UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**Hidrólise ácida de polpa de sisal:
características do processo heterogêneo
e estudo das reações correlatas.**

Maurício Peres de Paula

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da Universidade de
São Paulo, para obtenção do título de
Mestre em Ciências (Físico-Química)

Orientador: Prof^a Dr^a Elisabete Frollini

São Carlos
2009

Dedico este trabalho...

A meus pais que dedicaram toda a vida a me fazer uma pessoa melhor.

*À pessoa com quem compartilho todos os meus momentos de alegrias, tristezas,
conquistas decepções,e sonhos: Fernanda Colin, com quem sonho passar o resto de
meus dias ao lado.*

. Aos meus familiares, a base de meus valores

Aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

- *A Deus pela presença constante em minha vida.*
- *À minha família: Regina e Urias pessoas de que tenho imenso orgulho em dizer que são meus pais. Minha querida irmã Joana, pessoa fundamental durante toda minha vida.*
- *À minha namorada Fernanda Colín pela ajuda, paciência e por me mostrar o significado da felicidade e do verdadeiro amor.*
- *À professora Elisabete Frollini, pela confiança, amizade e pela dedicação em todos os momentos desde o início como seu aluno.*
- *Aos amigos que fiz durante o curso que incontestavelmente estarão sempre em minha vida mesmo que só nas lembranças.*
- *Aos amigos que ficaram quando mudei pra São Carlos.*
- *Aos companheiros do grupo (Jorge, Fran, Bibi, Talita, Elaine, Fernando, Cris, Danizinha, Érika, Dani) pelas amizades e pela ótima convivência. Vocês são pessoas incríveis!*
- *A técnica e amiga Márcia pelas incontáveis ajudas na cromatografia e dos excelentes papos cabeça.*
- *Ao Leandro pela amizade e pelas incansáveis conversas sobre hidrólise ácida.*
- *Ao grande Luisinho, pela força e amizade mesmo no curto espaço de tempo que o conheço.*

- *Aos técnicos: Márcio (MEV-IQSC), Nelson Gallo (MEV-IFSC)*
- *Aos amigos e irmãos que fiz durante minha morada na saudosa maloca, a República Fióte de Bordóke.*

RESUMO

A utilização da biomassa para produção de substâncias químicas e energia é um dos principais temas atualmente abordados, tanto na pesquisa básica como na aplicada. No Brasil, o cultivo do sisal é altamente produtivo e o uso como fonte de matéria-prima para a fabricação etanol é, sem dúvida, de grande valia dado que o país é atualmente o maior produtor e que 95% da planta, em média, é considerado rejeito de desfibramento que pode ser usado como fonte de biomassa. A transformação dos polissacarídeos presentes na biomassa em açúcares fermentáveis, visando produção de etanol, vem sendo largamente estudada por duas principais vias, a hidrólise ácida e a enzimática. No presente trabalho, foi desenvolvido um estudo visando à hidrólise de polpa de sisal utilizando ácido sulfúrico como catalisador. Para isso, hidrólises de polpa de sisal foram feitas em reações isotérmicas a temperaturas entre 60-100°C em solução de 30% (v/v) de H_2SO_4 e reações a 70°C em concentrações de ácido entre 30 e 50% (v/v). A partir dos resultados das reações isotérmicas, uma não isotérmica foi realizada variando-se a temperatura de 100 a 60°C (30% H_2SO_4), a fim de diminuir a formação de produtos da decomposição a partir dos açúcares gerados no licor. Para acompanhar os processos, em determinados intervalos de tempo, durante 6h, foram retiradas alíquotas dos licores de açúcares e derivados, os quais foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), a fim de avaliar a natureza e o teor dos produtos da hidrólise. As celulosas residuais (não hidrolisadas), suspensas no meio, foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura, massa molar média por viscosimetria capilar e cristalinidade e dimensão de domínios cristalinos por difração de raios X. As massas molares médias das celulosas residuais diminuíram até dez vezes logo nos primeiros minutos de reação e os valores de cristalinidade mostraram que as hidrólises ocorrem primeiramente nas

regiões não cristalinas da celulose sendo as regiões cristalinas uma grande barreira frente à hidrólise. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura elevou consideravelmente a porcentagem de hidrólise, entretanto temperaturas maiores que 80°C (30% H₂SO₄) favoreceram consideravelmente a decomposição da glicose. A 70°C, concentrações de ácido superiores a 30% levaram ao aumento da formação de glicose, e a menores taxas de decomposição. Além desses, mais três experimentos a 100°C e 30% de H₂SO₄ foram realizados utilizando celuloses de sisal mercerizadas por 1, 2 e 3h. Os resultados mostraram que o pré-tratamento levou a diminuição de até 23% da cristalinidade e de até 21% da massa molar média da celulose além de eliminar polioses presentes. Os rendimentos mostraram um acréscimo de até 50% a mais na formação de glicose. Para cada condição reacional, foi feito um estudo cinético aplicando os teores de glicose obtidos a um modelo proposto para hidrólise de polpas celulósicas. Os resultados mostraram que todas as reações realizadas em 30% de H₂SO₄, assim como 35% H₂SO₄, 70°C, se ajustaram ao modelo. Porém, as reações realizadas a 70°C, com concentrações de ácido superiores a 35% H₂SO₄ não se ajustaram ao modelo. A partir dos resultados obtidos conclui-se que: A 30% H₂SO₄ e 100°C, é possível obter celulose microcristalina a partir de sisal; A hidrólise que levou a melhores rendimentos (maior formação de glicose e menor decomposição) foi a de 50% de H₂SO₄ e 70°C; A mercerização da polpa facilita muito a hidrólise ácida, melhorando o rendimento em até 50% no teor de glicose; A hidrólise não isotérmica se mostrou uma boa opção no que diz respeito à diminuição da formação de produtos de decomposição da glicose formada. Os resultados obtidos permitem projetar novas condições de hidrólise ácida, objetivando melhores rendimentos, e inclusive uso como pré-tratamento para hidrólise enzimática com intuito, por exemplo, de eliminar polioses. Até onde se tenha conhecimento, o estudo feito no presente trabalho para polpa de sisal, é inédito.

ABSTRACT

Biomass conversion into chemicals and energy has promoted great worldwide interest on basic research and industrial application. Sisal cultivation is highly productive and its use as cellulosic biomass source is very important, considering currently Brazil is the larger sisal producer and its fibers are only 5% of the plant while the rest is considered rejects. Among the aspects that demand continuous basic research, cellulosic biomass conversion to fermentable sugars is one of the important steps to produce ethanol. Many studies related to cellulose hydrolysis have been developed by two catalytic ways, enzymatic and acid hydrolysis. In the present work, acid hydrolysis of sisal pulp was studied, using sulfuric acid as catalyst. In order to evaluate the influence of parameters such as temperature and concentration of acid in hydrolysis process, isothermic reactions were made at temperatures between 60 and 100°C, at constant concentration of acid (30%) as well as reactions varying concentration of sulfuric acid between 30 and 50%, at constant temperature (70°C). In addition, some reactions were made with mercerized pulp. Based on the results of isothermic hydrolysis at 30% of H₂SO₄ a non isothermic experiment was carried out varying temperature from 100 to 60°C aiming to reduce decomposition products. During hydrolysis, samples, in short periods of time, were characterized by high precision liquid chromatography (HPLC) to evaluate sugars and decomposition products. Residual cellulose (not hydrolyzed) were characterized by, viscosimetry, X-Ray diffraction and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results showed that: Temperature increasing has greater impact on cellulose hydrolysis, but temperatures of 80°C and up in a 30% of H₂SO₄ solution increases, considerably, glucose decomposition. Increasing of sulfuric acid concentration can improve cellulose hydrolysis and diminish glucose decomposition. Molar mass average of residual cellulose decreases for about 10 times just in the first minutes. X-Ray diffraction showed hydrolysis occurs initially on non

crystalline domains and crystalline domains are a barrier to hydrolysis. To evaluate mercerization process, acid hydrolysis of mercerized pulp for 1, 2 and 3h were performed using 30% H_2SO_4 at 100°C . The results showed up to 23% less of crystallinity and 21% less of average molar mass on mercerized cellulose and a more effective process with up to 50% more of glucose yield. A kinetic study based on glucose yield was performed for all isothermic studied reaction conditions. The results showed that kinetic model applied to all 30-35% H_2SO_4 reactions, but superior concentrations of sulfuric acid are not adjustable to kinetic model proposed by Saeman. The results obtained in the presented study, allow to conclude that: Acid hydrolysis using 30% H_2SO_4 at 100°C can produce sisal microcrystalline cellulose; The conditions that led to the best results are 50% H_2SO_4 at 70°C ; Pulp mercerization facilitate cellulose hydrolysis; Non-isothermic hydrolysis can be a good option for reducing glucose decomposition; The results obtained in this work allow to propose other conditions for acid hydrolysis aiming best glucose yields or even to apply as pre-treatment for enzymatic hydrolysis to eliminate hemicellulose for example. To our knowledge, this is the first study on acid hydrolysis of sisal pulp.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Plantação de sisal.	23
Figura 2: Representação de unidades estruturais presentes nos componentes majoritários de materiais lignocelulósicos (FENGEL, 1989).	25
Figura 3: Estrutura da xilana de madeira (FENGEL, 1989).....	27
Figura 4: Composição das polioses presentes no sisal (MEGGIATO JR, 2005).....	27
Figura 5: Estrutura da cadeia de celulose com os grupos terminais (KLEMM, 1998).	30
Figura 6: Interações por ligações hidrogênio intermoleculares (em vermelho) e intramoleculares (em azul).	31
Figura 7: Esquema representativo das estruturas da celulose na parede celular das plantas (GENOMICS, 2005).....	32
Figura 8: Projeções das celas unitárias da celulose I (a) e celulose II (b) no plano a,b; A linha tracejada (-----) representa ligações hidrogênio (KROON-BATENBURG, 1997; RAMOS, 2002).....	34
Figura 9: Representação de estrutura de celulose I, mostrando possíveis interações dos íons sódio nas ligações hidrogênio inter- e intramoleculares (FINK, 1995).....	37
Figura 10: Mecanismos de hidrólise básica da celulose (FROLLINI, 2002).....	38
Figura 11: Reator encamisado “A”; banho termostatizado “B”; rotor de agitação mecânica “C”; condensador “D”; sistema para retirada de alíquotas“E”	50
Figura 12: Difratoograma típico de celulose de sisal sem tratamento.....	53

Figura 13: Superposição de difratogramas da celulose não mercerizada e celulose mercerizada (2h) (vermelho).....	59
Figura 14: Micrografias das fibras da celulose de sisal não tratada e mercerizadas por 1, 2 e 3h (A, B, C e D) respectivamente. Ampliações de 3000x.....	62
Figura 15: Micrografias das celulosas (não mercerizadas) residuais das reações de hidrólise com concentração de 30% (v/v) de ácido sulfúrico e 80, 90 e 100°C em diferentes tempos de reação. Ampliações de 3000x.....	63
Figura 16: Micrografias das celulosas (não mercerizadas) residuais das reações de hidrólise com 70°C de temperatura e variação de concentração de ácido sulfúrico (35, 40, 45 e 50% (v/v)) em diferentes tempos. Ampliações de 3000x.	65
Figura 17: Micrografias das celulosas residuais das reações de hidrólise realizadas com celulosas mercerizadas por 1, 2 e 3h a 100°C e 30% (v/v) de ácido sulfúrico, em diferentes tempos. Ampliações de 3000x(a, B, C, e D) e 2000x (E, e F).	67
Figura 18: Massas molares viscosimétricas médias (MM_{visc}) das celulosas (não mercerizadas) residuais em função do tempo de hidrólise (30% (v/v) de H_2SO_4 , temperaturas entre 60 e 100°C).....	68
Figura 19: Massas molares viscosimétricas médias das celulosas (não mercerizadas) residuais em função do tempo de hidrólise (70°C, concentração de H_2SO_4 entre 30 e 50%)	69
Figura 20: Massas molares viscosimétricas médias para as celulosas residuais não mercerizadas e mercerizadas (1, 2 e 3h), em função do tempo de hidrólise (100°C, 30% H_2SO_4).	70

Figura 21: Índice de cristalinidade das celulosas residuais (não mercerizadas) em função do tempo da reação de hidrólise (temperaturas entre 60 e 100°C, 30% de H ₂ SO ₄).	72
Figura 22: Índice de cristalinidade das celulosas não mercerizadas residuais em função do tempo de reação (70°C, de 30 a 50% de H ₂ SO ₄).	73
Figura 23: Índice de cristalinidade das celulosas residuais não mercerizadas e mercerizadas (1, 2 e 3h), em função do tempo de hidrólise (100°C, 30% H ₂ SO ₄).	74
Figura 24: Dimensão do plano 002 das celulosas residuais (não mercerizadas) em função do tempo da reação de hidrólise (temperaturas entre 60 e 100°C, 30% de H ₂ SO ₄).	75
Figura 25: Dimensão do plano 002 das celulosas não mercerizadas residuais em função do tempo de reação (70°C, de 30 a 50% de H ₂ SO ₄).	76
Figura 26: Dimensão do plano 002 das celulosas residuais não mercerizadas e mercerizadas (1, 2 e 3h), em função do tempo de hidrólise (100°C, 30% H ₂ SO ₄).	77
Figura 27: Mecanismo proposto para hidrólise ácida da celulose (FENGEL, 1989).	79
Figura 28: Reação de desidratação de xilose em meio ácido (BELCACEM; GANDINI, 2008).	80
Figura 29: Reação de desidratação de glicose em meio ácido, adaptado de Belcace e Gandini (2008, p.128).	80
Figura 30: Reações de decomposição de glicose e xilose (FENGEL, 1989).	81
Figura 31: Formação do polifurfural em meio ácido (BELCACEM E GANDINI, 2008).	81
Figura 32: Esquema proposto para hidrólise de celulose com alta concentração de ácido.	84

