text{ min}$, sugerindo que o produto é preponderante em todas as oxidações fotoeletrocatalíticas em meio de $\text{pH} \leq 10$. Os picos referentes aos produtos formados apareceram em intensidades bastante semelhantes, sugerindo que para todos os valores de pH estudados a formação de produtos foi semelhante, evidenciando assim que o ajuste prévio de pH não é importante para o processo.

4.5.4 Efeito do tempo de fotoeletro-oxidação de glicose

O efeito do tempo de fotoeletro-oxidação de glicose foi estudado entre 0 a 180 minutos, utilizando-se concentração inicial de glicose de 10 mmol L^{-1} , Na₂SO₄ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, sob potencial de 1,5 V e irradiação UV-Vis. Alíquotas foram coletadas e analisadas por cromatografia iônica e análise de carbono orgânico total dissolvido (COT).

A conversão de glicose foi calculada a partir da curva analítica obtida pelo método cromatográfico, a Figura 24A mostra o decaimento do pico referente a glicose ($T_r = 2,7$ min) e os percentuais de conversão de glicose (Figura 24B) nos respectivos tempos de fotoeletro-oxidação. Os cromatogramas obtidos para os produtos gerados nos respectivos tempos de fotoeletro-oxidação estão apresentados na Figura 25.

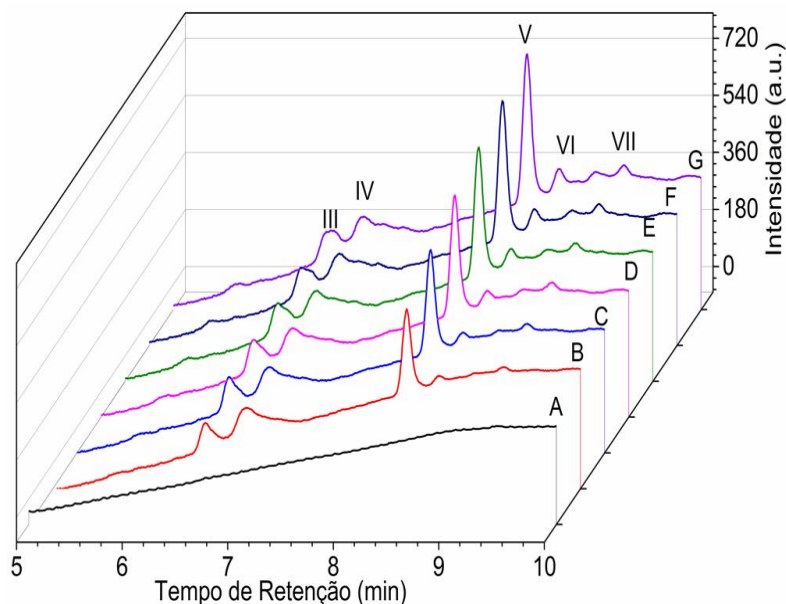
Figura 24: Cromatograma da conversão de $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de glicose mostrando o decaimento do pico em $T_r = 2,7$ minutos, referente a glicose (A) antes e após fotoeletro-oxidação em fotoanodo de Ti/TiO_2 em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, sob potencial de $1,5\text{V}$ vs Ag/AgCl , nos tempos de: 30 a 180 minutos de irradiação UV-Vis, e respectivos percentuais de conversão glicose (B) nos tempos estudados



Fonte: Imagem elaborada pelo autor

A partir da Figura 24 observa-se que o pico referente a glicose, em $T_r = 2,7$ min (Figura 24 A) decai consideravelmente durante o tempo de eletrólise, chegando a um percentual de conversão de conversão de glicose de 78% após 3 horas de fotoeletrólise (Figura 24 B).

Figura 25: Ampliação dos cromatogramas nas regiões entre 5,0 a 10,0 min de fotoeletro-oxidação de glicose 10 mmol L⁻¹ empregando eletrodo NT-Ti/TiO₂ antes (A) e após: 30 (B), 60 (C), 90 (D), 120 (E), 150 (F) e 180 (G) minutos de irradiação UV-Vis, sob potencial de 1,5 V vs Ag/AgCl em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹.

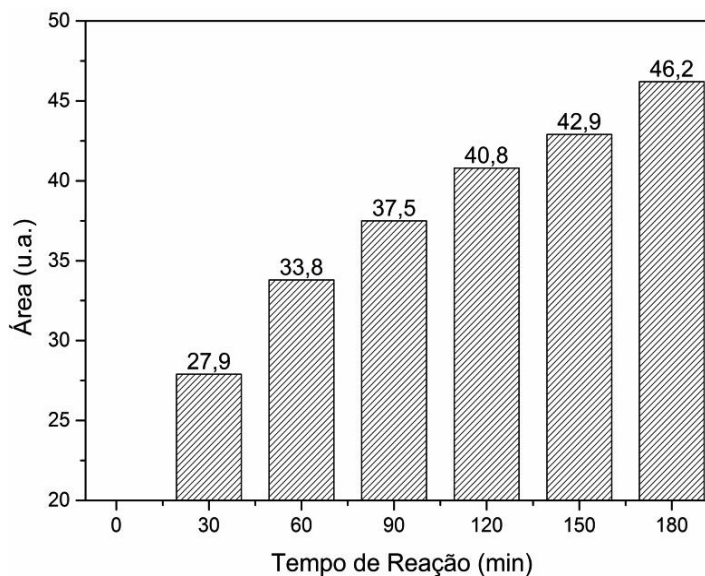


Fonte: Imagem elaborada pelo autor

A Figura 25 mostra que simultaneamente à redução do pico da glicose ocorre um aumento na concentração dos produtos em função do aumento do tempo de fotoeletrólise, principalmente para o pico em $Tr = 8,5$ minutos. Nota-se também o aparecimento do pico IV em $Tr = 6,6$ minutos referente ao ácido glicônico em todos os tempos estudados.

A Figura 26 mostra o respectivo aumento da do pico em $Tr = 8,5$ minutos. É possível observar um sucessivo crescimento deste pico concomitante à redução de glicose, chegando a uma área máxima de 46 unidades após 180 minutos, mostrando tratar-se do produto principal nessas condições experimentais e que os produtos formados não são convertidos a outras substâncias durante esse tempo de fotoeletro-oxidação.

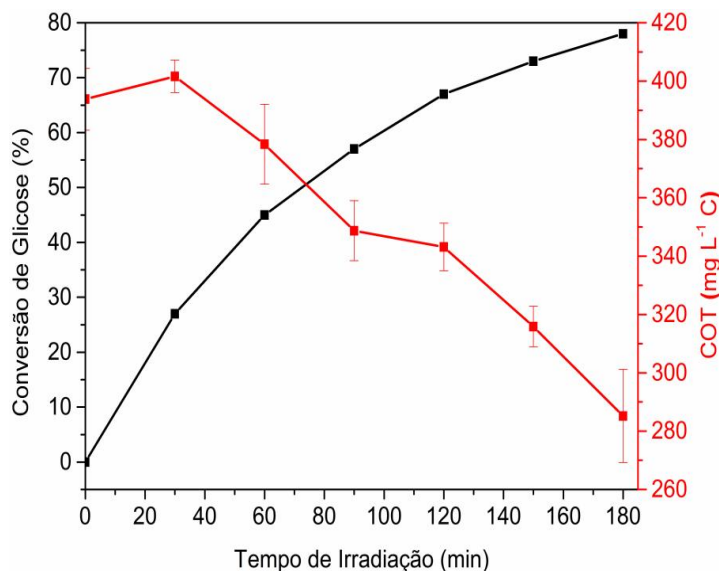
Figura 26: Área do pico em $T_r = 8,5$ em função do tempo de fotoeletro-oxidação de $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ glicose em eletrodo NT-Ti/TiO₂ em meio de Na₂SO₄ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sob potencial de $1,5\text{V}$ vs Ag/AgCl ao longo de 180 minutos de irradiação UV-Vis.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor

A fim de avaliar o grau de mineralização da glicose (conversão de carbono a em CO₂) durante os 180 minutos de fotoeletro-oxidação, essas amostras foram submetida a análise de COT. Os resultados apresentados na Figura 27 mostram que o carbono orgânico é aproximadamente constante nos primeiros 30 minutos de fotoeletro-oxidação, possivelmente devido à conversão dos produtos, mas após 60 minutos de tratamento há um decaimento significativo indicando a conversão da glicose em CO₂, H₂O e outros produtos.

Figura 27: Resultado da análise de carbono orgânico total (COT) (vermelho) juntamente com o percentual de conversão de glicose (preto) em função do tempo de reação oxidação fotoeletrocatalítica de glicose $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em eletrodo NT-Ti/TiO₂ em meio de Na₂SO₄ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com luz UV de 125 W , em potencial de $1,5\text{V vs Ag/AgCl}$.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor

Isso mostra que durante esse tempo de reação 28% da glicose inicial é convertida à CO₂, indicando que a mineralização da glicose nas condições testadas é bastante baixa, e a formação de produtos pode ser preferencial no processo.

A seguir investigou-se a identificação dos principais produtos formados durante a fotoeletrocatalise de glicose sobre eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ pela técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

4.6 Análises em CG-EM

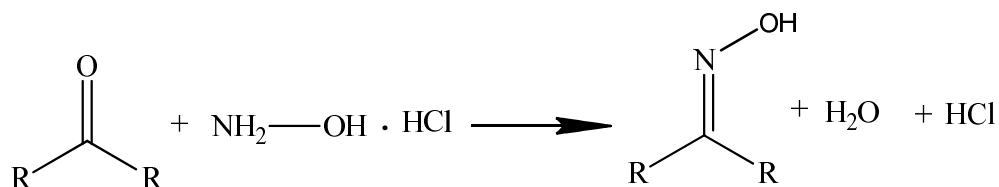
Amostras das soluções de glicose $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ foram submetidas à 180 minutos de fotoeletro-oxidação e analisadas por CG-EM, como descrito no item 2.9.

Nestas condições foram necessárias reações de derivação prévias importantes para gerar substâncias com menor polaridade, mais voláteis e mais estáveis a altas temperaturas. Foram feitas então reações de formação de oximas e de siliilação para a detecção destes produtos.

A formação de oximas foi necessária antes da siliilação para bloquear a interconversão entre as estruturas cíclicas e acíclicas de açúcares redutores. A

conversão do aldeído e cetonas em oximas usando metoxiamina antes de formar os éteres de TMS acaba com essas diversas formas cíclicas e acíclicas limitadas pela ligação C=N, resultando apenas na formação de formas *syn* e *anti* e ainda protege a molécula da descarboxilação (GULLBERG et al., 2004; MOLDOVEANU; DAVID, 2002).

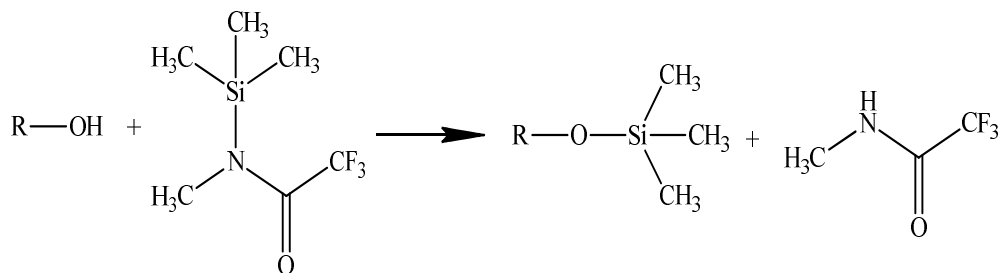
Figura 28: Esquema da reação de oximação em compostos carbonilados.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor

A silição tem como objetivo promover a redução da polaridade de grupos funcionais específicos (-COOH, -OH, -NH, -NH₂, C=O), facilitando a separação por cromatografia gasosa, substituindo os átomos de hidrogênio reativos por trimetilsilano (TMS) (GULLBERG et al., 2004; MOLDOVEANU; DAVID, 2002).

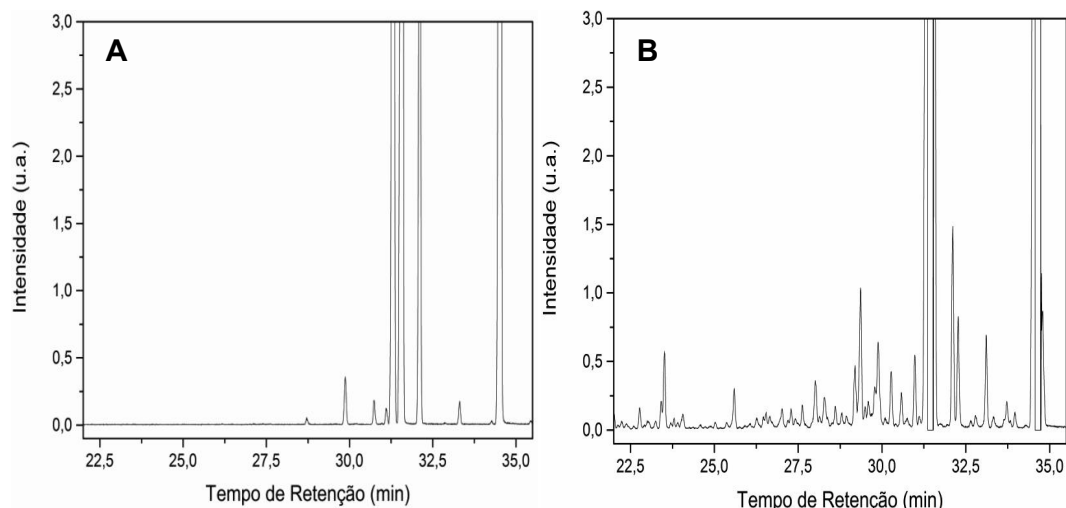
Figura 29: Esquema da reação de Sililação com MSTFA em compostos hidroxilados.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor

A Figura 30 apresenta os cromatogramas obtidos durante a análise de CG-EM para as amostras de glicose antes e após serem tratadas por fotoeletrocatalise.

Figura 30: Ampliação dos cromatogramas de CG-EM para os produtos de glicose $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ antes (A) e após tratamento por 180 minutos (B) de fotoeletro-oxidação em eletrodo NT-Ti/TiO₂ em meio de Na₂SO₄ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sob irradiação UV-Vis, em potencial de $1,5\text{V}$ vs Ag/Ag após reações de sililação e oximação.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor

Pela Figura 30 é possível observar que após o tratamento por 180 minutos de fotoeletro-oxidação da glicose houve a formação de diversas substâncias pelo aparecimento de diversos picos. Comparando com o cromatograma da amostra antes o tratamento (Figura 34A), nota-se que os maiores picos presentes ($T_r = 31,3; 31,5$ e $34,5$ min) são atribuídos à glicose, sendo os demais picos observados referentes a diversos produtos da fotoeletro-oxidação da glicose

Para cada pico presente na figura 34B foi obtido um espectro de massas e, a partir da comparação desses espectros com os dados das bibliotecas do *software* utilizado (NIST8 e WILEY228) foi possível a identificação de diversas substâncias, tais como: arabinose, arabitól, 4-cetoglicose, glico-hexadialdose, glucona- δ -lactona, 6-desoxiglicose e ácido glicônico. Na Tabela 3 estão listadas essas substâncias, seus respectivos tempos de retenção obtidos pela análise em CG-EM, razão massa carga e similaridade com os dados das bibliotecas.

Tabela 3: Principais produtos da fotoeletro-oxidação de glicose $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ gerados após 180 minutos de tratamento sobre eletrodo de NT-Ti/TiO₂ em meio de Na₂SO₄ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sob irradiação UV-Vis, em potencial de 1,5V vs Ag/AgCl, identificados por CG-EM e seus respectivos tempos de retenção, razão massa carga e similaridade.

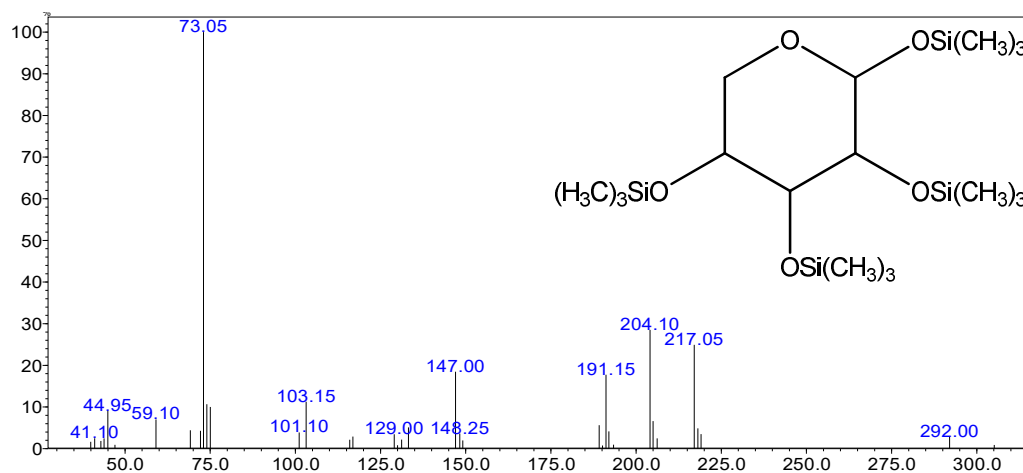
Produto formado	Tempo de retenção (minutos)	m/z	Similaridade (%)
Arabinose	22,7	438	89
Arabitol	25,6	512	86
4-cetoglicose	29,2	524	84
Glico-hexadialdose	29,3	524	93
glucona- δ -lactona	31,0	466	87
6-desoxiglicose	33,1	452	87
Ácido Glicônico	34,8	556	93

Fonte: Tabela elaborada pelo autor.

A identificação do ácido glicônico por essa técnica confirma que o pico obtido pela análise cromatográfica por troca iônica em tempode retenção 6,60 minutos é tal substância. Entretanto, varios outros compostos foram obtidos como apresentado na tabela 3.