Figura 33: Concentração de xilose no licor em função do tempo de hidrólise (60-100°C, 30% H ₂ SO ₄).	85
Figura 34: Concentração de xilose no licor em função do tempo de hidrólise (70°C, de 30 a 50% de H ₂ SO ₄).	86
Figura 35: Concentração de arabinose no licor em função do tempo de hidrólise (a: 60-100°C, 30% H ₂ SO ₄ ; b: 30 – 50% de H ₂ SO ₄ , 70°C).	88
Figura 36: Concentração de furfural no licor em função do tempo de hidrólise (a): 60-100°C, 30% H ₂ SO ₄ ; (b): 30 – 50% de H ₂ SO ₄ , 70°C.....	90
Figura 37: Concentração de HMF no licor em função do tempo de hidrólise (a): 60-100°C, 30% H ₂ SO ₄ ; (b): 30 – 50% de H ₂ SO ₄ , 70°C.....	92
Figura 38: Concentração de ácido fórmico no licor em função do tempo de hidrólise (a: 60-100°C, 30% H ₂ SO ₄ ; b: 30 – 50% de H ₂ SO ₄ , 70°C).	93
Figura 39: Concentração de glicose no licor/glicose potencial em função do tempo de hidrólise (a): 60-80°C, 30% H ₂ SO ₄ ; (b): 90 e 100°C, 30% H ₂ SO ₄	96
Figura 40: Porcentagem de glicose decomposta em função do tempo de reação (60-100°C e 30% de H ₂ SO ₄).	97
Figura 41: Relação de concentração de glicose/glicose potencial para hidrólise com rampas de temperatura.	99
Figura 42: Porcentagem de glicose decomposta na reação não isotérmica.	99
Figura 43: Concentração de glicose no licor/glicose potencial em função do tempo de hidrólise (a): 30-40% de H ₂ SO ₄ , 70°C; (b): 45 e 50% de H ₂ SO ₄ , 70°C.	100

Figura 44: Porcentagem de glicose decomposta em função do tempo de reação (30-50% de H_2SO_4 e $70^\circ C$).	102
Figura 45: Concentração de xilose em função do tempo de hidrólise a partir de celulose mercerizada por 1, 2 e 3h ($H_{M1h-100-30}$, $H_{M2h-100-30}$ e $H_{M3h-100-30}$) e sem tratamento (H_{100-30}) ($100^\circ C$, 30% de H_2SO_4).	103
Figura 46: Concentração de furfural em função do tempo de hidrólise a partir de celulose mercerizada por 1, 2 e 3h ($H_{M1h-100-30}$, $H_{M2h-100-30}$ e $H_{M3h-100-30}$) e sem tratamento (H_{100-30}) ($100^\circ C$, 30% de H_2SO_4).	104
Figura 47: Concentração de glicose em função do tempo de hidrólise a partir de celulose mercerizada por 1, 2 e 3h ($H_{M1h-100-30}$, $H_{M2h-100-30}$ e $H_{M3h-100-30}$) e sem tratamento (H_{100-30}) ($100^\circ C$, 30% de H_2SO_4).	105
Figura 48: Concentração de HMF em função do tempo de hidrólise a partir de celulose mercerizada por 1, 2 e 3h ($H_{M1h-100-30}$, $H_{M2h-100-30}$ e $H_{M3h-100-30}$) e sem tratamento (H_{100-30}) ($100^\circ C$, 30% de H_2SO_4).	107
Figura 49: Concentração de ácido fórmico em função do tempo de hidrólise a partir de celulose mercerizada por 1, 2 e 3h ($H_{M1h-100-30}$, $H_{M2h-100-30}$ e $H_{M3h-100-30}$) e sem tratamento (H_{100-30}) ($100^\circ C$, 30% de H_2SO_4).	108
Figura 50: Concentração de glicose no licor/glicose potencial em função do tempo de hidrólise para celulosas mercerizadas por 1, 2 e 3h ($100^\circ C$, 30% de H_2SO_4).	109
Figura 51: Porcentagem de glicose decomposta em função do tempo de reação para hidrólise de celulosas mercerizadas por 1, 2 e 3h ($100^\circ C$ e 30% de H_2SO_4).	109

Figura 52: Porcentagem de hidrólise de α -celulose em função da temperatura da reação (30% de H_2SO_4) e da concentração de H_2SO_4 (70°C).....	113
Figura 53: Porcentagem de hidrólise de α -celulose em função tempo de mercerização (100°C e 30% de H_2SO_4).	115
Figura 54: Ajuste não-linear do modelo de Saeman para hidrólise ácida de celulose (60°C e 30% H_2SO_4).....	118
Figura 55: Ajuste não-linear do modelo de Saeman para hidrólise ácida de celulose (70°C e 30% H_2SO_4).....	119
Figura 56: Ajuste não-linear do modelo de Saeman para hidrólise ácida de celulose (80°C e 30% H_2SO_4).....	119
Figura 57: Ajuste não-linear do modelo de Saeman para hidrólise ácida de celulose (90°C e 30% H_2SO_4).....	120
Figura 58: Ajuste não-linear do modelo de Saeman para hidrólise ácida de celulose (100°C e 30% H_2SO_4).....	120
Figura 59: Gráfico de Arrhenius para hidrólise ácida de celulose de sisal (60-100°C e 30% de H_2SO_4).	123
Figura 60: Ajuste não-linear do modelo de Saeman para hidrólise ácida de celulose (70°C e 35% H_2SO_4).....	125
Figura 61: Ajuste não-linear do modelo de Saeman para hidrólise ácida de celulose (70°C e 40% H_2SO_4).....	125
Figura 62: Ajuste não-linear do modelo de Saeman para hidrólise ácida de celulose (70°C e 45% H_2SO_4).....	126

Figura 63: Ajuste não-linear do modelo de Saeman para hidrólise ácida de celulose (70°C e 45% H ₂ SO ₄).....	126
Figura 64: Ajuste não-linear do modelo de Saeman para hidrólise ácida de celulose mercerizada por 1h (100°C e 30% H ₂ SO ₄).....	128
Figura 65: Ajuste não-linear do modelo de Saeman para hidrólise ácida de celulose mercerizada por 2h (100°C e 30% H ₂ SO ₄).....	128
Figura 66: Ajuste não-linear do modelo de Saeman para hidrólise ácida de celulose mercerizada por 3h (100°C e 30% H ₂ SO ₄).....	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Teor de celulose de diversas fontes (FENGEL,1989).	29
Tabela 2: Massa molar média viscosimétrica, teor de α -celulose e índice de cristalinidade das polpas celulósicas	57
Tabela 3: Temperatura e concentração de ácido para as reações de hidrólise ácida estudadas - códigos usados.	60
Tabela 4: Natureza dos possíveis açúcares e derivados que podem ser encontrados nos licores obtidos nas reações de hidrólise de polpas não mercerizadas.	82
Tabela 5: Concentração máxima de glicose nas polpas, mercerizadas ou não, se toda α -celulose fosse hidrolisada a glicose e não houvesse decomposição.	110
Tabela 6: Porcentagem de α -celulose hidrolisada até glicose para todas as reações com polpa não mercerizada.....	112
Tabela 7: Porcentagem de α -celulose hidrolisada até glicose para todas as reações com polpa mercerizada em comparação com a não mercerizada.	114
Tabela 8: Constantes de hidrólise de celulose (k_1) e decomposição de glicose (k_2) (60-100°C, 30% H_2SO_4).	121
Tabela 9: Constantes de hidrólise de celulose (k_1) e decomposição de glicose (k_2) para celulose mercerizada e não mercerizada(100°C, 30% H_2SO_4).	129

Sumário

RESUMO	v
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xvi
I. INTRODUÇÃO.....	20
I.1 Aspectos gerais	20
I.2 Fibras lignocelulósicas.....	25
I.3 Celulose	28
I.3.1 Reatividade	30
I.3.2 Cristalinidade da celulose.....	33
I.3.3 Mercerização	35
I.4 Hidrólise ou sacarificação da celulose.....	39
I.4.1 Enzimática	39
I.4.2 Ácida.....	40
II. OBJETIVOS	45
III. EXPERIMENTAL	46
III.1 Materiais.....	46
III.2 Métodos.....	47
III.2.1 Caracterização de material celulósico	47

III.3	Tratamentos de material celulósico visando otimização da reação de hidrólise....	48
III.3.1	Moagem mecânica.....	48
III.3.2	Mercerização	48
III.4	Hidrólise ácida.....	49
III.5	Cromatografia líquida de Alta eficiência (CLAE)	51
III.6	Outras caracterizações.....	52
IV.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
IV.1	Caracterização das polpas celulósicas de partida.....	57
IV.2	Hidrólise ácida da polpa de celulósica de sisal	60
IV.2.1	Caracterização das celulosas residuais (não hidrolisadas).	61
IV.2.2	Massa molar viscosimétrica média.....	67
IV.3	Índice de cristalinidade.....	71
IV.4	Dimensão dos domínios cristalinos.....	75
IV.5	Caracterização dos produtos gerados nas reações de hidrólise	79
IV.6	Polpa não mercerizada – produtos da hidrólise ácida	82
IV.6.1	Polioses (hemicelulose)	84
IV.6.2	Celulose	91
IV.6.3	Polpa mercerizada – produtos da hidrólise.....	102
IV.7	Rendimento da hidrólise ácida de α -celulose.....	110
IV.8	Cinética de hidrólise de celulose ácido-catalisada	115

IV.8.1	Aplicação do modelo de Saeman para variação de temperatura	118
IV.8.2	Aplicação do modelo de Saeman para variação de concentração de ácido.....	124
IV.8.3	Aplicação do modelo de Saeman para polpa de celulose mercerizada.	127
V.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	130
VI.	CONCLUSÕES	132
VII.	REFERÊNCIAS	135

I. INTRODUÇÃO

I.1 Aspectos gerais

A biomassa pode ser considerada como matéria orgânica de fonte renovável, gerada a partir de organismos vivos, podendo ser obtida desde materiais provenientes de colheitas e rejeitos do setor agrícola, até resíduos municipais, industriais e animais, plantas aquáticas, dentre outros (LUCIA, 2006). A utilização da biomassa para produção de substâncias químicas e energia é sem dúvida um dos principais temas atualmente considerados, tanto no que diz respeito à pesquisa básica como aplicada.

No que diz respeito a substâncias químicas, um imenso número pode ser obtido a partir de biomassa, embora despertem maior interesse aquelas que já apresentem alto potencial de aplicação e facilidade de síntese, quando comparada às rotas já existentes para processos baseados na petroquímica (BISARIA, 1991; MARTÍNEZ et al., 2002).

Nos últimos anos, a utilização de biocombustíveis visando à substituição parcial ou total de combustíveis fósseis, vem ocupando muito espaço na discussão sobre utilização de biomassa. O etanol de celulose, assim chamado por se tratar de um álcool produzido pela fermentação de açúcares provenientes da celulose, tem destaque na pesquisa científica fundamental e aplicada (KATZEN; SCHELL, 2006, XIANG et al., 2003). Sua produção não contribui para o aumento do efeito estufa, já que todo o CO₂ produzido em sua queima é reabsorvido pela biomassa na fotossíntese, minimizando as emissões do gás para a atmosfera.

Atualmente, quase todo o etanol produzido no Brasil é proveniente da fermentação da sacarose retirada da cana-de-açúcar via processo conhecido e de custo relativamente baixo. A obtenção do etanol celulósico, entretanto, necessita de um maior número de etapas de produção, havendo ainda problemas a serem resolvidos, como o melhoramento do rendimento

da produção de glicose e a separação da celulose dos outros componentes majoritários de fibras lignocelulósicas, que podem em princípio dificultar o processo de sacarificação (GRETLHEIN; CONVERSE, 1991). Para que o etanol de celulose seja produzido é necessário que este material passe por um processo de sacarificação produzindo açúcares que, fermentados por organismos vivos adequados, levam à produção de etanol.

Embora atualmente exista um forte apelo nesta área, é importante destacar que a partir de celulose e fibras lignocelulósicas se tem uma imensa diversidade de aplicações, incluindo possibilidade de obtenção de inúmeros outros produtos químicos, e que logicamente o etanol pode ser utilizado em diversas outras aplicações, além de como combustível. Um exemplo disto é a utilização do etanol para a produção de etileno, tradicionalmente obtido a partir do petróleo. Produzido por desidratação do etanol da cana-de-açúcar, o etileno é utilizado como monômero na síntese do polietileno, um polímero amplamente utilizado em escala mundial (BRASKEM, 2009).

Dessa forma, considerando a área disponível para cultivo no país e a relevância de desenvolvimento de pesquisas relacionadas à utilização de biomassa, assim como a importância da formação de recurso humano na área é imperativo que esforços sejam concentrados no sentido de valorizar a matéria prima proveniente da agricultura, incluindo os rejeitos, por exemplo, visando produção de bioetanol, além de outras aplicações.

O etanol é um combustível produzido partir da fermentação de açúcares por micro-organismos. Neste contexto, qualquer matéria prima que contenha quantidade significativa de açúcares fermentáveis (como a cana de açúcar e beterraba) ou de substâncias que possam ser convertidas em açúcares (como a biomassa celulósica), pode em princípio ser utilizada para produzi-lo (LACERDA, 2007). A produção de etanol a partir da biomassa é mais vantajosa no

que diz respeito à abundância e diversidade das possíveis matérias-primas, em relação à utilização da sacarose presente na seiva da cana-de-açúcar. Além disso, a sacarose da cana, por exemplo, têm outras aplicações comerciais como em alimentos, ao ponto que a biomassa pode ser composta por rejeitos agrícolas, restos de plantas como o bagaço da cana de açúcar, palha de arroz, entre outros.

As fibras lignocelulósicas, constituídas majoritariamente por celulose, hemiceluloses (polioses) e lignina podem ser utilizadas como matéria prima para a obtenção de etanol. Partindo-se do material já separado da lignina, deve ser feita a conversão dos polissacarídeos (celulose e hemicelulose) em açúcares fermentáveis, o que pode ocorrer, principalmente, via hidrólise ácida ou enzimática. A lignina, por sua vez, resíduo do processo, pode ser utilizada como fonte de energia, ou para obtenção de outros produtos, dentre os quais se destacam alguns polímeros (PEREIRA et al., 2007; CARVALHO; FROLLINI, 2002; CURVELO; FROLLINI; CAMPANA, 1997).

No presente trabalho foi realizado um estudo da hidrólise de celulose de sisal, que possui aproximadamente 7-10% de lignina (Paiva, 2006). A fibra lignocelulósica foi deslignificada a partir de polpação Kraft, realizada na empresa concedente.

O sisal (Figura 1) é originário de Yucatán (México) e seu nome popular provém de uma planta nativa denominada Zizal-Xiu. Em relação à denominação botânica, o sisal pertence à classe Monocotiledônea. No Brasil, é cultivada principalmente a espécie *Agave Sisalana*. A designação *Agave* provém do grego *agavos* que significa admirável, magnífico; e *Sisalana* que significa rigidez (DA SILVA, et al., 2007).

Figura 1: Plantação de sisal¹.

O sisal é constituído de 70-78% de celulose, 10-13% de hemicelulose, 7-11% de lignina e 2% de pectina e ceras e 0-1% de cinzas (MWAIKAMBO; ANSELL, 2002; MARTIN et al., 2009; MEGGIATO JR, 2005; LACERDA, 2007).

Atualmente, o Brasil é o maior produtor de sisal do mundo e o estado da Bahia é responsável por 80% da produção da fibra nacional. Mais de um milhão de pessoas estão direta ou indiretamente ligadas ao seu cultivo, sendo que a exportação da fibra chegou a representar para o país, receitas superiores a 100 milhões de dólares (MARTIN et al., 2009).

A fibra do sisal, beneficiada ou industrializada, rende cerca de 80 milhões de dólares em divisas para o Brasil, além de gerar, mais de meio milhão de empregos diretos e indiretos

¹ Disponível em <http://www.wildmadagascar.org> (acesso em 10 de junho de 2009)

por meio de sua cadeia produtiva, sendo o cultivo desta fibra um dos principais agentes de fixação do homem à região semi-árida nordestina (EMBRAPA, 2009).

O Agave adaptou-se bem ao clima dos estados do nordeste brasileiro por ser uma planta semixerófila (folhas carnosas, número reduzido de estômatos e epiderme cutinizada), ou seja, que se adapta bem às regiões tropicais e subtropicais, suportando secas prolongadas, elevadas temperaturas, necessitando de grande luminosidade para se desenvolver. Ainda, adapta-se a solos silicosos ou sílico-argilosos, dotados de bom teor de calcário, com pH entre 5 e 8 (AMORIN NETO, 1999).

Para que o sisal comece a ser utilizado, cerca de três anos são necessários para que em seu ciclo de transformação as folhas alcancem pelo menos 140 cm de comprimento, que podem resultar em fibras de 90 a 120 cm. As folhas são cortadas a cada seis meses durante toda vida útil da planta que é de 6-7 anos. No final do ciclo, é gerada uma haste (inflorescência), onde surgem as sementes de uma nova planta. Deve-se ressaltar que apenas 3 a 5% da massa das folhas de sisal são aproveitadas e o restante, chamado de resíduo de desfibramento, constitui cerca de 95% da planta (HARRISON, 1984)

As fibras de sisal são aplicadas na indústria automobilística, fabricação de cordas, barbante, cabos marítimos, tapetes, sacos, vassouras, estofamentos, e artesanato. Além disso, tem aplicação industrial na preparação de pasta celulósica para produção do papel Kraft de alta resistência, e de outros tipos de papeis finos, como para cigarro, filtro, absorvente higiênico, fralda, entre outros (MARTIN et al., 2009; MUKHERJEE; SATYANARAYANA, 1984).

O alto teor de celulose da fibra de sisal, aliado ao fato de o Brasil ser o maior produtor mundial, levou a escolha desta fibra no presente trabalho.

I.2 Fibras lignocelulósicas

As fibras lignocelulósicas são compostas predominantemente por celulose, hemiceluloses (polioses) e lignina (Figura 2), sendo que a proporção de cada componente depende da fonte a partir da qual o material foi extraído, além de poder sofrer influências de condições climáticas, tipo de solo, dentre outros fatores. Pequenas proporções de proteínas, lipídeos (gorduras, ceras, óleos) e cinzas normalmente também estão presentes (FENGEL, 1989; DING; HIMMEL, 2006; ZHANG; LYND, 2004).

Figura 2: Representação de unidades estruturais presentes nos componentes majoritários de materiais lignocelulósicos (FENGEL, 1989).

A celulose insolúvel em solução 17,5% NaOH a temperatura ambiente, é chamada de α -celulose e considerada como uma forma pura de celulose, enquanto a porção solúvel (em hidróxido de sódio a 17,5%) corresponde à hemicelulose ou poliose (formada também por outro tipo de unidades de açúcares além da glicopirranose, Figura 2). A holocelulose é o termo utilizado para indicar a fração total de carboidrato da planta (hemicelulose e celulose), a qual é deixada após a remoção de lignina (PATURAU, 1989). A lignina corresponde a uma macromolécula com estrutura complexa, de natureza aromática, com anéis do tipo fenólico presentes em sua estrutura (Figura 2).

As hemiceluloses ou polioses são heteropolissacarídeos formados por unidades monoméricas de diversos sacarídeos unidos por ligações glicosídicas (Figura 2). Juntamente com celulose, formam a holocelulose que compõem a porção majoritária dos componentes presentes nas paredes celulares das plantas. São polissacarídeos com cadeias principais lineares formadas por um ou dois açúcares majoritariamente presentes, altamente ramificadas e de baixa massa molar média (FENGEL, 1989). As xilanas são as polioses mais abundantes presentes na parede celular das plantas, constituindo mais de 30% da massa seca (SUN, 2004). Possuem principalmente xiloses na cadeia principal e são ramificadas por diversos açúcares (Figura 3).

Figura 3: Estrutura da xilana de madeira (FENGEL, 1989).

No sisal, a hemicelulose predominante é constituída por xiloses. De fato, elas constituem cerca de 70% do total das polioses do sisal (MEGGIATO JR, 2005). A Figura 4 mostra a composição e a porcentagem dos açúcares presentes nas hemiceluloses do sisal.

Figura 4: Composição das polioses presentes no sisal (MEGGIATO JR, 2005).

Verifica-se que além de xilose, a glicose também está presente nas polioses do sisal, mas representam apenas cerca de 2% do total. Outro monossacarídeo presente, em maior

extensão, é a galactose com cerca de 17% do total. Manose, arabinose e celobiose também são encontradas em menores quantidades (Figura 4).

I.3 Celulose

A celulose é o constituinte básico das estruturas celulares das plantas, sendo por muitos, considerada como a substância mais importante produzida pelos organismos vivos (FENGEL, 1989).

Várias são as fontes de onde a celulose pode ser isolada. Além de vegetais e algas, ela também pode ser produzida por bactérias como *Acetobacter xylinum* e por animais marinhos, como os tunicatos (NEVELL; ZERONIAN, 1985; MATSUMOTO, 2001). Entretanto, é ainda predominantemente isolada da madeira, o que a torna um material de lenta regeneração, considerando o número de anos que são necessários para que uma árvore possa ser utilizada para produzi-la. Dessa forma, esforços devem ser dirigidos para a utilização de celuloses de fontes lignocelulósicas de rápido crescimento, como sisal e cana-de-açúcar.

O interesse pela otimização da produção de etanol de celulose como combustível, vem crescendo muito, conforme já mencionado, em consequência de a celulose corresponder à substância de maior concentração na biomassa.

Dentre as várias fontes de celulose, as fibras provenientes dos vegetais constituem as mais abundantes. Grande parte destas fibras é constituinte de troncos de árvores, mas podem também provir de folhas, como é o caso do sisal e de frutos, como no caso do algodão (IPT, 1988). A porcentagem encontrada em cada espécie varia de acordo com suas características morfológicas. A Tabela 1 apresenta o teor de celulose encontrado em diferentes fontes.

Tabela 1: Teor de celulose de diversas fontes (FENGEL,1989).

Material	Celulose (%)
Algodão	95-99
Rami	80-90
Bambu	40-50
Madeira	40-50
Cascas de árvores	20-30
Musgos	25-30
Bactérias	20-30

A celulose é um homopolissacarídeo formado por unidades de β -D-glicopirranose, unidos por ligações glicosídicas do tipo β -(1 $\rightarrow$ 4) dando origem a cadeias lineares de moléculas do açúcar (IPT, 1988). A unidade repetitiva da celulose é a celobiose (Figuras 2 e 5).

A cadeia de celulose possui, em cada unidade de anidroglicose, três grupos hidroxila ligadas aos carbonos 2, 3 e 6 (Figura 2). Os grupos hidroxila ligados aos carbonos 2 e 3 correspondem a álcoois secundários, enquanto que no carbono 6 corresponde a um álcool primário. A presença destas hidroxilas leva a formação de ligações hidrogênio que conferem as principais características de sua estrutura macromolecular. As cadeias de celulose possuem

duas extremidades diferentes, uma redutora e uma não redutora. A Figura 5 mostra a estrutura molecular da celulose com os grupos terminais das cadeias.

Figura 5: Estrutura da cadeia de celulose com os grupos terminais (KLEMM, 1998).

Os grupos terminais da cadeia são diferentes quanto à reatividade. O grupo C(1)-OH é um grupo derivado da formação do anel através da ligação hemiacetal formada pela reação intramolecular entre o grupo aldeído [C(1)] e a hidroxila alcoólica [C(5)](Figura 5). Em solução, esta extremidade da cadeia pode estar em equilíbrio com a forma aberta da D-glicose e, portanto, este grupo possui propriedades redutoras (Ramos, 2002). O grupo C(4)-OH, por outro lado, é um grupo alcoólico e não redutor.

I.3.1 Reatividade

A reatividade da celulose é determinada tanto pelos grupos funcionais presentes em sua estrutura molecular, como pelas interações físicas existentes entre as macromoléculas. Existem dois tipos de ligações hidrogênio presentes na celulose, dependendo apenas da posição de cada hidroxila na unidade de anidroglicose (Figura 6).

Figura 6: Interações por ligações hidrogênio intermoleculares (em vermelho) e intramoleculares (em azul)².

As ligações hidrogênio intramoleculares, que ocorrem entre hidroxilas de grupos vizinhos de uma mesma cadeia, conferem rigidez às mesmas. As interações intermoleculares, entre hidroxilas de cadeias vizinhas, são responsáveis pela formação da fibra vegetal (GENOMICS, 2005). Dessa maneira, cadeias de celulose se associam com hemiceluloses para formar estruturas lineares de alta resistência conhecidas como microfibrilas (Figura 7). Cada uma pode ser constituída de até 40 cadeias de celulose e possui de 10 a 20 nm de diâmetro. Camadas sobre camadas de microfibrilas compõe as fibras da parede celular das plantas. As cadeias celulósicas que fazem parte de regiões cristalinas e não cristalinas, são rodeadas por

² Disponível em <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/wood/printall.php> (acesso em 15 de julho de 2009).

hemiceluloses que se associam entrecruzando-se com a lignina (não representada na Figura 7), nas fibras lignocelulósicas.

Figura 7: Esquema representativo das estruturas da celulose na parede celular das plantas (GENOMICS, 2005).

Assim, considerando somente a celulose, as fibras são formadas de regiões de maior ordenação, que geram os domínios cristalinos, e de regiões de baixa ordenação, que por sua vez, determinam a acessibilidade de agentes químicos aos grupos reativos das cadeias.

A formação de ligações hidrogênio é considerada um dos fatores que mais influenciam as propriedades físicas da celulose (KONDO, 1994), tais como solubilidade, reatividade e cristalinidade (KONDO, 1997). Mesmo que solventes possam estabelecer ligações hidrogênio, a grande dificuldade na solubilização da celulose está diretamente relacionada à conformação estrutural das macromoléculas da celulose. A interação entre os grupos

hidroxila via ligações hidrogênio entre as cadeias (Figura 6) limita o acesso de agentes aos grupos funcionais das cadeias, o que dificulta tanto sua solubilização como reações. O solvente ideal para a celulose é aquele capaz de romper as ligações hidrogênio intermoleculares (REGIANI, 1997).

Há também outros fatores que podem influenciar negativamente o acesso de reagentes e catalisadores, quando se trata de fibra lignocelulósica. A presença da matriz de hemicelulose e lignina que envolve as cadeias de celulose também dificulta o acesso, sendo necessário um tratamento prévio para a retirada da lignina (polpação) e idealmente de hemiceluloses, para que seja facilitado o acesso à celulose, quando esta corresponde ao material reativo de interesse. Neste caso adicionalmente, a presença de lignina e hemicelulose pode gerar produtos colaterais indesejáveis.

I.3.2 Cristalinidade da celulose

A regularidade das cadeias de celulose e a grande quantidade de ligações hidrogênio nas cadeias resultam em um polímero altamente cristalino. As diferentes conformações que o grupo hidroximetila ($-\text{CH}_2\text{OH}$) pode assumir geram duas diferentes estruturas de empacotamento das cadeias de celulose. A estrutura de cadeias paralelas, característica da celulose I (Figura 8, a), geralmente encontrada na natureza, ocorre quando os grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ de cadeias adjacentes se encontram na mesma conformação. A estrutura antiparalela, característica da celulose II (Figura 8, b), ocorre quando cadeias adjacentes possuem os grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ em diferentes posições (ZHAO et al., 2006).

Figura 8: Projeções das celas unitárias da celulose I (a) e celulose II (b) no plano a,b; A linha tracejada (-----) representa ligações hidrogênio (KROON-BATENBURG, 1997; RAMOS, 2002)

O empacotamento antiparalelo permite a formação de ligações hidrogênio em maior extensão, formando arranjos em escala tridimensional, resultando numa estrutura mais estável e de menor energia, o que explica parcialmente porque a celulose II não pode ser revertida à celulose I, menos estável (KROON-BATENBURG, 1997).

Diferentemente da celulose, não são encontradas regiões cristalinas na fração de hemicelulose.