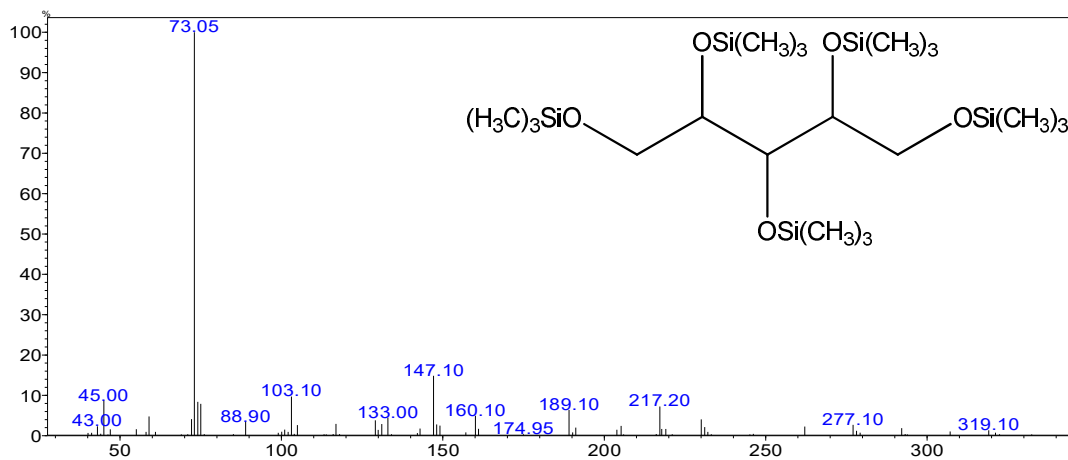
A seguir são apresentados nas figuras 31 a 37 os respectivos espectros de massas e estruturas propostas para as substâncias listadas acima.

Figura 31: Espectro de massas do pico em 22,7 minutos obtido por análise de CG-EM identificado como Arabinose e sua estrutura química siliada.



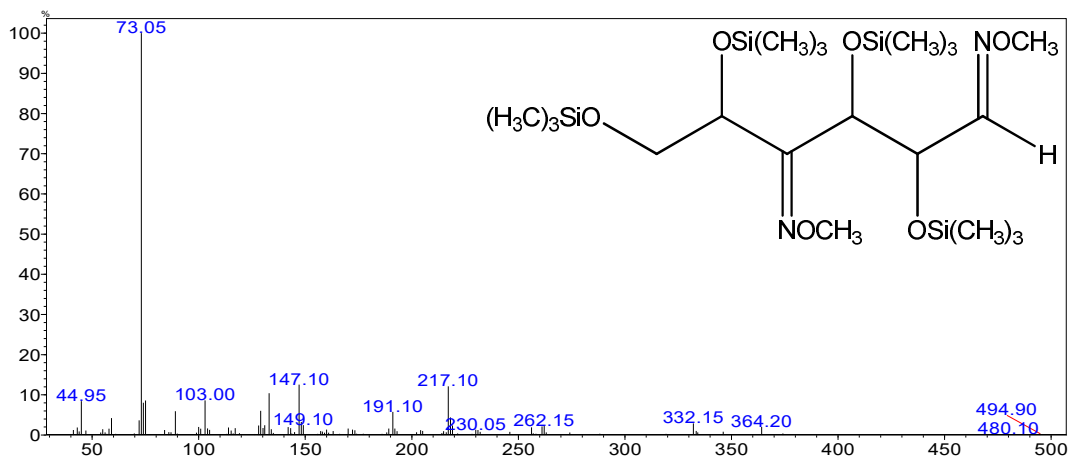
Fonte: Imagem elaborada pelo autor

Figura 32: Espectro de massas do pico em 25,6 minutos obtido por análise de CG-EM identificado como Arabitol e sua estrutura química sililada.



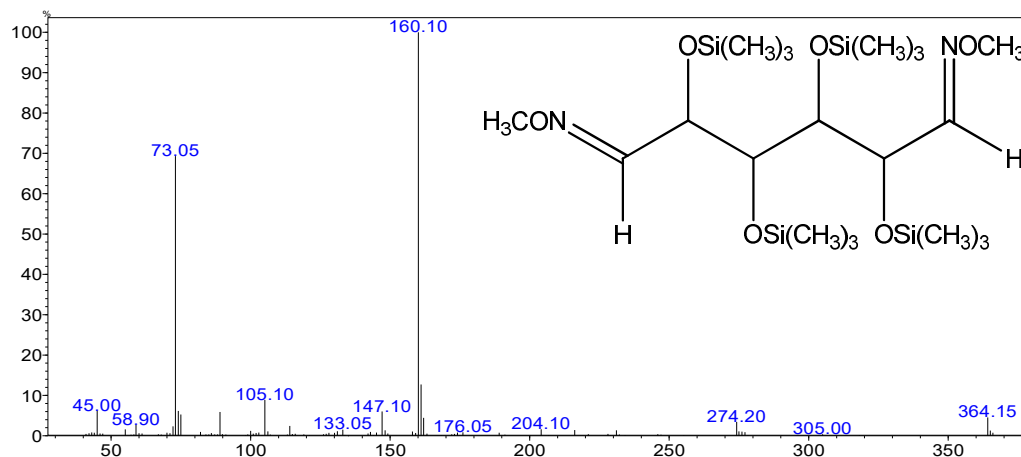
Fonte: Imagem elaborada pelo autor

Figura 33: Espectro de massas do pico em 29,2 minutos obtido por análise de CG-EM identificado como 4-cetoglicose e sua estrutura química sililada e oximada.



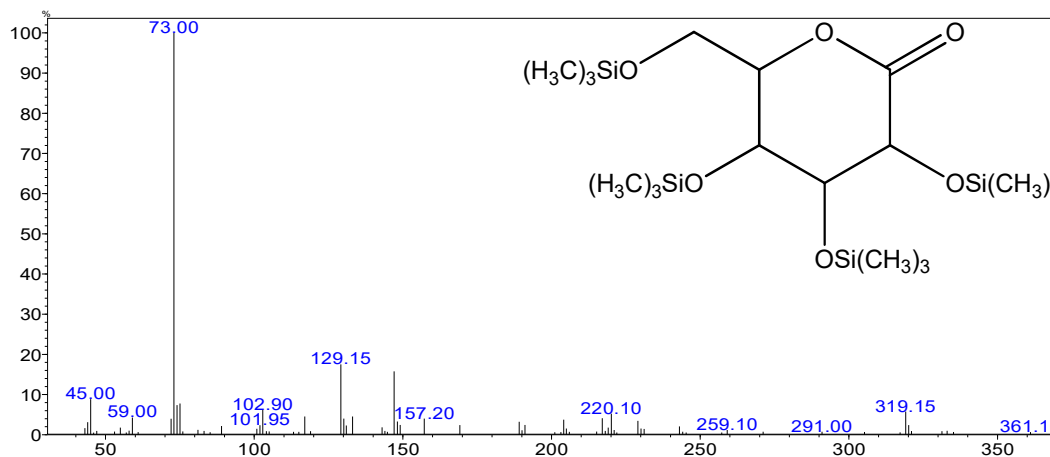
Fonte: Imagem elaborada pelo autor

Figura 34: Espectro de massas do pico em 29,3 minutos obtido por análise de CG-EM identificado como Glicohexadialdose e sua estrutura química sililada e oximada.



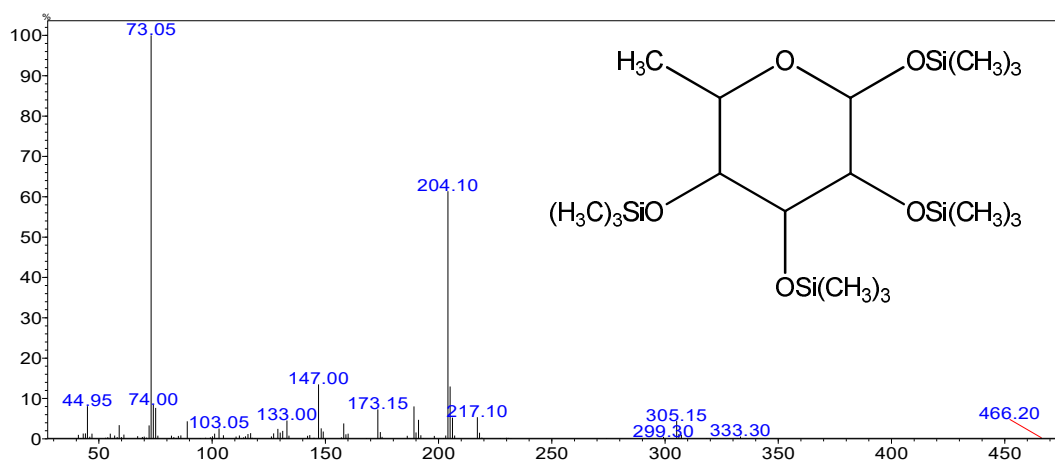
Fonte: Imagem elaborada pelo autor

Figura 35: Espectro de massas do pico em 30,9 minutos obtido por análise de CG-EM identificado como Gluconato-δ-lactona e sua estrutura química sililada.



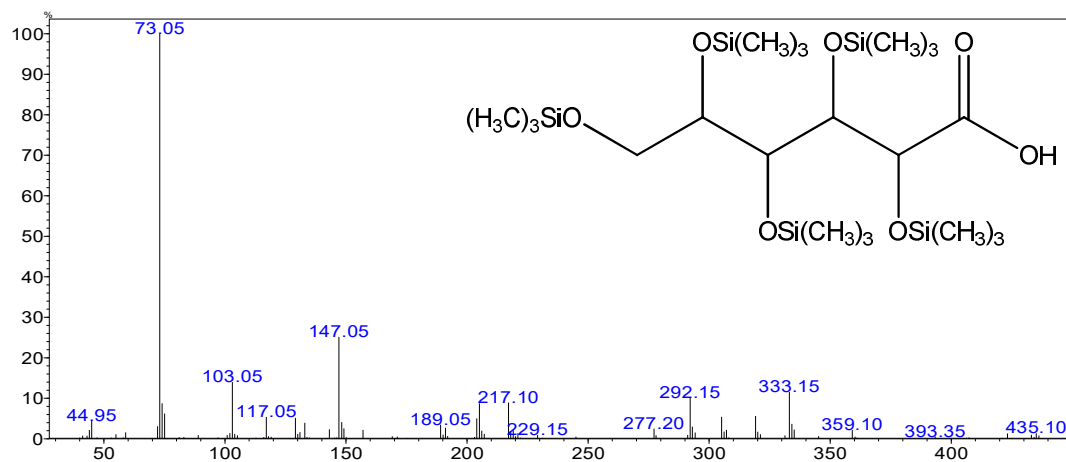
Fonte: Imagem elaborada pelo autor

Figura 36: Espectro de massas dos picos em 33,1 minutos obtido por análise de CG-EM identificado como 6-desoxicigose e sua estrutura química siliada.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor

Figura 37: Espectro de massas dos picos em 34,8 minutos obtido por análise de CG-EM identificado como Ácido Glicônico e sua estrutura química siliada.