I.3.3 Mercerização

Uma melhor interação entre os grupos funcionais presentes na estrutura da celulose e os agentes químicos pode ser viabilizada por tratamentos como o que leva ao intumescimento, que pode interferir nas ligações hidrogênio intermoleculares e também diminuir a cristalinidade da celulose.

Existem dois tipos de intumescimento, o intercristalino e o intracristalino. O intumescimento intercristalino consiste em um inchamento das cadeias causado pela penetração de agentes intumescentes nas regiões não cristalinas das microfibrilas. Geralmente a água exerce um bom papel de agente intumescente intercristalino. O intumescimento intracristalino, se dá pela penetração do agente intumescente nas regiões cristalinas das macromoléculas, causando uma mudança em sua estrutura cristalográfica.

A mercerização, processo de intumescimento intracristalino, criada por John Mercer (1844), é feito com a adição de solução concentrada de hidróxido de sódio, e pode levar a uma diminuição da cristalinidade da celulose e, conseqüentemente, possibilitar uma melhor penetração de agentes químicos. Inicialmente, este processo foi criado para o tratamento de fibras de algodão com soluções de hidróxido de sódio em uma concentração variando de 12 a 20% (SJÖRSTROM, 1981).

Como já mencionado anteriormente, durante este processo, há uma alteração estrutural das cadeias celulósicas nas regiões cristalinas. Isto se dá devido ao fato de o grupo hidroximetila (CH_2OH) assumir diferentes conformações. Assim, a estrutura de cadeias paralelas com os grupos hidroximetila, passa a se tornar antiparalela, resultando em cadeias adjacentes com tais grupos em posições diferentes. Dessa forma há formação de ligações

hidrogênio em maior extensão e ordenação, gerando uma estrutura mais estável denominada celulose II (Figura 8, b).

Baseado em estudos de difração de raios X, foi proposto um mecanismo para mercerização no qual as regiões não cristalinas, seguida dos cristalitos menores e por último dos maiores, que compõem as cadeias da celulose I, incorporam íons sódio hidratado e hidróxido, formando estruturas cristalinas intermediárias de celulose alcalina, chamadas Na-celulose.

As cadeias de celulose I adquirem maior mobilidade, devido interação com os íons, podendo então rotacionar em torno dos seus eixos, formando a estrutura de cadeias antiparalelas, característica da celulose II. Após a remoção do álcali, a celulose regenerada apresenta a estrutura da celulose II (KROON-BATENBURG, 1997).

Dentre as possíveis interações do íon sódio com os átomos das cadeias de celulose, destacam-se as interações nas regiões de maior polaridade envolvendo os grupamentos hidroxila. A Figura 9 mostra as possíveis interações que influenciam na ocorrência das rupturas e reposicionamentos das ligações hidrogênio.

Figura 9: Representação de estrutura de celulose I, mostrando possíveis interações dos íons sódio nas ligações hidrogênio inter- e intramoleculares (FINK, 1995).

Além de cristalinidade, o tamanho médio das cadeias da celulose também pode exercer forte influência na aproximação de reagentes e catalisadores aos grupos funcionais da celulose. Celuloses de baixa massa molar média, por exemplo, tendem a ser mais suscetíveis frente à hidrólise (LACERDA, 2007).

Dependendo das condições que são usadas como temperatura e concentração da solução, o tratamento alcalino (mercerização) também pode agir de maneira degradativa na celulose.

A degradação de polissacarídeos por hidrólise, em meio alcalino, pode envolver um mecanismo de eliminação- β , ocorrendo a partir da extremidade não redutora das cadeias (Figura 5), que pode levar a uma diminuição da massa molar média. A Figura 10 mostra o mecanismo de hidrólise que pode ocorrer com a celulose em meio alcalino.

Figura 10: Mecanismos de hidrólise básica da celulose (FROLLINI, 2002)

O intermediário 2,3- α -dicarbonila mostrado na Figura 10 já foi isolado, o que reforça esta proposta de mecanismo. Em temperaturas elevadas, os produtos de reação podem ser mais numerosos, com produção de ácido fórmico, provavelmente formado a partir da degradação deste intermediário (FROLLINI, 2002).

Deve-se ressaltar que assim como a celulose, a hemicelulose pode sofrer degradação nesse tratamento alcalino, podendo em muitos casos, ser eliminada totalmente, facilitando ainda mais a posterior hidrólise. As hemiceluloses não estão em regiões cristalinas e possuem baixa massa molar média, o que facilita sua degradação.

Assim, no presente trabalho, amostras de celulose foram previamente tratadas com solução aquosa de NaOH e submetidas às mesmas condições de reação que as não tratadas, a fim de se avaliar o efeito deste tratamento sobre a reatividade das celuloses frente à hidrólise.

I.4 Hidrólise ou sacarificação da celulose

Nas últimas duas décadas, diversas pesquisas foram feitas objetivando a transformação de material lignocelulósico em etanol (DALE et al., 1984; WRIGHT, 1998; CADOCHÉ; LOPEZ, 1989; RESHAMWALA et al., 1995; BJERRE; OLESEN; FERNQVIST, 1996; DUFF; MURRAY, 1996; XIANG et al., 2003; CORREDOR et al., 2008; ZHENG et al., 2009; KUMAR; WYMAN, 2009).

O termo sacarificação significa produção de açúcares simples a partir de carboidratos como amido, celulose, hemiceluloses, pectina entre outros. Atualmente, existem duas rotas catalíticas para a sacarificação da celulose que estão sendo estudadas de forma mais ampla, a hidrólise enzimática e a ácida.

I.4.1 Enzimática

A hidrólise enzimática da celulose consiste na utilização de enzimas que são altamente específicas (BÉGUIN; AUBERT, 1994). Estas, por sua vez, são produzidas tanto por bactérias como por fungos (BISARIA, 1991). Os produtos da hidrólise são essencialmente glicose e alguns oligômeros, como a celobiose. O mecanismo clássico para a hidrólise enzimática da celulose envolve a ação concomitante de endoglicanases e celobiohidrolases, a fim de hidrolisar celulose no estado sólido, gerando moléculas de glicose solúveis (LYND et al., 2002; ZHANG; LYND, 2004). A grande vantagem deste método é a não produção de produtos de decomposição dos açúcares.

Entretanto, a via enzimática tem baixa eficiência devido a uma série de razões. Dentre elas, os fatores que incluem a adsorção das enzimas no substrato e a dificuldade em ocorrer

interações enzima-substrato devido a heterogeneidade da reação (KUMAR; WYMAN, 2009). Após a adsorção, a celulase necessita realizar um grande número de sucessivas modificações catalíticas para se desorver da superfície do substrato (celulose) e catalisar a hidrólise em outras moléculas (LI et al., 2005). Alguns trabalhos relataram que a adsorção da celulase no substrato pode ser irreversível, levando à desativação da mesma e impedindo o progresso da hidrólise no meio reacional (BELDMAN et al., 1987; LI et al., 2004, 2005) Ma et al. (2008) realizaram um estudo da hidrólise da celulose tendo sido observado uma adsorção irreversível de enzimas, as quais são desativadas na presença de celobiose no meio reacional. Os resultados mostraram que a taxa de hidrólise decai exponencialmente com o tempo de reação.

Além disso, são também necessárias condições ótimas de reação como pH e temperatura, atividade enzimática e condição do substrato (no caso a biomassa) que não deve conter interferentes, como os outros componentes majoritários da biomassa que são lignina e hemiceluloses, e a presença de oligômeros, formados no meio, como a celobiose que em alguns casos pode inibir a ação da celulase (CHEUNG; ANDERSON, 1997). O tempo de reação (até 72 h) também pode ser considerado como fator importante para a utilização da via enzimática. Além de todos esses fatores, as enzimas fabricadas comercialmente ainda têm custo muito elevado para a viabilização do processo de obtenção de etanol em larga escala.

I.4.2 Ácida

A hidrólise ácida pode ser dividida em duas categorias: realizada com soluções concentradas de ácido ou com soluções diluídas. O processo envolvendo soluções diluídas é o mais antigo utilizado, e envolve a utilização da biomassa celulósica suspensa na solução ácida

(0,1 – 5% (v/v)), normalmente sob pressão e altas temperaturas (de 180 a 215°C) (GRAF; KOEHLER, 2000). Neste método existem algumas vantagens como a menor quantidade de ácido (custo), o menor tempo de reação devido a temperaturas altas (reações mais rápidas) e a menor interferência na fermentação dos açúcares por micro-organismos, devido ao pH não ser tão baixo.

Até o presente momento, diversos trabalhos foram desenvolvidos para a hidrólise ácida de celulose em soluções diluídas. Nguyen (1998) reportou o desenvolvimento de um processo de duas etapas diferentes em condições de regime diluído de ácido em que, primeiramente, toda hemicelulose da biomassa foi hidrolisada sem decomposição dos açúcares produzidos e, numa segunda etapa, a celulose foi hidrolisada. Os resultados obtidos mostraram que hemiceluloses podem ser interferentes na hidrólise da celulose, além de os açúcares provenientes de hemiceluloses também terem sido recuperados.

Corredor et al. (2008) utilizaram sistema diluído de ácido como pré-tratamento para hidrolisar e separar hemiceluloses, para facilitar a posterior etapa de hidrólise da celulose por via enzimática. ZHENG et al. (2009) também utilizaram pré-tratamento, mas nesse caso, para hidrolisar as regiões de menor ou nenhuma cristalinidade da celulose. Orozco et al. (2007) reportaram um processo utilizando micro-ondas como pré-tratamento da biomassa. Os resultados indicaram que o tratamento levou a eliminação de polioses, e à maior facilidade de hidrólise da celulose em soluções diluídas de H₂SO₄. Qi et al. (2009) propuseram um modelo cinético estatístico que representasse o mecanismo de hidrólise de biomassa celulósica em sistema diluído de ácido. Os resultados indicaram que o mecanismo pode ser dependente tanto do grau de polimerização médio quanto da polidispersividade da celulose, ou seja, da distribuição das massas molares das cadeias de celulose.

Algumas desvantagens como o favorecimento da formação de produtos da decomposição dos açúcares devido a altas temperaturas (menor rendimento), e custo energético alto, levaram a propostas de utilização de concentrações mais altas de ácido e menores temperaturas. O método utilizando soluções concentradas de ácido envolve a biomassa celulósica suspensa na solução ácida (30 - 70% (v/v)) e temperaturas mais baixas (de 25 a 120°C) (GRAF; KOEHLER, 2000). Baixas temperaturas e pressões permitem o uso de reatores de baixo custo, desde que sejam feitos de matérias que não sofram corrosão, tais como reatores de fibra de vidro ou revestidos internamente por polímeros inertes ao ácido como o *teflon*, eliminando problemas de corrosão por concentrações altas de ácido.

No entanto, concentrações mais altas de ácido podem levar a problemas como o pH da solução que poder impedir a fermentação por micro-organismos. Neste sentido, estudos foram direcionados para que ácido e açúcares pudessem ser separados por membranas de troca iônica, além de o ácido ser recuperado e reconcentrado através de evaporadores de múltiplas etapas (GRAF; KOEHLER, 2000; XIANG et al., 2003). Wu et al. (2009) também utilizaram um tipo de argila ativada para separar os produtos da hidrólise da solução concentrada de ácido por adsorção na argila e posterior separação por filtração.

A utilização de membranas de troca iônica é feita, muitas vezes, com sucessivas trocas dos ácidos por amônia numa proporção de 1:1 e, assim, é possível separar os açúcares purificados para posterior fermentação e o ácido para recuperação (HAMELINCK; HOOIJDONK; FAAIJ, 2005). No início membranas de troca iônica já alcançavam 80% de eficiência na separação de ácidos. Atualmente, processos de troca iônica sucessivos, recuperam quase 97% de todo o ácido e apenas 2% dos açúcares são perdidos (HAMELINCK; HOOIJDONK; FAAIJ, 2005).

Considerando que concentrações mais altas de ácido necessitam de menores temperaturas, os açúcares tendem a sofrer menor decomposição. Assim, da mesma maneira, esforços são dirigidos para aumentar o rendimento de hidrólise da celulose, utilizando-se de pré-tratamentos que possam alterar a estrutura sólida da celulose e também para a eliminação de interferentes, como hemiceluloses. Xiang et al. (2003) utilizam concentrações altas de H_2SO_4 em temperatura ambiente para somente solubilizar celulose e eliminar regiões cristalinas que possam dificultar a penetração dos agentes químicos. Posteriormente a celulose foi regenerada e em soluções menos concentradas de ácido a hidrólise é realizada a temperaturas mais altas. Os resultados mostraram maiores rendimentos em relação à celulose não regenerada. Nesse mesmo contexto, Gupta e Lee (2009) utilizaram celulose regenerada a partir de solução concentrada de ácido sulfúrico para facilitar a hidrólise enzimática.

Choi e Mathews (1996) reportaram um processo envolvendo duas etapas de hidrólise, uma em condições diluídas de ácido sulfúrico para eliminar e separar açúcares provenientes de hemiceluloses e outra em solução concentrada de ácido e baixa temperatura para hidrolisar a celulose e minimizar formações de produtos de decomposição. Os resultados mostraram que tanto açúcares provenientes de hemicelulose quanto de celulose podem ser produzidos com baixa decomposição dos mesmos.

Outra característica que envolve a hidrólise ácida de biomassa é a possibilidade de utilização de diversos ácidos, pois o processo é ácido-catalisado, em princípio necessita-se apenas de uma fonte de prótons no meio aquoso para que a reação ocorra. Neste caso, diversos estudos foram realizados envolvendo diferentes tipos de ácidos como H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , ácido fórmico entre outros (GÁMEZ ET AL., 2004; SIVERS; ZACCHI, 1995; XIANG et al., 2003).

Sun et al. (2008) reportaram um processo de hidrólise de fibras de bambu utilizando ácido fórmico concentrado. Os resultados mostraram bom rendimento e baixa concentração de produtos de decomposição.

O número de patentes relacionadas à hidrólise ácida de biomassa, utilizando soluções concentradas de ácido vem crescendo, com destaque para o período mais recente (KHAITAN, 2008; DANILOV et al., 2009; KOSE; SCHMIDT, 2009; CHEN, 2009).