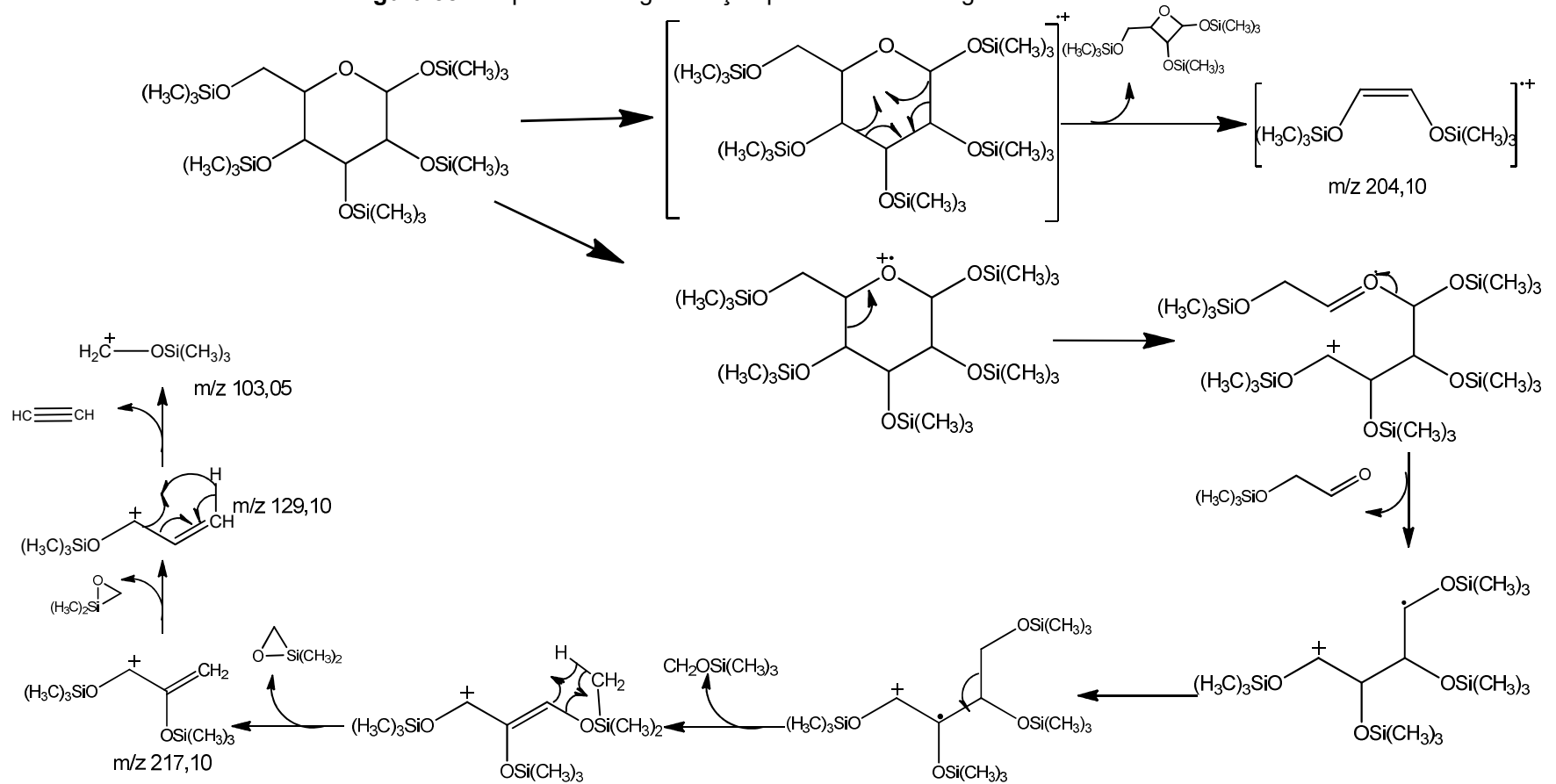
Fonte: Imagem elaborada pelo autor

Na maioria dos espectros de massas apresentados acima, o pico base é o pico m/z 73,05, referente ao íon $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$, gerado a partir da fragmentação dos grupos trimetilsilano vindos das reações de derivação com MSTFA.

Como as estruturas das substâncias identificadas por CG-EM são semelhantes, as fragmentações que ocorrem para cada um delas é bastante semelhante, e gira em torno dos grupos TMS. Devido a isso, mesmo se a substância se encontra na forma linear ou cíclica, a maioria das fragmentações são as mesmas. Porém, nota-se que alguns espectros apresentam picos característicos, como o pico

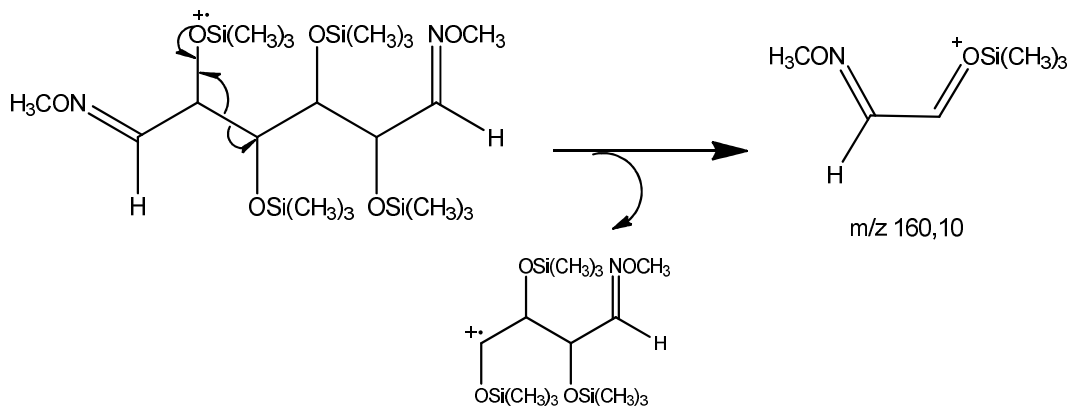
m/z 160,10, pico base na Figura 34 que comprova a presença das duas carbonilas metoximadas na estrutura da glicohexadialdose, o pico em m/z 147,00 na Figura 36, que comprova a ausência de uma hidroxila na 6-desoxiglicose e o pico m/z 147,05 na Figura 37, que comprova o grupo ácido carboxílico na estrutura do ácido glicônico. A Figura 38 mostra as propostas de fragmentação de furanoses e piranoses genéricas que levam à formação dos picos m/z 204,10, 217,05, 191,15, 129,10 e 103,05 presente na maioria dos espectros apresentados. A Figura 39 mostra a proposta de fragmentação para a formação do pico m/z 160,10 visto como pico base na Figura 34. A Figura 40 mostra a proposta para a fragmentação que leva a formação do pico m/z 147,00 visto na figura 36 e a figura 41 mostra a proposta para a fragmentação que leva a formação do pico m/z 147,05 visto na figura 37.

Figura 38: Proposta de fragmentação para carboidratos genéricos siliados



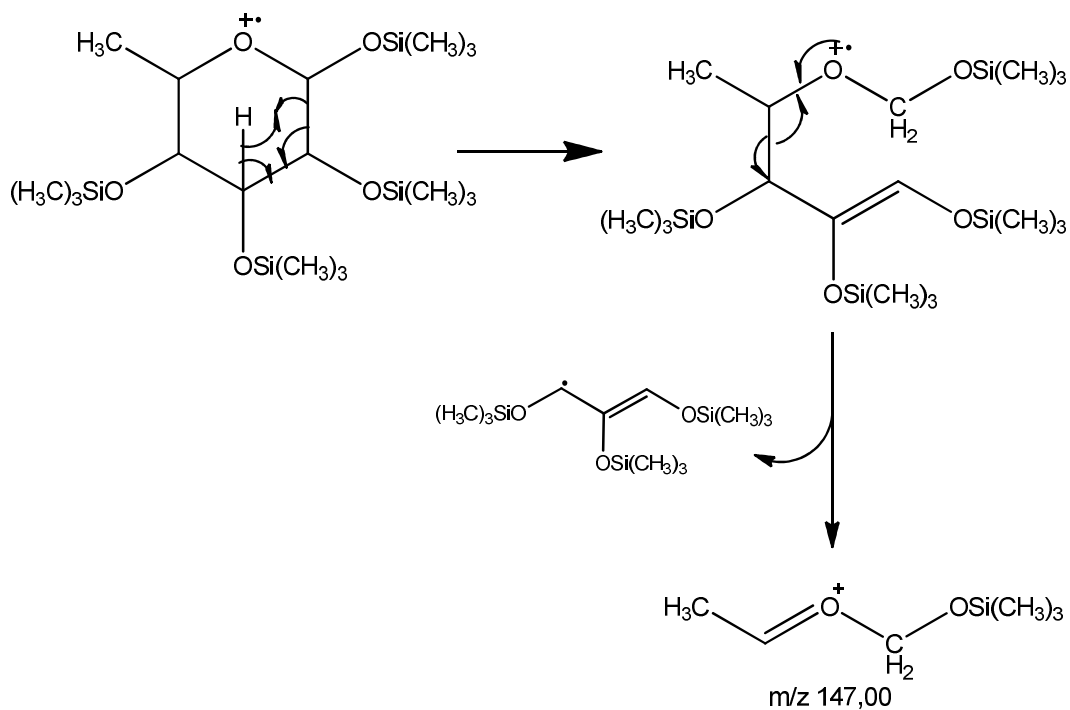
Fonte: Imagem elaborada pelo autor

Figura 39: Proposta de fragmentação para glicohexadialdose, mostrando a formação do fragmento m/z 160,10, pico base visto em seu espectro de massas.



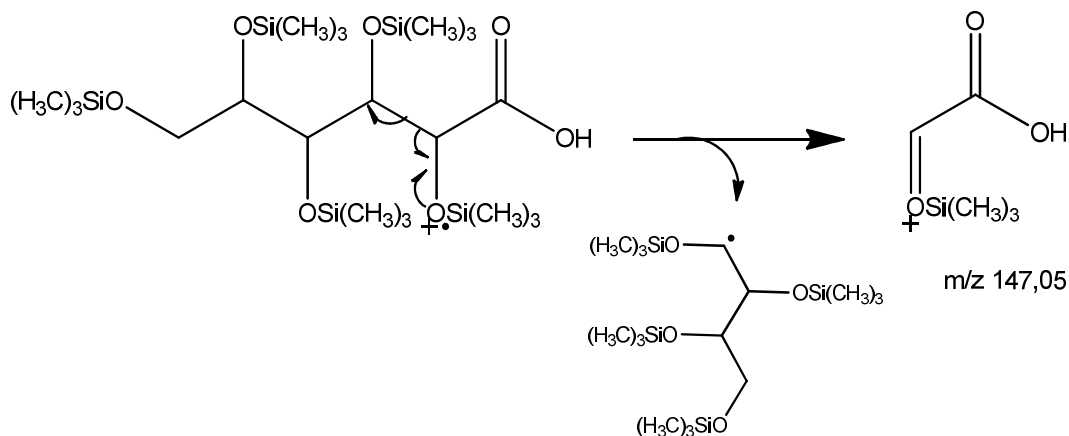
Fonte: Imagem elaborada pelo autor

Figura 40: Proposta de fragmentação para 6-desoxoglicose, mostrando a formação do fragmento m/z 147,00.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor

Figura 41: Proposta de fragmentação para Ácido glicônico, mostrando a formação do fragmento m/z 147,05.

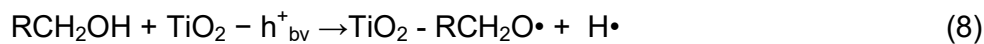
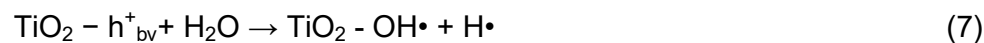
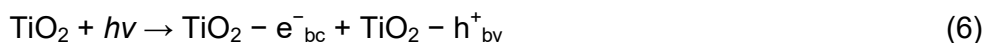


Fonte: Imagem elaborada pelo autor

Nota-se pela Figura 39 que a estrutura da glicohexadialdose apresenta dois grupos carbonila metoximados, que possibilita a formação do fragmento m/z 160,10 de duas maneiras, facilitando a formação deste fragmento, fazendo com que ele se apresente como pico base em seu espectro de massas.

Segundo a literatura (FU et al., 2008) a formação dos subprodutos apresentados na tabela 3 envolve a forte adsorção da glicose na superfície do eletrodo de NT-Ti/TiO₂ e oxidação direta pelos buracos foto gerados (h⁺) na superfície do semiconductor sob potencial positivo e irradiação UV. O esquema 1 apresenta algumas reações parciais envolvidas na fotoeletro-oxidação da glicose em meio aquoso.

Esquema 1: Reações parciais envolvidas na fotoeletro-oxidação de glicose em meio aquoso sobre eletrodos de NT-Ti/TiO₂ sob irradiação UV.



De acordo com as equações, a primeira etapa envolve a fotogeração dos pares e^-/h^+ na superfície do semicondutor quando irradiado por irradiação UV-Vis da fonte de luz (6). A adsorção da glicose na superfície compete com a adsorção da água (7) e correspondente formação do radical glicose $RCH_2O\cdot$ após oxidação direta pelo buraco na superfície e perda de radical $H\cdot$ (8).

O radical $RCH_2O\cdot$ é bastante reativo e pode reagir com outra molécula de glicose no meio da solução, representada por $R'CH_2OH$ dando início às reações que convertem a glicose a glicohexadialdose ($R'CHO$) e Arabinose ($R'H$). Radicais hidroxila formados pela oxidação da água em menor quantidade podem ainda atacar a carbonila de outra molécula de glicose no meio da solução ($R''CHO$), oxidando o grupo aldeído a ácido carboxílico, gerando então o ácido glicônico ($R''COOH$).

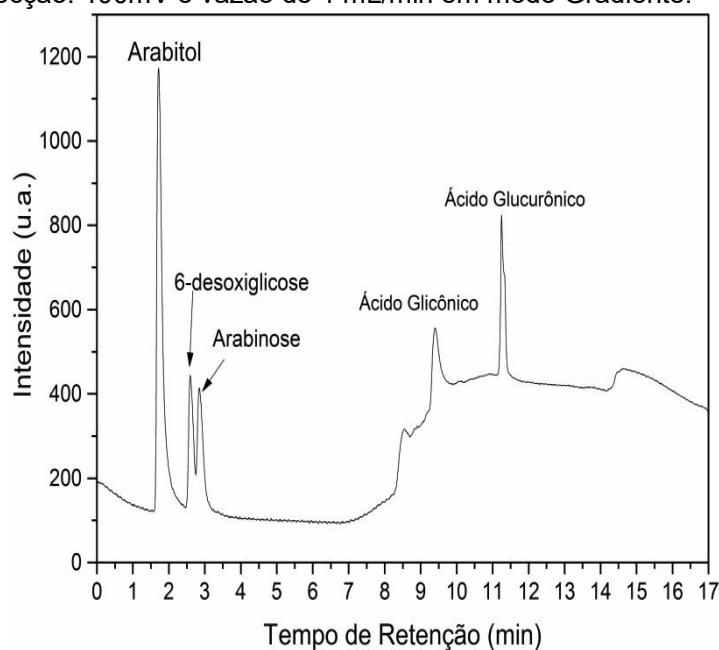
A forte adsorção da glicose nos nanotubos de Ti/TiO_2 carregados com grupos hidroxila pode facilitar a oxidação destas hidroxilas a carbonilas, gerando assim as cetoglicoses, como mostra Du e colaboradores (2007).

4.7 Análise cromatográfica dos produtos identificados por CG-EM.

Considerando os principais produtos formados pela oxidação fotoeletrocatalítica da glicose, estas substâncias foram analisadas por cromatografia de troca iônica com detecção amperométrica para a confirmação de quantificação de algumas destas substâncias utilizando padrões comerciais.

A Figura 42 apresenta os respectivos cromatogramas de troca iônica com detecção amperométrica para soluções padrões de 1×10^{-5} mol L^{-1} de Arabiose, Arabitol, Ácido Glicônico, 6-deoxiglicose e Ácido Glucurônico em meio aquoso. Os respectivos parâmetros inerentes da técnica para os padrões testados são mostrados na Tabela 4.

Figura 42: Cromatograma obtido para soluções padrão de Arabiose, Arabitol, Ác. Glicônico, 6-deoxiglicose, Ác. Glucurônico em concentrações de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio aquoso. Potencial de detecção: 100mV e vazão de 1 mL/min em modo Gradiente.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor

Tabela 4: Tempos de retenção obtidos por cromatografia de troca iônica com detecção amperométrica para os padrões analisados pelo método modificado.