Alem desses, outros processos foram também desenvolvidos para melhorar a taxa e a extensão da hidrólise da celulose, como a utilização de condições subcríticas e supercríticas de reação (SASAKI et al., 1998, 2000; PARK; RYU; KIM, 2001), sistemas aquosos bifásicos e pré-tratamentos por explosão a vapor e ultrassom (SHEVCHENKO; BEATSON; SADDLER, 1999; LASER et al., 2002; LU et al., 2002; LI et al., 2004; RUIZ et al., 2008).

No presente trabalho, foram realizadas hidrólises de celulose de sisal utilizando H_2SO_4 como catalisador em concentrações variando de 30 a 50% (v/v) e temperaturas variando de 60 a 100°C. Até onde seja de nosso conhecimento, a exploração desta primeira etapa da produção de etanol, é feita pela primeira vez para a polpa de sisal.

II. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho consistiu no estudo das etapas da hidrólise em meio ácido da polpa celulósica de sisal mercerizada ou não, visando avaliar a composição dos licores de açúcares, assim como de produtos de decomposição obtidos, sob diferentes condições de temperatura e concentração de ácido. Além disso, as celulosas remanescentes (não hidrolisadas) dos processos foram avaliadas quanto a características físico-químicas e morfológicas, visando relacioná-las à eficiência do processo.

Este trabalho teve como principal meta contribuir para com o estudo da primeira etapa referente à obtenção de etanol a partir da polpa de sisal.

III. EXPERIMENTAL

III.1 Materiais

A polpa utilizada em todas as etapas do trabalho foi a de sisal, gentilmente cedida pela empresa Lwarcell (Lençóis Paulistas, SP) onde a fibra lingocelulósica passou pelo processo de polpação (ou deslignificação) do tipo Kraft. Todas as amostras de celulose foram secas em estufa a vácuo a 60°C por 2h ou até massa constante, antes de serem utilizadas.

Como reagentes e solventes foram utilizados, como recebidos:

- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 , (Qhemis) utilizado nas etapas de hidrólise ácida da celulose.
- Etilenodiamina Cúprica 2%, (Qeel), utilizada na preparação de soluções de celulose para análises viscosimétricas.
- Hidróxido de sódio em lentilhas (Vetec), no processo de mercerização e determinação do teor de α -celulose.
- Ácido acético (Mallinckrodt) na determinação do teor de α -celulose.
- Celobiose, glicose, xilose, arabinose, ácido glicurônico, ácido fórmico, ácido acético, furfural e hidroximetilfurfural (Sigma-Aldrich) usados como padrões em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

III.2 Métodos

III.2.1 Caracterização de material celulósico

III.2.1.1 -Teor de α -celulose e de hemicelulose

A fração de amostra insolúvel em solução de NaOH 17,5% corresponde a celulose isenta de hemicelulose, a chamada α -celulose (BROWNING, 1967). O procedimento consiste em adicionar 1,0 g de amostra a 10 mL de solução 17,5% de NaOH, deixada em repouso por 8 min a temperatura ambiente. Após este período, são adicionados mais 10 mL da solução alcalina, misturando e deixando em repouso por mais 20 min. A suspensão é lavada com 40 mL de água e filtrada a vácuo em cadinho de porosidade média (40 a 100 μ). Após a filtração, o resíduo é lavado com solução de ácido acético diluído para neutralizar a base residual. O cadinho é levado à estufa à vácuo a 60°C por 4h ou até massa constante e pesado. A diferença entre a massa inicial e a final é equivalente a massa de α -celulose encontrada na polpa utilizada.

O teor de hemiceluloses é dado pela diferença entre a massa total menos a massa de α -celulose encontrada na amostra de polpa celulósica. Dependendo da fonte e do processo utilizados para isolamento de celulose, diferentes porcentagens de hemicelulose (e mesmo de lignina) podem estar presentes, o que pode influir desde agregação em solução, até na reatividade desta macromolécula (tanto em meio homogêneo como heterogêneo). Assim, é importante o conhecimento do teor de α -celulose.

III.3 Tratamentos de material celulósico visando otimização da reação de hidrólise.

As propriedades da celulose no estado sólido influem, em muito, na sua reatividade frente à hidrólise, uma vez considerando a reação realizada em meio heterogêneo (XIANG et al, 2003). Além disso, os pré-tratamentos a que se submete a celulose com intuito de aumentar sua fração não cristalina, levam a um aumento da acessibilidade a ligações 1-4 β -glicosídicas (ZHAO et al, 2006). Assim, se a celulose é submetida a tratamentos prévios, visando aumentar a acessibilidade de reagentes, a eficiência do processo pode ser melhorada.

III.3.1 Moagem mecânica

A moagem mecânica da celulose via utilização de moinhos, pode ser classificada como um tratamento físico que aumenta a área de superfície exposta ao reagente. Dependendo de sua eficiência, pode diminuir a cristalinidade e a massa molar média da celulose. Neste sentido, todas as amostras de polpa celulósica passaram por um processo de moagem em moinho de facas visando maior eficiência na etapa de hidrólise.

O moinho utilizado é da marca Marconi e o modelo MA 048.

III.3.2 Mercerização

O processo de mercerização foi feito usando a celulose que previamente passou pela moagem mecânica. Manteve-se 20g de celulose suspensa e sob agitação mecânica, em 1 L de solução 20% de hidróxido de sódio por 1, 2 e 3h a 50°C. O sobrenadante foi filtrado e o sólido

lavado até que se obtivesse pH igual ao da água usada para lavagem, sendo então seco à temperatura ambiente e, posteriormente, levado à estufa a vácuo a 60°C, durante 4 h.

III.4 Hidrólise ácida

A preocupação frente à corrosão dos equipamentos, devido à utilização de soluções ácidas concentradas, é de grande valia no que se diz respeito à aplicação industrial. Sendo assim, foi considerada a utilização de um reator que suporte altas temperaturas e altas concentrações de ácido, visto que na aplicação industrial, soluções ácidas em altas temperaturas podem levar a um desgaste do reator, o que pode acarretar em prejuízos. Neste escopo, foi utilizado um reator de aço inoxidável da marca Marconi especialmente fabricado para este fim, com revestimento interno anticorrosivo, além de algumas partes serem totalmente feitas de politetrafluoretileno (*teflon*). O reator, com três litros de capacidade, é encamisado e está acoplado a um banho termostatizado para que a temperatura no seu interior se mantenha constante durante todo o experimento (Figura 11). Além disso, possui rotor de agitação e um sistema para retirar alíquotas do meio reacional, para que posteriormente, seja avaliado o teor e concentração de açúcares e derivados no meio, em função do tempo de reação, além de propriedades da celulose residual (não reagida), conforme será descrito posteriormente.

Figura 11: Reator encamisado “A”; banho termostatizado “B”; rotor de agitação mecânica “C”; condensador “D”; sistema para retirada de alíquotas “E”.

Para tal sistema, inicialmente 1,5L de solução ácida, previamente preparada na concentração desejada é aquecida até determinada temperatura e então 50g de celulose é adicionado. Em intervalos de tempo de 30 em 30 min são retiradas alíquotas da solução de cerca de 3 ml, separando-se por filtração simples o licor da celulose residual, até que se complete 6h de reação. Posteriormente, é feita uma diluição de 5 mL de amostra do licor em um balão volumétrico de 25 mL, o que é transferido para um frasco âmbar e imediatamente levado para refrigeração, para posterior análise do teor de açúcares e produtos da decomposição por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). As celulosas residuais são lavadas exaustivamente até pH igual ao da água de lavagem, separadas em tubos tipo “eppendorf”, secas ao ambiente e posteriormente em estufa a vácuo a 60°C por até 4h, para análises de massa molar média e cristalinidade (descritas a seguir).

Após 6h, é adicionada água gelada ao meio para que seja interrompida a reação, sendo então a suspensão filtrada. O restante do sólido que não foi hidrolisado é lavado, seco à temperatura ambiente e posteriormente em estufa a vácuo a 60°C até massa constante, pesado e caracterizado conforme já mencionado anteriormente. Foram feitas variações da concentração da solução ácida (de 30 a 50% (v/v) de ácido sulfúrico) e da temperatura (de 60 a 100°C) visando à otimização do processo, em relação à maior produção de açúcares fermentáveis e o mínimo de produtos da decomposição a partir dos mesmos.

III.5 Cromatografia líquida de Alta eficiência (CLAE)

Para as análises do teor e natureza dos açúcares e derivados nos licores produzidos pelas reações de hidrólise, foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência. Para isso usou-se um cromatógrafo líquido da marca Shimadzu equipado com: Bomba (modelo LC-10AD); Controlador de Sistema (modelo SCL-10 A); Detector de Índice de Refração Diferencial (modelo RID 6 A); Detector Espectrofotométrico UV-Visível (modelo SPD-10AV); Forno para coluna (modelo CTO-10 A); Processador de dados - Cromatopac (modelo C-R7AE) e Injetor de amostras / 20µL – Rheodyne (modelo 7125). Os dados foram tratados o software CLASS-LC10.

Os seguintes padrões foram usados para análise: celobiose, glicose, xilose, arabinose, ácido glicurônico, ácido fórmico, ácido acético, furfural e hidroximetilfurfural (HMF).

Para cada grupo de compostos analisados foram utilizadas condições de análise diferentes:

Celobiose, glicose, xilose, arabinose, ácido glicurônico, ácido fórmico, ácido acético foram analisadas utilizando-se:

- Detector: Índice de Refração – RID-6A.
- Coluna: Aminex HPX 87H (300 x 7,8 mm BIO-RAD).
- Eluente: H₂SO₄ 0,005 mo l/ L.
- Fluxo: 0,6 mL /min.
- Temperatura: 45⁰ C.

Furfural e HMF foram analisados utilizando-se:

- Detector: UV – 274nm, modelo SPD-10AV.
- Coluna: μ BondapakTM C₁₈ (Waters).
- Eluente: solução de acetonitrila / água 1:8 (v/v), contendo ácido acético 1% (v/v).
- Fluxo: 0,8 mL /min.
- Temperatura: ambiente.

Cada padrão cromatográfico foi analisado em 6 diferentes (variando de acordo com as áreas encontradas nos cromatogramas para cada composto encontrado nas alíquotas) a fim de construir as curvas de calibração.

III.6 Outras caracterizações

A celulose de partida, assim como as residuais obtidas após filtração das alíquotas retiradas do meio reacional em intervalos de tempo diferentes, foram também analisados por:

III.6.1.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Permite avaliar a morfologia da superfície das celuloses de partida e residuais (após o processo de hidrólise).

Para esta análise foi utilizado o equipamento LEO-440, com filamento de tungstênio para gerar elétrons. As amostras foram secas em estufa a vácuo por 4 h e colocadas em suporte e recobertas com uma fina camada de material condutor (ouro).

III.6.1.2 - Difração de raios X.

Foram analisadas amostras de celulose mercerizada e sem tratamento previamente secas em estufa a vácuo a 60°C por 4h.

Para a determinação do índice de cristalinidade foi utilizado um Difratorômetro Universal de Raios X modelo URD-6, CARL ZEISS JENA, à potência 40 kV/20 mA e $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,5406 \text{ \AA}$.

Pelo difratograma de raios X da fibra é possível observar a presença de picos característicos da celulose, referente aos planos cristalográficos dos retículos cristalinos presentes. A Figura 12 mostra um difratograma típico da celulose sem tratamento.

Figura 12: Difratoograma típico de celulose de sisal sem tratamento.

O índice de cristalinidade (I_c) é calculado utilizando-se a equação descrita por Buschle-Diller e Zeronian (1992).

$$I_c = 1 - \frac{I_1}{I_2} \quad (1)$$

Sendo que I_1 é o valor da linha base do difratograma (2θ entre 18° e 19° para a celulose nativa; 2θ entre 13° e 15° para celulose mercerizada), correspondente à parte não-cristalina da celulose, e I_2 é o valor do pico de difração (2θ entre 22° e 23° para a celulose nativa; 2θ entre 18° e 22° para celulose mercerizada), correspondente à parte cristalina.

Considerando a curva de intensidade difratada em função do ângulo de difração (2θ), pode-se obter a largura a meia altura [$\Delta(2\theta)$] para o máximo de difração. Aplicando-se estes dados à equação de Scherrer (POUGET, 1991) se obtém a dimensão média dos domínios cristalinos:

$$L = \frac{0,9 \times \lambda}{\Delta(2\theta) \times \cos\theta} \quad (2)$$

sendo $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, o comprimento de onda do raio X utilizado.

III.6.1.3 - Massa molar viscosimétrica média (MM_{visc}).

O método viscosimétrico foi utilizado para a determinação da massa molar média das celulosas de partida e residuais (não reagidas durante a hidrólise).

Para a celulose, o grau médio de polimerização representa o número de unidades β -D-glicose presentes nas cadeias. A massa molar pode variar dependendo da fonte de onde se extraiu o polissacarídeo (RAMOS, 2005). Pela lei de Hagen-Poiseuille (COLLINS; BARS; BILLMEYER, 1973), o coeficiente de viscosidade de um líquido através de um capilar é:

$$\eta = \frac{\pi \times r^4 \times t \times P}{8VL} \quad (3)$$

onde P é a pressão hidrostática sobre o líquido, V é o volume do líquido, t o tempo em que o líquido flui através do capilar de raio r e de comprimento L.

Ainda, $P = h \cdot \rho \cdot g$; com h = altura da coluna de líquido, ρ = densidade do líquido e g = aceleração da gravidade.

A partir da equação (3) aplicada ao líquido de viscosidade desconhecida e ao líquido padrão, obtém-se a equação (4), a qual nos permite determinar a viscosidade relativa da solução:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_1}{\eta_0} = \frac{\rho_1 \times t_1}{\rho_0 \times t_0} \quad (4)$$

onde η_1 e η_0 são as viscosidades da solução e do solvente, ρ_1 e ρ_0 são as densidades da solução e do solvente, e t_1 e t_0 são os tempos de escoamento da solução e do solvente respectivamente.