Padrão	Tempo de Retenção (min)
Arabitól	1,70
6-desoxiglicose	2,60
Arabinose	2,80
Ácido Glicônico	9,40
Ácido Glucurônico	11,20

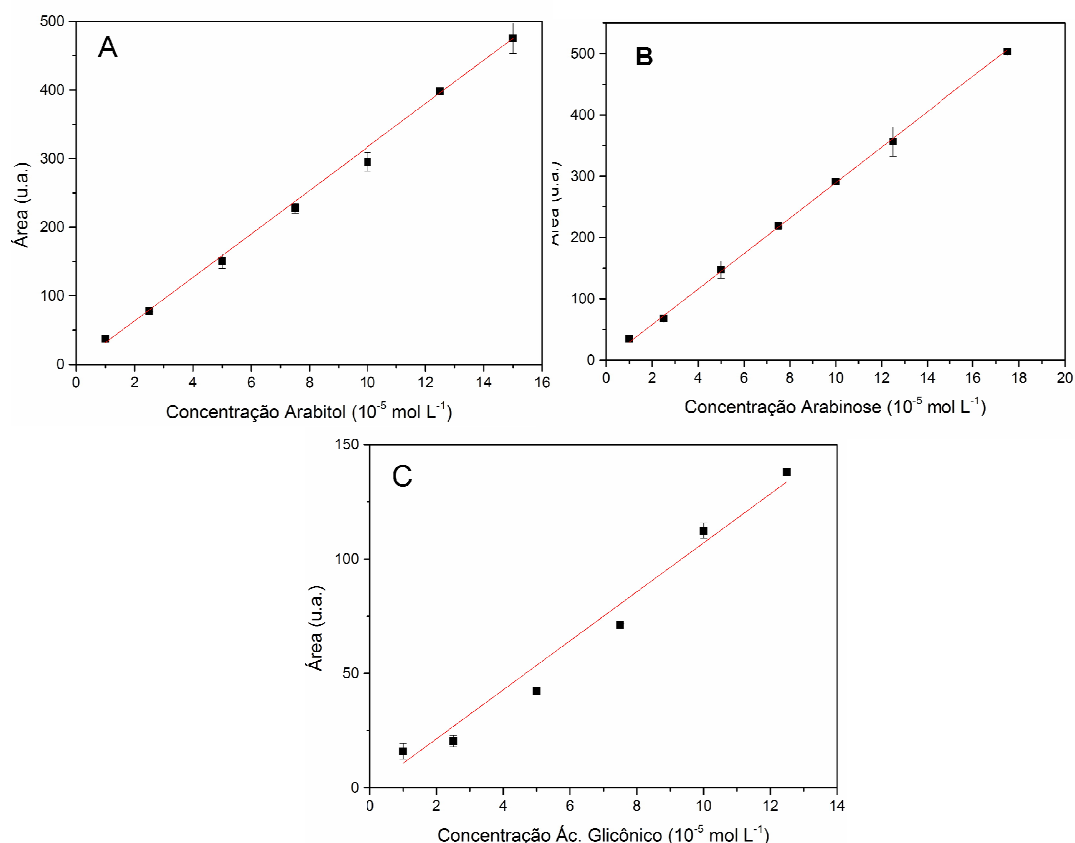
Fonte: Tabela elaborada pelo autor

A análise dos resultados indica que todos os padrões de Arabiose, Arabitól, Ácido Glicônico, 6-deoxiglicose, Ácido Glucurônico podem ser separados e determinados por cromatografia de troca iônica com detecção amperométrica usando as condições experimentais previamente otimizadas

Usando as melhores condições definidas previamente foram construídas curvas analíticas a partir de soluções padrão de Arabitól, Arabinose e Ácido Glicônico em concentrações de $1,0$ a $20,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para a quantificação destas

substâncias. A figura 43 mostra as respectivas curvas obtidas para: Arabitol (Figura 43A), Arabinose (Figura 43B), Ácido Glicônico (Figura 43C), cujas curvas mostrarm respectivamente $R^2 = 0,9996$, $LD = 0,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $LQ = 0,07 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $R^2 = 0,9998$, $LD = 0,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $LQ = 0,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $R^2 = 0,9952$, $LD = 0,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $LQ = 0,28 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

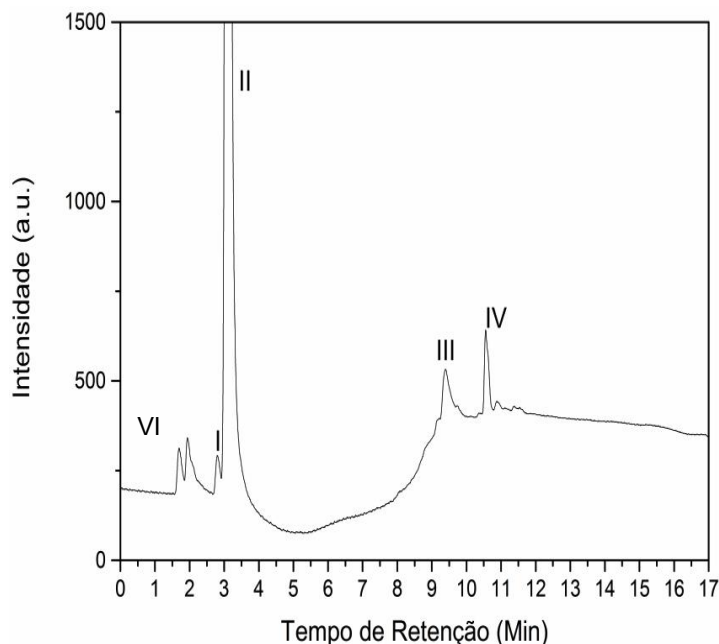
Figura 43: Curva analítica obtida por cromatografia de troca iônica com detecção amperométrica para Arabitol (A), Arabinose (B) e Ácido Glicônico (C) utilizando-se as seguintes condições experimentais: Fase móvel A: Água ultra pura B: solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH com $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ com $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ NaOAc, em modo gradiente.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor

A seguir a Figura 44 apresenta um cromatograma característico daquele obtido para solução de glicose $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ submetida a 180 min de tratamento fotoeletrocatalítico sobre eletrodo de NT-Ti/TiO₂ em potencial de 1,5V e irradiação UV-Vis. O monitoramento dos produtos foi analisado conjuntamente com a diminuição de glicose com o tempo de tratamento, apresentado na figura 45.

Figura 44: Cromatograma obtido para solução de glicose $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ após 180 min de fotoeletro-oxidação sobre eletrodo de NT-Ti/TiO₂ em meio aquoso de Na₂SO₄ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sob irradiação UV-Vis, em potencial de 1,5 V vs Ag/AgCl. Potencial de detecção: 100 mV e vazão de 1 mL/min em modo gradiente.

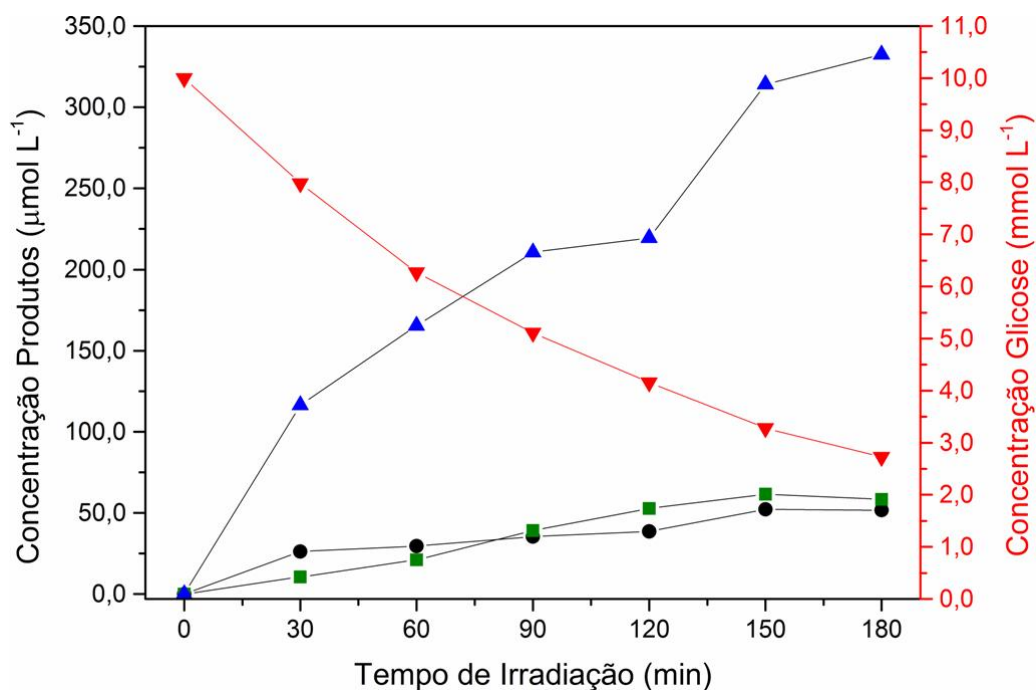


Fonte: Imagem elaborada pelo autor

O cromatograma obtido apresenta 6 picos em tempos de retenção, onde 3 picos foram identificados, sendo atribuídos a glicose (pico II, $Tr = 3,10 \text{ min}$), Ácido glicônico (pico III, $Tr = 9,40 \text{ min}$), arabinose (pico I, $Tr = 2,80 \text{ minutos}$) e arabitol (pico VI, $Tr = 1,70 \text{ min}$)

Considerando as respectivas curvas analíticas estes compostos foram quantificados via curva analítica dos respectivos padrões e as respectivas conversões de glicose e formação de produtos majoritários apresentados na Figura 45.

Figura 45: Concentração de Arabitol (●), Arabinose (■), Ácido Glicônico (▲) e Glicose (▼), a partir da oxidação de solução de glicose $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ após 180 minutos de fotoeletro-oxidação em eletrodo NT-Ti/TiO₂ em meio de Na₂SO₄ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sob irradiação UV-Vis, em potencial de $1,5\text{V}$ vs Ag/AgCl.

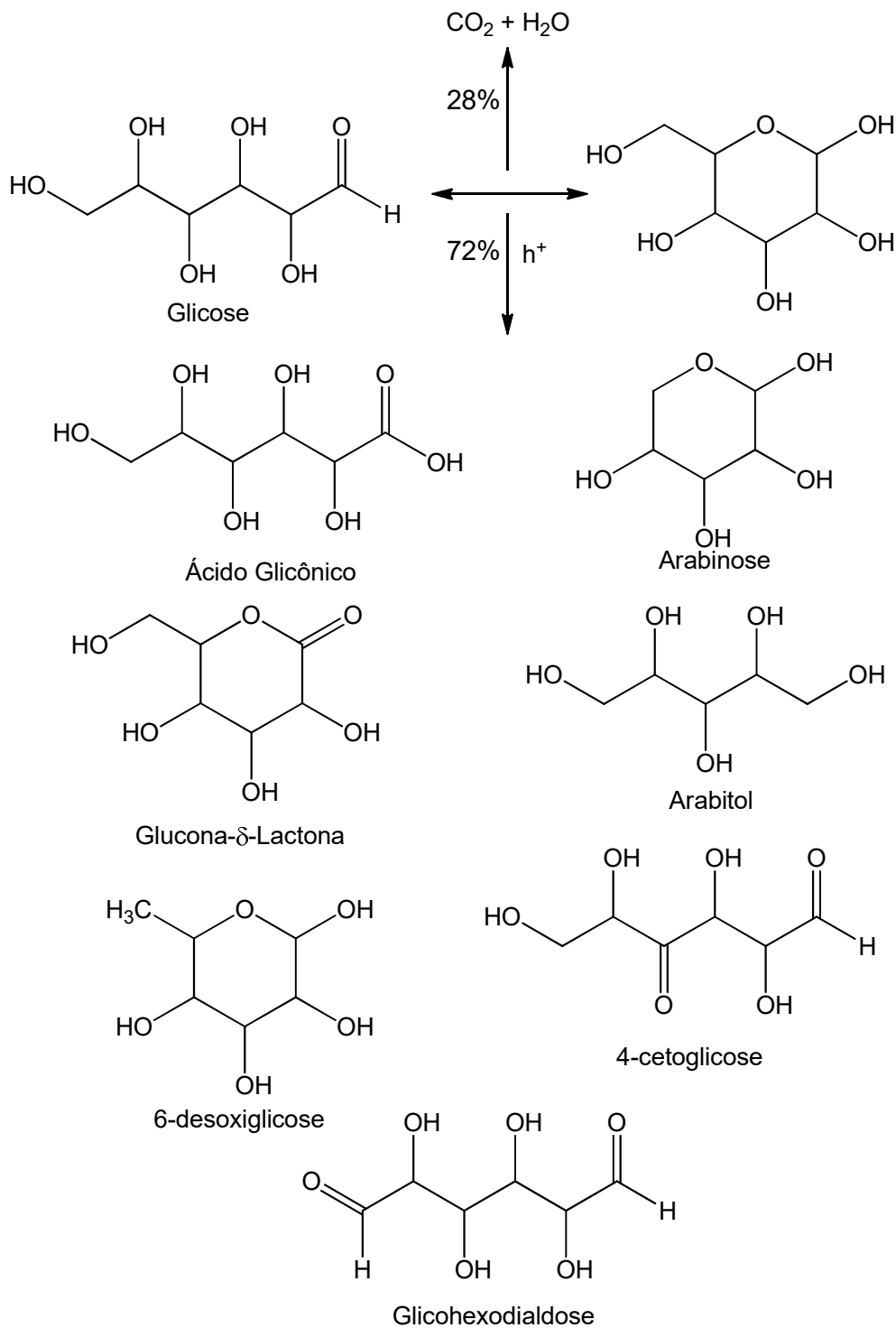


Fonte: Imagem elaborada pelo autor

Pela figura 45 nota-se que dentre os três produtos formados, o ácido glicônico é o majoritário. Após os 180 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico de solução de glicose $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$, vemos que a concentração de glicose decaiu cerca de 78%, atingindo uma concentração final de $2,8 \text{ mmol L}^{-1}$. Enquanto os produtos, houve uma formação de ácido glicônico de $340 \mu\text{mol L}^{-1}$ após os 180 minutos de tratamento, enquanto o arabitol e arabinose se encontram em concentrações mais baixas, em torno de $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Sendo assim, na oxidação fotoeletrocatalítica da glicose ocorrem dois processos, ilustrados na Figura 46: a oxidação da glicose pelos radicais hidroxilas gerados a partir da oxidação da água na superfície do eletrodo, formando CO_2 e água (mineralização) e a oxidação da glicose nas lacunas fotogeradas (h^+) superfície do eletrodo, formando produtos tais quais os listados acima.

Figura 46: Esquema dos processos que ocorrem na fotoeletro-oxidação de glicose em eletrodo NT-Ti/TiO₂ sob irradiação UV-Vis.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor

5. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados indicam que a técnica de fotoeletrocatalise empregando eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ pode ser uma ferramenta importante na oxidação de glicose em meio aquoso a fim de formar produtos com maior valor agregado, mostrando que técnica pode ser utilizada também na síntese de substâncias, abrindo novas possibilidades de estudos e aplicações para a fotoeletrocatalise.

Foi possível atingir um valor de 80% de conversão de glicose empregando o tratamento fotoeletrocatalítico conduzido sob potencial de 1,5 V durante 180 minutos de irradiação UV-Vis, em uma solução de 10 mmol L⁻¹ de glicose, sem ajuste prévio de pH e em meio aquoso.

Os métodos cromatográficos desenvolvidos em cromatografia líquida de alta eficiência com detecção eletroquímica mostraram-se adequados para a quantificação de glicose nas soluções antes e após as reações, bem como na separação e quantificação dos produtos gerados. Foram observados diversos picos formados, sendo que o pico com tempo de retenção de 6,6 foi identificado como o ácido glicônico por comparação com padrão, e sua formação foi confirmada pela análise em CG-EM. O pico com tempo de retenção 8,5 minutos apareceu majoritariamente em todos os testes realizados.

Foi possível o desenvolvimento de um método simples em CG-EM possibilitando uma boa separação nos picos e a identificação de diversas substâncias geradas a partir da fotoeletrocatalise da glicose, possibilitando a identificação de sete principais substâncias, sendo elas: Ácido glicônico, Gluconato-δ-Lactona, arabinose, 4-cetoglicose, 6-desoxiglicose, Glico-hexadialdose e Arabitol, sendo que o Ácido glicônico foi encontrado em uma concentração de 340 μmol L⁻¹; Arabitol e Arabinose em concentrações próximas a 50,0 μmol L⁻¹ nas soluções após 180 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, M. M.; FERREIRA, L. F. R.; MONTEIRO, R. T. R. Use of vinasse and sugarcane bagasse for the production of enzymes by lignocellulolytic fungi. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 53, n. 5, p. 1245-1254, Sept. 2010.

BESSEGATO, G. G.; VALNICE, M.; ZANONI, B. Enhancement of photoelectrocatalysis efficiency by using nanostructured electrodes. In: ALIFKHAZRAEI, M. (Ed.). **Modern electrochemical methods in nano, surface and corrosion science**. Rijeka: Intech, 2014. Chap 10, p. 271-319.

BESSEGATO, G. G. et al. Achievements and trends in photoelectrocatalysis: from environmental to energy applications. **Electrocatalysis**, v. 6, n. 5, p. 415-441, June 2015.

BIN, D. et al. Controllable oxidation of glucose to gluconic acid and glucaric acid using an electrocatalytic reactor. **Electrochimica Acta**, v. 130, p. 170-178, June 2014.

BRITO, J. F. de. **Estudo da redução fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de CO₂ em meio aquoso sobre Cu/Cu₂O, TiO₂/Pt, CuNbO₃-CuO e Cu_{0,85}Zn_{0,15}Nb₂O₆ como catalisadores para formação de metanol**. 2013. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.

BRUGNERA, M. F. et al. Bisphenol A removal from wastewater using self-organized TiO₂ nanotubular array electrodes. **Chemosphere**, v. 78, n. 5, p. 569-575, Jan. 2010.

BRUGNERA, M. F. et al. Silver ion release from electrodes of nanotubes of TiO₂ impregnated with Ag nanoparticles applied in photoelectrocatalytic disinfection. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 278, p. 1-8, Mar. 2014.

CARDOSO, J. C. et al. Fabrication of coaxial TiO₂/Sb₂S₃ nanowire hybrids for efficient nanostructured organic-inorganic thin film photovoltaics. **Chemical Communications**, v. 48, n. 22, p. 2818-2820, Mar. 2012.

CAVALCANTE, M. S. **A verdadeira história da cachaça**. São Paulo: Sa, 2011. 608 p.

CHAREONLIMKUN, A. et al. Catalytic conversion of sugarcane bagasse, rice husk and corncob in the presence of TiO₂, ZrO₂ and mixed-oxide TiO₂-ZrO₂ under hot compressed water (HCW) condition. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 11, p. 4179-4186, June 2010.

CHO, M. et al. Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection. **Water Research**, v. 38, n. 4, p. 1069-1077, Feb. 2004.

CHONG, R. et al. Selective conversion of aqueous glucose to value-added sugar aldose on TiO₂-based photocatalysts. **Journal of Catalysis**, v. 314, p. 101-108, May 2014.

COLMENARES, J. C.; MAGDZIARZ, A.; BIELEJEWSKA, A. High-value chemicals obtained from selective photo-oxidation of glucose in the presence of nanostructured titanium photocatalysts. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 24, p. 11254-11257, Dec. 2011.

COLMENARES, J. et al. Nanostructured photocatalysts and their applications in the photocatalytic transformation of lignocellulosic biomass: an overview. **Materials**, v. 2, p. 2228-2258, Dec. 2009.

COSTA, A. G. et al. The use of thermochemical pretreatments to improve the anaerobic biodegradability and biochemical methane potential of the sugarcane bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 363-372, July 2014.