Para soluções diluídas, como as usadas no presente trabalho, em que as densidades do solvente e da solução são aproximadamente iguais, a viscosidade relativa, η_{rel} corresponde aproximadamente à razão entre o tempo de escoamento da solução de polímero e o tempo de escoamento do solvente (MANO,1985):

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_1}{\eta_0} \cong \frac{t_1}{t_0} \quad (5)$$

sendo que : η_1 = viscosidade da solução; t_1 = tempo de escoamento da solução;

η_0 = viscosidade do solvente; t_0 = tempo de escoamento do solvente;

Através da equação de Martin, o valor de viscosidade intrínseca é calculado partindo-se do valor obtido para viscosidade relativa (IPT, 1996):

$$\log \frac{\eta_{sp}}{c} = \log [\eta] + k \times [\eta] \times c \quad (6)$$

em que c é a concentração da solução do polímero; η_{sp} é a viscosidade específica, igual a ($\eta_{rel} - 1$); $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca; k é a constante empírica (para o sistema celulose/cuproetilenodiamina, $k=0,13$).

O grau de polimerização pode ser obtido partir da viscosidade intrínseca, com o auxílio da equação 7 (BILLMEYER Jr,1984):

$$GP^{0,905} = 0,75 [\eta] \quad (7)$$

Sabendo que a massa molar da anidroglicose é 162 g.mol^{-1} , tem-se, portanto que $162 \times GP$ leva à massa molar média viscosimétrica da celulose:

$$MM_{visc} = 162 \times GP \quad (8)$$

Assim, mediu-se o tempo de escoamento do solvente diluído na proporção de 1:1 (v/v). Em seguida, mediu-se o tempo de escoamento de uma solução de 1:1 (v/v) de cuproetilenodiamina/água e 0,05 g de celulose. Para tal, foi utilizado um viscosímetro capilar de vidro (do tipo Ubbelohde, f=0,63 mm), AVS -350 da marca Schott-Geräte.

As medidas foram feitas em triplicata. A partir dos valores dos tempos de escoamento, pôde-se calcular o grau de polimerização e a massa molar viscosimétrica média da celulose.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1 Caracterização das polpas celulósicas de partida

Os valores obtidos para massa molar média viscosimétrica média (MM_{visc}), teor de α -celulose (celulose pura), e índice de cristalinidade para as amostras de celulose tratadas e não tratadas são mostrados na Tabela 2:

Tabela 2: Massa molar média viscosimétrica, teor de α -celulose e índice de cristalinidade das polpas celulósicas

Celulose	$MM_{visc}(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	Teor de α -celulose (%)	Índice de cristalinidade (%)	Teor de hemiceluloses (%)
Sisal não tratado	119000±700*	88	77	12
Sisal mercerizado por 1h	105000±900	95	60	5
Sisal mercerizado por 2h	102000±800	96	59	4
Sisal mercerizado por 3h	95000±200	98	59	2

*refere-se ao erro, considerando as três medidas feitas.

Os resultados obtidos mostraram que o processo de mercerização pode ter levado a uma degradação das cadeias celulósicas, ou seja, cisões de ligações glicosídicas das cadeias, levando a uma diminuição das massas molares médias, o que aumentou em função do tempo de permanência da celulose na solução alcalina. Além disso, a eliminação de hemiceluloses presentes, devido à mercerização, pode também levar a diminuições da massa molar.

Os resultados para os teores de α -celulose mostraram que houve um aumento no teor de celulose pura após a mercerização, decorrente da eliminação de hemiceluloses. O aumento do tempo de permanência da celulose no meio alcalino, também leva a um aumento do teor de α -celulose (Tabela 2).

Foram calculados os índices de cristalinidade das celulosas através da equação 1, os quais diminuíram significativamente, para a celulose mercerizada, em relação à celulose de sisal sem tratamento (Tabela 2). Entretanto, o aumento do tempo de permanência da celulose na solução alcalina não levou a alterações significativas na cristalinidade.

Além disso, foi observado que o processo de mercerização levou à formação de celulose II, como descrito anteriormente, devido ao surgimento do pico característico com 2θ entre 18° e 22° , ou seja, houve mudança de grande parte da celulose I presente na amostra sem tratamento para a II. A Figura 13 mostra os difratogramas da celulose sem tratamento e da mercerizada, com os picos característicos.

Figura 13: Superposição de difratogramas da celulose não mercerizada e celulose mercerizada (2h) (vermelho).

Os picos “A” (com 2θ entre 22° e 23°) referem-se ao plano (002) do retículo cristalino da celulose I. O pico “B” (com 2θ entre 18° e 22°) refere-se ao plano (002) do retículo cristalino da celulose II. Verifica-se que a intensidade do pico “A” da celulose sem tratamento é mais intenso do que para celulose mercerizada, em que há o surgimento de um pico “B”, indicando uma conversão parcial de celulose I para celulose II.

As celulosas mercerizadas por 1 e 3h apresentaram difratogramas semelhantes ao da Figura 13 (figuras não mostradas).

IV.2 Hidrólise ácida da polpa de celulósica de sisal

Inicialmente, foram feitas reações de hidrólise da polpa com solução de ácido sulfúrico 30% (v/v) em cinco temperaturas: 60, 70, 80, 90 e 100°C. Posteriormente, foram realizadas reações a 70°C, variando-se a concentração de ácido: 35, 40, 45 e 50%(v/v). Seguindo, o processo de mercerização foi utilizado para avaliar sua influência na eficiência do processo de hidrólise. Para isso, foram feitas reações de hidrólise com a polpa de sisal mercerizada por 1, 2 e 3h nas mesmas condições em que foram realizadas as hidrólises para H₁₀₀₋₃₀, ou seja, com concentração 30% (v/v) de ácido sulfúrico, a 100°C. A Tabela 3 exprime a representação por códigos das reações de hidrólise nas condições em que foram realizadas.

Tabela 3: Temperatura e concentração de ácido para as reações de hidrólise ácida estudadas - códigos usados.

Código	Temperatura (°C)	Concentração de ácido (%)
H ₁₀₀₋₃₀	100	30
H ₉₀₋₃₀	90	30
H ₈₀₋₃₀	80	30
H ₇₀₋₃₀	70	30
H ₆₀₋₃₀	60	30
H ₇₀₋₃₅	70	35
H ₇₀₋₄₀	70	40
H ₇₀₋₄₅	70	45
H ₇₀₋₅₀	70	50
H _{M1h-100-30} *	100	30
H _{M2h-100-30} *	100	30
H _{M3h100-30} *	100	30

* Hidrólises a partir de celulose mercerizada (1, 2 e 3h)

Todas as reações foram realizadas pelo período de 6h, sendo retiradas as três primeiras alíquotas em intervalos de 10 min e as demais de em intervalos de 30 min (ou seja, 11 alíquotas). De cada alíquota foi separado, por filtração, o licor da celulose residual e, posteriormente, ambos caracterizados conforme já descrito (Experimental).

Destaca-se que a temperatura de 70°C foi escolhida para reações realizadas a diferentes concentrações de H₂SO₄ devido ao fato que os resultados obtidos a diversas temperaturas mostraram que a decomposição dos produtos de hidrólise é minimizada nesta temperatura, conforme será descrito posteriormente.

IV.2.1 Caracterização das celulosas residuais (não hidrolisadas).

IV.2.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 14 mostra as micrografias das celulosas de partida que foram utilizadas.

Figura 14: Micrografias das fibras da celulose de sisal não tratada e mercerizadas por 1, 2 e 3h (A, B, C e D) respectivamente. Ampliações de 3000x.

Verifica-se que a celulose sem tratamento (Figura 14, A) possui feixes de fibras com as superfícies mais lisas. Comparando-a às amostras que passaram pelo processo de mercerização, verifica-se que a mercerização levou a superfícies mais rugosas. O maior tempo de exposição da celulose à solução causou maior alteração na superfície das fibras (C e D), o que pode facilitar posteriormente o processo de hidrólise, já que por se tratar de um processo heterogêneo, o aumento da área superficial leva ao maior contato com a solução ácida. Ainda, no geral, o espessamento aumentou como consequência da mercerização, indicando maior separação entre feixes de fibras, o que também facilita a penetração dos reagentes durante a hidrólise.

A Figura 15 mostra imagens das fibras de celulose residuais, ou seja, não reagidas, durante as reações de hidrólise estudadas.

(A) $H_{80-30} \rightarrow 30\text{min}$

(B) $H_{80-30} \rightarrow 180\text{ min}$

(C) $H_{90-30} \rightarrow 30\text{ min}$

(D) $H_{90-30} \rightarrow 180\text{ min}$

(E) $H_{100-30} \rightarrow 30\text{min}$

(F) $H_{100-30} \rightarrow 180\text{min}$

Figura 15: Micrografias das celulosas (não mercerizadas) residuais das reações de hidrólise com concentração de 30% (v/v) de ácido sulfúrico e 80, 90 e 100°C em diferentes tempos de reação. Ampliações de 3000x.

Observa-se na Figura 15 (A) que as fibras ainda em 30 min de reação e 80°C permanecem com morfologia parecida com a original (Figura 14, A), porém com 180 min de

reação (B), os feixes de fibra já estão parcialmente fragmentadas na superfície. A 90°C (C), 30 min de reação já se observa uma maior fragmentação e compactação em relação a A, assim como em D (180 min), se observa feixes de fibras menores e mais finos, indicando que um maior número de camadas reagiu. A 100°C e 30 min (Figura 15, E), já é possível observar feixes de fibras bem mais finos e menores assim como em D (180 min), os feixes de fibras se diferenciam das características iniciais, formando partículas de celulose com dimensões entre 1 e 15 μm .

A Figura 16 mostra as micrografias referentes a amostras de celulose residual de hidrólises que ocorreram com variação de concentração de H_2SO_4 .

Figura 16: Micrografias das celulosas (não mercerizadas) residuais das reações de hidrólise com 70oC de temperatura e variação de concentração de ácido sulfúrico (35, 40, 45 e 50 % (v/v)) em diferentes tempos. Ampliações de 3000x.

Observa-se na Figura 16 que em A (60 min de reação) os feixes de fibras estão menores tanto em comprimento quanto em espessura comparativamente com a celulose de partida (Figura 14, A), e com 180 min (B) de reação começa a haver junção dos feixes de fibras, o que já pode ser um indício de que pode ter havido solubilização parcial da superfície dos feixes de fibras. Com 40% (v/v) de ácido, já com 20 min de reação (Figura 16, C) é possível observar que os feixes de fibras sofrem forte degradação assim como em A tanto em espessura como em comprimento. Em D ocorre quase que perda total da morfologia inicial com o material em um estado similar ao de um gel, como consequência da reação das cadeias

de celulose presentes na superfície dos feixes de fibra, principalmente aquelas presentes nas regiões não cristalinas. Neste mesmo raciocínio, para 45% de ácido e com 20 min de reação (E) ainda há formação de aglomerados de feixes, entretanto com 90 min de reação, assim como para 50% (v/v) de ácido já a 20 min de reação, ocorre quase perda total da morfologia inicial formando camadas lisas de fibras celulose.

A Figura 17 mostra as micrografias das celuloses residuais provindas das reações realizadas a partir de celuloses mercerizadas por 1, 2 e 3h.

$H_{M3-100-30} \rightarrow 30\text{min}$

$H_{M3-100-30} \rightarrow 180\text{min}$

Figura 17: Micrografias das celulosas residuais das reações de hidrólise realizadas com celulosas mercerizadas por 1, 2 e 3h a 100°C e 30% (v/v) de ácido sulfúrico, em diferentes tempos. Ampliações de 3000x(a, B, C, e D) e 2000x (E, e F).

As micrografias mostram que, em relação à reação nas mesmas condições (100°C e 30% (v/v) de ácido sulfúrico) com polpa não mercerizada (Figura 15, E e F), tiveram diferença principalmente no que diz respeito à agregação dos feixes de fibras. Verifica-se que em H_{100-30} houve maior aglomeração, indicando que o processo de mercerização fez com que as interações dos feixes de fibra fossem menores, o que leva a crer que este é um fator que influencia na maior facilidade de penetração da solução ácida nas cadeias de celulose, levando a uma maior eficiência no processo de hidrólise, como será discutido posteriormente.

IV.2.2 Massa molar viscosimétrica média

Com intuito de se averiguar a influência dos efeitos da temperatura e concentração de ácido nas reações de hidrólise, foram determinadas as massas molares viscosimétricas médias das celulosas residuais, ou seja, não reagidas.

O gráfico a seguir mostra os valores de massa molar média das celulosas considerando temperaturas de 100, 90, 80, 70 e 60°C e 30% (v/v) de ácido sulfúrico nas reações. A massa molar média da celulose de partida é de 119000 g.mol⁻¹.

Figura 18: Massas molares viscosimétricas médias (MM_{visc}) das celulosas (não mercerizadas) residuais em função do tempo de hidrólise (30% (v/v) de H₂SO₄, temperaturas entre 60 e 100°C).

Os resultados mostram que após 15 min de reação, para todas as temperaturas, a celulose tem uma diminuição do valor médio de sua massa molar da ordem de dez vezes. Ainda, para todas as condições de temperatura estudadas, há uma tendência de o valor médio de massa molar permanecer constante após essa queda inicial, sendo que a temperatura de 100°C corresponde a que levou a maior variação, com MM_{visc} mínimo correspondente a 10000 g.mol⁻¹.

A fim de se avaliar a influência da concentração de ácido na massa molar da celulose residual, também foram estimadas as massas molares viscosimétricas médias para as amostras

de celulose obtidas com experimentos a 70°C e concentrações de ácido variando entre 30 e 50% (v/v). A Figura 19 mostra os resultados obtidos.

Figura 19: Massas molares viscosimétricas médias das celulosas (não mercerizadas) residuais em função do tempo de hidrólise (70°C, concentração de H₂SO₄ entre 30 e 50%)

As curvas mostram uma queda exponencial do valor médio da massa molar das celulosas residuais comparativamente às celulosas de partida nos 15 min iniciais da reação. Para todas as concentrações de ácido consideradas, observa-se na sequência que a MM_{visc} se mantém aproximadamente constante, em torno de 13000 g.mol⁻¹ para a menor concentração de ácido considerada (30%) e 9000 g.mol⁻¹ para a maior (50%). Para as demais concentrações, os valores de MM_{visc} se encontram entre estes citados (Figura 19).

Comparando-se as curvas das Figura 18 e Figura 19, se observa que o menor valor de MM_{visc} (aproximadamente 10000 g.mol⁻¹) foi consequência da maior temperatura considerada (100°C) para 30 % de H₂SO₄ (Figura 18), enquanto que para uma temperatura menor (70°C),

mas 50% de H_2SO_4 , a MM_{visc} diminui até 9000 g.mol^{-1} . Estes resultados indicam que a variação na concentração de ácido, de 30 para 50%, influenciou mais que a variação de temperatura no sentido de aumentar o acesso do reagente às cadeias de celulose.

Foram comparadas as três curvas de massa molar viscosimétrica média das reações feitas a partir de celulose mercerizada e da realizada com celulose sem tratamento, nas mesmas condições de reação (Figura 20).

Figura 20: Massas molares viscosimétricas médias para as celulosas residuais não mercerizadas e mercerizadas (1, 2 e 3h), em função do tempo de hidrólise (100°C , 30% H_2SO_4).

Analisando os resultados obtidos, pode-se observar a grande diferença na diminuição de MM_{visc} da celulose não reagida, após 30 min de reação, das amostras de celulose residual provenientes das mercerizadas em relação à sem tratamento. Esta maior facilidade de hidrólise das celulosas mercerizadas está ligada à menor cristalinidade destas,

comparativamente à celulose não tratada (Tabela 2). O acesso dos reagentes aos domínios não cristalinos é facilitado devido ao maior afastamento entre as cadeias de celulose, quando comparado ao domínio cristalino.

Não houve diferenças significativas de massa molar entre as celulosas residuais provenientes das hidrólises feitas a partir das três amostras de celulose mercerizada (1, 2 e 3h) e 50°C, pois a cristalinidade destas amostras é próxima (Tabela 2). Deve-se destacar também que a mercerização afasta os feixes de fibras, facilitando a penetração do reagente.

IV.3 Índice de cristalinidade

Foram obtidos difratogramas (figuras não mostradas) de cinco amostras de celulose residual retiradas em tempos diferentes para cada experimento realizado, a fim de avaliar a influência do processo de hidrólise na cristalinidade da celulose residual, com temperaturas variando entre 60 e 100°C a 30% de H₂SO₄ (Figura 21).

Os índices de cristalinidade foram calculados através da equação 1 (Experimental).

Figura 21: Índice de cristalinidade das celuloses residuais (não mercerizadas) em função do tempo da reação de hidrólise (temperaturas entre 60 e 100°C, 30% de H₂SO₄).

Visto que a hidrólise ocorre preferencialmente nas regiões não cristalinas, à medida que as cadeias destas regiões são degradadas, aumenta a proporção de regiões cristalinas na celulose residual. É possível notar que o aumento da temperatura faz com que a celulose residual alcance mais rapidamente o máximo índice de cristalinidade (da ordem de 87%, para 100°C, Figura 21). Em contrapartida, também se observa que nesta temperatura, a partir do máximo de cristalinidade atingido, se tem uma diminuição mais acentuada da porção cristalina. Por exemplo, para 100°C se tem uma indicação que a partir de aproximadamente 70 min, cadeias dos domínios cristalinos começam a ser hidrolisadas. Ainda, em todos os casos a cristalinidade final da celulose residual é maior do que a celulose de partida.

A Figura 22 mostra os resultados obtidos para índice de cristalinidade das celuloses residuais, com concentração de H₂SO₄ entre 30 e 50%, a 70°C.

Figura 22: Índice de cristalinidade das celuloses não mercerizadas residuais em função do tempo de reação (70°C, de 30 a 50% de H₂SO₄).

Para concentrações de ácido de 30 e 35%, a cristalinidade da celulose residual aumenta cerca de 7%, comparativamente à celulose de partida e depois se mantém aproximadamente constante. Para concentrações entre 40 e 50%, se observa uma tendência à diminuição do índice de cristalinidade, após o acréscimo inicial, embora se mantenha acima do valor da celulose de partida. Comparando-se os valores máximo (em torno de 84%) e mínimo (em torno de 81%) observados para os índices de cristalinidade das celuloses residuais (não hidrolisadas) submetidas a diferentes concentrações de ácido (Figura 22) com aqueles obtidos quando a temperatura foi variada (em torno de 87 e 79%, para os valores máximos e mínimos, respectivamente) (Figura 21), conclui-se que a temperatura de 100°C (30% H₂SO₄) leva a efeitos mais pronunciados que 50% H₂SO₄ (70°C).

A Figura 23 mostra a comparação entre os índices de cristalinidade das celuloses residuais tendo como celulose de partida as mercerizadas (100°C e 30% de H₂SO₄ e para efeito de comparação a curva da celulose não mercerizada foi incluída na figura).

Figura 23: Índice de cristalinidade das celuloses residuais não mercerizadas e mercerizadas (1, 2 e 3h), em função do tempo de hidrólise (100°C, 30% H₂SO₄).

As celuloses mercerizadas de partida têm menor cristalinidade que a não mercerizada, o que se reflete em todo o intervalo de tempo de hidrólise. A celulose não mercerizada varia entre 77% (celulose de partida), 87% (máximo) e 79% (mínimo), a variação correspondente para a mercerizada é de 59%, cerca de 77% e 62% respectivamente. Observa-se que na celulose mercerizada o aumento na cristalinidade é mais acentuado, indicando que as cadeias das regiões não cristalinas são hidrolisadas mais rapidamente, comparativamente à celulose não mercerizada.

IV.4 Dimensão dos domínios cristalinos

Os gráficos a seguir mostram a correlação da dimensão do plano 002, calculado de acordo com a equação 2, com o tempo nas condições de reação utilizadas.

A Figura 24 mostra a variação das dimensões dos domínios cristalinos das celulosas residuais isoladas, no decorrer dos experimentos em que se variou temperatura (60 a 100°C, 30% de H₂SO₄)

Figura 24: Dimensão do plano 002 das celulosas residuais (não mercerizadas) em função do tempo da reação de hidrólise (temperaturas entre 60 e 100°C, 30% de H₂SO₄).

A celulose de partida (77% de cristalinidade) é constituída majoritariamente por regiões cristalinas. Uma mesma cadeia pode ter segmentos fazendo parte de regiões cristalinas e não cristalinas. A hidrólise inicia nas regiões não cristalinas, diminuindo drasticamente a massa molar média das cadeias (Figura 18). Assim, como consequência, segmentos que inicialmente estavam em regiões não cristalinas, podem se rearranjar em empacotamentos

mais ordenados, aumentando as dimensões médias dos domínios (Figura 24). Outra possibilidade corresponde à junção de domínios, em consequência da hidrólise das regiões não cristalinas que havia entre eles, o que também aumenta o tamanho médio dos domínios cristalinos. A diminuição subsequente está ligada à próxima etapa, que é a hidrólise das regiões de maior cristalinidade, o que por sua vez leva a uma diminuição dos tamanhos médios dos cristalitos, refletidos na dimensão dos planos cristalográficos. Esta diminuição ocorre mais intensamente para a celulose residual da reação ocorrida a 100°C, sendo de menor intensidade para 90°C e pouco significativa para as outras temperaturas.

A Figura 25 mostra a variação dos domínios cristalinos das celulosas residuais no decorrer dos experimentos em que se variou concentração de H_2SO_4 (30-50%, 70°C).

Figura 25: Dimensão do plano 002 das celulosas não mercerizadas residuais em função do tempo de reação (70°C, de 30 a 50% de H_2SO_4).

A variação das dimensões dos domínios cristalinos a concentrações de ácido de 40, 45 e 50% segue um comportamento que se aproxima daquele observado quando a temperatura

foi variada (Figura 24), sendo que provavelmente os mesmos efeitos mencionados previamente atuam neste caso. Observa-se que 50% de ácido leva a uma diminuição acentuada nas dimensões após 350 min de reação (Figura 25). Para 35% de H_2SO_4 , se observa um comportamento diferenciado, com as dimensões médias aumentando após 150 min de reação, sugerindo que neste caso a reorganização de segmentos ou junções de domínios ocorre novamente em maiores intervalos de tempo.

A Figura 26 mostra a relação de domínios cristalinos para as celulosas residuais provenientes das hidrolises feitas a partir de celulose mercerizada.

Figura 26: Dimensão do plano 002 das celulosas residuais não mercerizadas e mercerizadas (1, 2 e 3h), em função do tempo de hidrólise (100°C, 30% H_2SO_4).

É possível observar que para $\text{H}_{\text{M1h-100-30}}$, $\text{H}_{\text{M2h-100-30}}$ e $\text{H}_{\text{M3h-100-30}}$ ocorre um aumento pouco expressivo nas dimensões dos domínios cristalinos (da ordem de 10%) nos primeiros 30 min de reação, mantendo-se praticamente constante durante todo o tempo. Para a celulose sem tratamento, o aumento, nos primeiros 30 min se deu de forma bem mais intensa (da

ordem de 35%). Como mencionado anteriormente, para H_{100-30} pode ter ocorrido junções e reorganizações de segmentos mais intensamente, já que neste caso, partiu-se de uma celulose com maior teor de regiões cristalinas presentes.

Para $H_{M3h-100-30}$, após o aumento, o valor médio das dimensões dos domínios cristalinos caiu gradativamente até um valor de 3,5 nm, cerca de 10% menor do que o valor inicial, o que a princípio pode estar relacionado ao fato de que o aumento do tempo do tratamento alcalino pode ter separado mais os feixes de fibras, como sugerem as imagens de MEV (Figura 17) e facilitando o acesso dos reagentes, o que se estende até as regiões cristalinas.

IV.5 Caracterização dos produtos gerados nas reações de hidrólise

A hidrólise ácida da celulose envolve a clivagem da ligação 1-4 β -glicosídica e pode ser descrita conforme esquema mostrado na Figura 27.

Figura 27: Mecanismo proposto para hidrólise ácida da celulose (FENGEL, 1989).

A protonação dos oxigênios glicosídicos presentes na cadeia (Figura 27) de celulose levam à quebra da ligação C-O do respectivo ácido conjugado, formando uma molécula de glicose e um carbocátion, que sofre então ataque nucleofílico de uma molécula de água, formando outra molécula de glicose no meio (XIANG et al, 2003). Outro possível mecanismo corresponde à protonação do oxigênio do anel (Figura 27), fazendo com que o carbono, que faz parte da ligação glicosídica, se torne mais suscetível ao ataque da água como nucleófilo, com o oxigênio da ligação glicosídica abstraindo o próton da água, formando duas moléculas de glicose e restituindo o próton como catalisador. A hidrólise de hemiceluloses (polioses) se dá por mecanismos similares, gerando os açúcares que a constituem, por exemplo, a xilose.

A glicose e a xilose em meio ácido podem sofrer decomposição. A primeira via possível de decomposição destes açúcares se dá através de reações de desidratação pela formação de furfural para xilose (Figura 28) e de hidroximetilfurfural (HMF) para glicose (Figura 29).

Figura 28: Reação de desidratação de xilose em meio ácido (BELCACEM; GANDINI, 2008).

Figura 29: Reação de desidratação de glicose em meio ácido, adaptado de Belcace e Gandini (2008, p.128)

Além de xilose, outros açúcares de cinco carbonos, como arabinose, também podem se decompor a furfural.

Além disso, a presença de furfurais em meio ácido, pode levar à formação de produtos de condensação, como polímeros (Figura 31) e HMF pode decompor-se nos ácidos levulínico e fórmico (Figura 30).

Figura 30: Reações de decomposição de glicose e xilose (FENGEL, 1989).

A Figura 31 mostra como se dá uma das possíveis polimerizações do furfural em meio ácido.

Figura 31: Formação do polifurfural em meio ácido (BELCACEM E GANDINI, 2008).

Neste tipo de reação a polimerização do furfural pode ocorrer de forma desordenada e por entrecruzamentos produzindo resinas de pouco interesse comercial (BELCACEM E GANDINI, 2008).

IV.6 Polpa não mercerizada – produtos da hidrólise ácida

Os açúcares e derivados que podem ser encontrados nos licores, formados nas reações de hidrólise, estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4: Natureza dos possíveis açúcares e derivados que podem ser encontrados nos licores obtidos nas reações de hidrólise de polpas não mercerizadas.

Açúcares/derivados	H ₁₀₀₋₃₀	H ₉₀₋₃₀	H ₈₀₋₃₀	H ₇₀₋₃₀	H ₆₀₋₃₀	H ₇₀₋₃₅	H ₇₀₋₄₀	H ₇₀₋₄₅	H ₇₀₋₅₀
Celbiose	-	-	-	-	-	-	-	X	X
Ácido Glicurônico	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Glicose	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Xilose	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Arabinose	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Ácido Fórmico*	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Ácido Acético	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hidroximetilfurfural (HMF)*	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Furfural*	X	X	X	X	X	X	X	X	X

*Produtos da decomposição de glicose e xilose.

x: presença; -: ausência

Os resultados mostram que para todas as condições de hidrólise, houve formação de glicose, indicando que todas levam à clivagem de ligações 1,4 β -glicosídicas das cadeias de celulose, diferindo, no entanto, na extensão em que ocorrem, conforme será descrito posteriormente.

Somente as reações H₇₀₋₄₅ e H₇₀₋₅₀ apresentaram formação significativa de celobiose, a unidade repetitiva da celulose (Figura 32), o que provavelmente indica que em concentrações altas de ácido no meio reacional, pode haver mudanças no mecanismo de hidrólise da celulose, sendo que este aparentemente se dá de maneira a quebrar ligações das cadeias celulósicas aleatoriamente, e não preferencialmente a partir das pontas, levando à formação de oligômeros que são solúveis no meio (CAMACHO et al.,1996). Provavelmente isso está relacionado à alta concentração de prótons no meio reacional, nestas duas reações, responsáveis pela maior ativação dos carbonos ligados aos oxigênios glicosídicos frente a moléculas de água como nucleófilos, que faz com que parte das clivagens das ligações glicosídicas se dê também em regiões mais internas das cadeias (Figura 32).