DEVADOSS, A. et al. Simultaneous glucose sensing and biohydrogen evolution from direct photoelectrocatalytic glucose oxidation on robust Cu₂O-TiO₂ electrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 39, p. 21237-21242, Aug. 2014.

DU, M.-H.; FENG, J.; ZHANG, S. B. Photo-oxidation of polyhydroxyl molecules on TiO₂ surfaces: from hole scavenging to light-induced self-assembly of TiO₂ - cyclodextrin wires. **Physical Review Letters**, v. 98, n. 6, p. 066102/1-066102/4, Feb. 2007.

FU, X. et al. Photocatalytic reforming of biomass: a systematic study of hydrogen evolution from glucose solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 22, p. 6484-6491, Nov. 2008.

GALLEZOT, P. Conversion of biomass to selected chemical products. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 4, p. 1538-1558, Sept. 2012.

GAN, W. Y. et al. A comparative study between photocatalytic and photoelectrocatalytic properties of Pt deposited TiO₂ thin films for glucose degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, p. 482-488, Apr. 2010.

GEORGIEVA, J. et al. Bi-component semiconductor oxide photoanodes for the photoelectrocatalytic oxidation of organic solutes and vapours: a short review with emphasis to TiO₂-WO₃ photoanodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211/212, p. 30-46, Apr. 2012.

GOH, C. S.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Hot compressed water pretreatment of oil palm fronds to enhance glucose recovery for production of second generation bio-ethanol. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 19, p. 7362-7367, Oct. 2010.

GREENBAUM, E.; TEVAULT, C. V.; MA, C. Y. New photosynthesis: direct photoconversion of biomass to molecular oxygen and volatile hydrocarbons. **Energy & Fuels**, v. 9, n. 1, p. 163-167, Jan. 1995.

GUARALDO, T. T. et al. On the application of nanostructured electrodes prepared by Ti/TiO₂/WO₃ "template": a case study of removing toxicity of indigo using visible irradiation. **Chemosphere**, v. 91, n. 5, p. 586-593, Apr. 2013.

GULLBERG, J. et al. Design of experiments: an efficient strategy to identify factors influencing extraction and derivatization of *Arabidopsis thaliana* samples in metabolomic studies with gas chromatography/mass spectrometry. **Analytical Biochemistry**, v. 331, n. 2, p. 283-195, Aug. 2004.

HAO, X. Hydrogen production from glucose used as a model compound of biomass gasified in supercritical water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 28, n. 1, p. 55-64, Jan. 2003.

IMAE, T.; MUTO, K.; IKEDA, S. The pH dependence of dispersion of TiO₂ particles in aqueous surfactant solutions. **Colloid & Polymer Science**, v. 269, n. 1, p. 43-48, Jan. 1991.

IWASAKI, W. A consideration of the economic efficiency of hydrogen production from biomass. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 28, n. 9, p. 939-944, Sept. 2003.

JUNG, J. H. et al. Creation of novel helical ribbon and double-layered nanotube TiO₂ structures using an organogel template. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 4, p. 1445-1447, Apr. 2002.

KASUGA, T. et al. Formation of titanium oxide nanotube. **Langmuir**, v. 14, n. 12, p. 3160-3163, May 1998.

KIM, C. et al. Blue TiO₂ nanotube array as an oxidant generating novel anode material fabricated by simple cathodic polarization. **Electrochimica Acta**, v. 141, p. 113-119, Sept. 2014.

KIM, G.; LEE, S. H.; CHOI, W. Glucose-TiO₂ charge transfer complex-mediated photocatalysis under visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 162, p. 463-469, Jan. 2015.

KIRIMURA, K.; HONDA, Y.; HATTORI, T. Gluconic and itaconic acids. In: MOO-YOUNG, M. (Ed.). **Comprehensive biotechnology**. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2011. Chap. 14, p. 143-147. v. 3. Industrial biotechnology and commodity products.

KOBAYASHI, S. et al. Preparation of helical transition-metal oxide tubes using organogelators as structure-directing agents. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 23, p. 6550-6551, June 2002.

KORDOWSKA-WIATER, M. Production of arabitol by yeasts: current status and future prospects. **Journal of applied microbiology**, v. 119, n. 2, p. 303-314, Aug. 2015.

LI, S. et al. Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. **Fuel Processing Technology**, v. 85, n. 8/10, p. 1201-1211, July 2004.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 1-7, Jan. 2012.

MEIBERG, J. B. M.; SPA, H. A. Microbial production of gluconic acid and gluconates. **Antonie van Leeuwenhoek**, v. 49, p. 89-90, Jan. 1983.

MELO, M. de O.; SILVA, L. A. Photocatalytic production of hydrogen: an innovative use for biomass derivatives **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 1399-1406, Ago. 2011.

MICHAILOWSKI, A. et al. Highly regular anatase nanotubule arrays fabricated in porous anodic templates. **Chemical Physics Letters**, v. 349, n. 1/2, p. 1-5, Nov. 2001.

MOLDOVEANU, S. C.; DAVID, V. Chemical reactions used in derivatization In: _____. **Sample preparation in chromatography**. Amsterdam: Elsevier, 2002. v. 65. Chap. 18, p. 528-637.

MURPHY, A. B. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 14, p. 1326-1337, Sept. 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, Jan. 1998.

OGATA, B. H. **Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias**. 2013. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

PANATTA, O. et al. A new flocculant-coagulant with potential use for industrial wastewater treatment. **International Proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering**, v. 51, p. 139-142, 2013

PASCHOAL, F. M. M. et al. Nitrate removal on a Cu/Cu₂O photocathode under UV irradiation and bias potential. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 16, n. 1, p. 63-70, Jan. 2013.

PUGA, A. V. Photocatalytic production of hydrogen from biomass-derived feedstocks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 315, p. 1-66, May 2016.

PUTTIPAT, N. et al. Conversion of sugar to organic acids using TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal process. **International Proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering**, v. 70, p. 109-112, 2014.

RAPAGNA, S.; JAND, N.; FOSCOLO, P. U. Catalytic gasification of biomass to produce hydrogen rich gas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 23, n. 7, p. 551-557, July 1998.

SHKROB, I. A. et al. Mechanistic aspects of photooxidation of polyhydroxylated molecules on metal oxides. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 11, p. 4642-4648, Feb. 2011.

SIMONSEN, M. E. et al. Photocatalytic bleaching of p-nitrosodimethylaniline and a comparison to the performance of other AOP technologies. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, n. 2/3, p. 244-249, Dec. 2010.

SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J.; DOLAN, J. W. **Introduction to modern liquid chromatography**. 3rd ed. New Jersey: Wiley, 2011. 912 p.

TAN, B.; ZHANG, Y.; LONG, M. Large-scale preparation of nanoporous TiO₂ film on titanium substrate with improved photoelectrochemical performance. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n. 1, p. 190-196, Apr. 2014.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA DE AÇÚCAR. **Cana-de-açúcar: 2011/2012 até 2015/2016**. São Paulo. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=31&tipoHistorico=2&acao=visualizar&idTabela=1777&produto=cana&safralni=2011%2F2012&safrafim=2015%2F2016&estado=RS%2CSC%2CPR%2CSP%2CRJ%2CMG%2CES%2CMS%2CMT%2CGO%2CDF%2CBA%2CSE%2CAL%2CPE%2CPB%2CRN%2CCE%2CPI%2CMA%2CTO%2CPA%2CAP%2CRO%2CAM%2CAC%2CRR>>. Acesso em: 15 jun. 2016.

WATANABE, M. et al. Catalytic glucose and fructose conversions with TiO₂ and ZrO₂ in water at 473 K: relationship between reactivity and acid-base property determined by TPD measurement. **Applied Catalysis A: General**, v. 295, n. 2, p. 150-156, Sept. 2005.

WERPY, T.; PETERSEN, G. (Ed.). **Top value added chemicals from biomass: volume I: results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas**. Washington, DC: PNNL/NREL, 2004. 76 p.

ZANONI, M. V. B.; SENE, J. J.; ANDERSON, M. A. Photoelectrocatalytic degradation of remazol brilliant orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 157, n. 1, p. 55-63, Apr. 2003.

ZHANG, G. et al. Characterization of the sugar alcohol-producing yeast *Pichia anomala*. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 41, n. 1, p. 41-48, Jan. 2014

ZHANG, H.; TOSHIMA, N. Glucose oxidation using Au-containing bimetallic and trimetallic nanoparticles. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, n. 2, p. 253-528, Feb. 2013.

ZHANG, Y. et al. Photoelectrocatalytic glucose oxidation to promote hydrogen production over periodically ordered TiO₂ nanotube arrays assembled of Pd quantum dots. **Electrochimica Acta**, v. 174, n. 1, p. 93-101, Aug. 2015.

ZHANG, Y. et al. Glucose oxidation over ultrathin carbon-coated perovskite modified TiO₂ nanotube photonic crystals with high-efficiency electron generation and transfer for photoelectrocatalytic hydrogen production. **Green Chemistry**, v. 18, n. 8, p. 2424-2434, Apr. 2016.

ZHOU, B. et al. Simultaneous and selective transformation of glucose to arabinose and nitrosobenzene to azoxybenzene driven by visible-light. **Green Chemistry**, Apr. 2016. doi:10.1039/c6gc00943c.

ZMUDZINSKI, W. Preliminary results on glucose oxidation by photocatalysis on titanium dioxide. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 45, p. 141-151, May 2010.