Figura 32: Esquema proposto para hidrólise de celulose com alta concentração de ácido.

IV.6.1 Polioses (hemicelulose)

A Figura 33 mostra as concentrações de xilose que foram obtidas para as reações realizadas a 30% de H_2SO_4 e temperaturas entre 60 e 100°C.

Figura 33: Concentração de xilose no licor em função do tempo de hidrólise (60-100°C, 30% H₂SO₄).

Para as reações realizadas a 60, 70 e 80°C (H₆₀₋₃₀, H₇₀₋₃₀ e H₈₀₋₃₀) a concentração de xilose aumenta de forma significativa a partir dos minutos iniciais até 120 min, com uma variação mais suave a partir deste ponto. No entanto, para H₈₀₋₃₀ a xilose começa a se decompor, depois de aproximadamente 220 min. Em H₉₀₋₃₀ e H₁₀₀₋₃₀ já após poucos minutos de reação a xilose alcança o máximo de concentração e começa a se decompor. Esse resultado indica que em 30% de ácido sulfúrico, a xilose é relativamente instável a 80°C e muito instável a partir de 90°C.

A Figura 34 mostra a variação de concentração de xilose no licor, para reações realizadas a 70°C, com concentração de H₂SO₄ variando entre 30 e 50%.

Figura 34: Concentração de xilose no licor em função do tempo de hidrólise (70°C, de 30 a 50% de H₂SO₄).

Nota-se que em H₇₀₋₃₀ a concentração de xilose aumenta até aproximadamente 200 min, mantendo-se constante depois. Um comportamento similar é observado para H₇₀₋₃₅ e H₇₀₋₄₀ até aproximadamente 150 min, mas com decomposição a partir daí. Por outro lado, para H₇₀₋₄₅ e H₇₀₋₅₀ se tem altas concentrações de xilose já nos 15 min iniciais de reação, ocorrendo decomposição na sequência, conforme evidenciado pela diminuição observada na concentração. Estes resultados indicam que a 70°C a xilose é relativamente estável a concentrações de H₂SO₄ entre 30 e 40%, mas altamente instável a partir de 45%.

Considerando que xilose representa 68% do total de polioses de sisal (Figura 4), é possível estimar se toda hemicelulose contida na polpa foi hidrolisada nas condições de reação consideradas neste trabalho (60-100°C com 30% de H₂SO₄ e 30-50% de H₂SO₄ a 70°C). Para isso, foi calculado o quanto de xilose haveria no licor, se toda poliose fosse hidrolisada, considerando o total em massa de polioses presentes na celulose sem tratamento

que foi de aproximadamente 12% (Tabela 1). As equações a seguir mostram como foi feito o cálculo.

$$[xilose]_{m\acute{a}xima/licor} = \frac{Massa_{polpa} \times 12\%}{volume\ solu\c{c}\~ao} \times w \times 68\% \quad (9)$$

com “w”, fator de conversão de anidroxilose (xilose nas polioses) para xilose no licor, que diferem em massa por uma molécula de água.

$$w = \frac{MM_{xilose\ no\ licor}}{MM_{xilose\ em\ polioses}} = \frac{150g.mol^{-1}}{132g.mol^{-1}} = 1,14 \quad (10)$$

Assim, a concentração máxima de xilose que poderia ser encontrada considerando que 50g de polpa foram adicionadas ao reator, é de:

$$[xilose]_{m\acute{a}xima/licor} \leq \frac{(50 \times 12\%)g}{1,5L} \times w \times 68\% = 3,1g.L^{-1} \quad (11)$$

O valor de 3,1g.L⁻¹ está abaixo dos valores máximos encontrados por cromatografia líquida nos licores. Esta estimativa é baseada na porcentagem de hemicelulose encontrada na polpa e na porcentagem de xilose encontrada na fibra de sisal, o que embute erros experimentais. Adicionalmente, o valor encontrado é comparado com aquele obtido via CLAE, que também pode conter erros experimentais.

Contudo, pode-se considerar que nas condições em que se usou 30% de H₂SO₄ a 90 e 100°C (H₉₀₋₃₀ e H₁₀₀₋₃₀) e 45 e 50% de ácido a 70°C (H₇₀₋₄₅ e H₇₀₋₅₀) praticamente toda a hemicelulose foi hidrolisada, já que nestes casos foram detectados os maiores valores de concentração de xilose (entre 3,0 e 4,0g.L⁻¹) (Figuras 33 e 34).

Arabinose também foi encontrada em todas as reações (Tabela 4) mostrando que a poliose da polpa utilizada contém este sacarídeo. A Figura 35 mostra as concentrações de

arabinose no licor em função do tempo de reação nas diversas condições de reação consideradas.

Figura 35: Concentração de arabinose no licor em função do tempo de hidrólise (a: 60-100°C, 30% H₂SO₄; b: 30 – 50% de H₂SO₄, 70°C).

Observa-se que a formação de arabinose, nas condições de H₆₀₋₃₀ e H₇₀₋₃₀, ocorre em pequena extensão mantendo-se praticamente constante ao longo das 6h de reação, o que

mostra estabilidade nestas condições. Entretanto, a partir de 80°C com 100 min de reação, já começa a haver decomposição de arabinose, o que é mais significativo para H_{90-30} e H_{100-30} . Assim, a 30% de H_2SO_4 , a arabinose se mostra consideravelmente instável para 90 e 100°C, a partir de 100 min de reação. Já para as reações em que se variou concentração de ácido, observa-se claramente que o aumento da concentração de catalisador inicialmente leva a um aumento de quase seis vezes na concentração de arabinose encontrada no licor, considerando as condições de H_{70-30} e H_{70-50} . Estes resultados mostram que a formação de arabinose é mais influenciada pela concentração do ácido que pela temperatura. Arabinose é relativamente estável até H_{70-45} , mantendo uma média de concentração de $0,21\text{g.L}^{-1}$ ao término das 6h desta reação. Somente para 50% de H_2SO_4 é observado decomposição da arabinose, a 70°C.

Em relação aos açúcares que foram encontrados no licor provenientes de polioses (xilose e arabinose), todas as condições reacionais levaram à decomposição dos mesmos, fato comprovado pela presença de furfural em todos os licores obtidos, conforme descrito a seguir. As polioses presentes na polpa celulósica não apresentam regiões cristalinas, além de possuírem baixa massa molar média, o que facilita muito a penetração dos prótons e das moléculas de água nas regiões em que se encontram as cadeias de polioses, fazendo com que xilose e arabinose sejam rapidamente formadas como produtos de hidrólise e, conseqüentemente, decompostas rapidamente. A Figura 36 mostra a formação de furfural em função do tempo de hidrólise. Deve-se ressaltar que a maior parte do furfural encontrado no licor é oriundo da decomposição de xilose, já que xilanas representam quase 70% das polioses do sisal, além de que arabinose apresenta maior estabilidade em relação à xilose nas condições avaliadas (Figuras 33, 34 e 35).

Figura 36: Concentração de furfural no licor em função do tempo de hidrólise (a): 60-100°C, 30% H_2SO_4 ; (b): 30 – 50% de H_2SO_4 , 70°C.

Observa-se que a 30% de ácido, o aumento da temperatura de 60 para 100°C levou a um considerável aumento da produção de furfural no meio reacional. Ainda, observando o perfil das curvas (Figura 36, a), nota-se que H₉₀₋₃₀ e H₁₀₀₋₃₀ alcançam um limite máximo de concentração e a partir daí a taxa de formação é menor que a de decomposição, e as

concentrações começam a declinar até que após 6h de reação, H_{100-30} chega a um valor oito vezes menor que o máximo atingido. Isso provavelmente está relacionado ao fato de que a formação de produtos de condensação (Figura 30) é favorecida a 100°C. De fato, foram observados precipitados de coloração marrom nos licores resultantes da hidrólise de açúcar, após o resfriamento, indicando que houve formação de polifurfurais, nestas condições.

Observando os resultados obtidos para variação de concentração de ácido (Figura 36, b), observa-se que a concentração de furfural começa a diminuir em H_{70-45} e H_{70-50} , a partir de 210 e 120 min respectivamente, provavelmente devido à produção de polifurfural no meio. Além disso, as hidrólises com menores concentrações de ácido (H_{70-30} , H_{70-35} e H_{70-40}) levam a concentrações de furfural menores, sendo que as taxas de produção permanecem maiores que as de decomposição, o que mostra que a formação de produtos de condensação a 70°C é favorecida para maiores concentrações de ácido.

O ácido acético também pode ser encontrado em licores resultantes da hidrólise, sendo gerado pela hidrólise de grupos acetila ligados a açúcares das cadeias de polioses. No presente trabalho, este ácido não foi detectado. Quando este ácido está presente, dependendo da concentração, provoca alterações no pH do meio que pode inibir o crescimento de micro-organismos, dificultando a posterior etapa de fermentação, na obtenção de etanol.

IV.6.2 Celulose

A presença de hidroximetilfurfural (HMF) em todas as amostras analisadas (Tabela 4) indica que todas as condições de reação levam à decomposição parcial de glicose via reação de desidratação (Figura 29). A Figura 37 mostra as concentrações de HMF detectadas a partir de polpa não mercerizada.

Figura 37: Concentração de HMF no licor em função do tempo de hidrólise (a): 60-100°C, 30% H₂SO₄; (b): 30 – 50% de H₂SO₄, 70°C.

Claramente observa-se que o aumento da temperatura leva ao favorecimento da produção de HMF (Figura 37, a). Nota-se que em H₆₀₋₃₀ praticamente não há formação de HMF, apenas a partir de 150 min de reação é observado uma pequena fração (0,002g.L⁻¹). Em contrapartida, H₁₀₀₋₃₀ chega a 0,055 g.L⁻¹.

Além disso, como esperado, o aumento da concentração do ácido de 30 para 50% favoreceu a desidratação da glicose, acarretando em aumento da produção de HMF (Figura

37, b) de quase oito vezes na concentração de HMF após 6h de reação. Observa-se que a maior concentração de HMF detectada é consequência da maior temperatura considerada (100°C) e não da maior concentração de ácido (50%).

O ácido fórmico é um produto da decomposição do HMF em presença de ácido, tendo sido encontrado em todas as condições de reação, já que em todas HMF estava presente. A Figura 38 mostra as concentrações de ácido fórmico no licor para todas as condições de reação consideradas.

Figura 38: Concentração de ácido fórmico no licor em função do tempo de hidrólise (a: 60-100°C, 30% H₂SO₄; b: 30 – 50% de H₂SO₄, 70°C).

É possível notar que, com exceção de H₆₀₋₃₀ é grande a diferença de concentração de ácido fórmico em relação a HMF (Figuras 37 e 38) . Isso se dá porque a estabilidade de HMF nestas condições é extremamente baixa, levando à formação de ácido fórmico e levulínico (este último não foi analisado devido à não disponibilidade de padrão para análise via cromatografia líquida). Além disso, é possível verificar que HMF é consideravelmente mais instável com aumento da temperatura do que com aumento da concentração de ácido sulfúrico. Nas condições de H₆₀₋₃₀, H₇₀₋₃₀ e H₇₀₋₃₅, a formação de ácido fórmico se deu a partir de 180-200 min de reação (Figura 38).

A Figura 39 mostra as curvas de concentração de glicose em função do tempo de reação para todas as temperaturas consideradas. Deve-se ressaltar que polioses também podem apresentar glicose em sua composição, entretanto na celulose de sisal, as polioses possuem apenas cerca de 2,2% de glicose (Figura 4), e como aproximação, glicose será considerada como proveniente apenas de celulose.

Na Figura 39 foram inseridas também curvas da glicose potencial, ou seja, o que poderia ser formado, nas condições consideradas, se não houvesse decomposição da mesma no meio reacional. Para isso, além da glicose já presente no licor, a quantidade dos produtos da decomposição da glicose também é considerada somando-se a concentração de glicose que se decompôs a HMF e ácido fórmico. A partir dos valores de concentração encontrados para HMF e ácido fórmico (Figuras 29 e 30) é possível identificar o quanto de glicose foi decomposta e convertida a esses produtos. A equação 12 mostra como foi feito o cálculo para glicose potencial.

$$[glicose] + ([HMF] \times y) + ([\text{Ác. fórm.}] \times z) = [glicose\ potencial] \quad (12)$$

Onde “y” e “z” são fatores de conversão de HMF e ácido fórmico para glicose respectivamente. Neste caso, y=1,28 e z=3,52 são obtidos pelas razões entre as massas molares de cada composto com seu respectivo composto de origem. Dessa forma, a concentração de glicose que se decompôs a HMF é o valor de concentração de HMF multiplicado por “y”:

$$y = \frac{MM_{glicose}}{MM_{HMF}} = \frac{162 \text{ g.mol}^{-1}}{126 \text{ g.mol}^{-1}} = 1,28 \quad (13)$$

e a concentração de glicose que se decompôs a ácido fórmico seria o valor de concentração encontrado para ácido fórmico multiplicado por “z”:

$$z = \frac{MM_{\text{ác.fórm}}}{MM_{HMF}} \times \frac{MM_{glicose}}{MM_{HMF}} = \frac{46 \text{ g.mol}^{-1}}{126 \text{ g.mol}^{-1}} \times \frac{162 \text{ g.mol}^{-1}}{126 \text{ g.mol}^{-1}} = 3,52 \quad (14)$$

Neste caso, ácido fórmico é proveniente da decomposição de HMF (Figura 30), portanto “z” é gerado a partir de duas etapas, uma para calcular quanto de HMF se decompôs a ácido fórmico e outra para calcular quanto de glicose levou a formação do HMF.

Figura 39: Concentração de glicose no licor/glicose potencial em função do tempo de hidrólise (a): 60-80°C, 30% H₂SO₄; (b): 90 e 100°C, 30% H₂SO₄.

Os resultados mostram claramente a influência da temperatura na decomposição da glicose. Para 60 e 70°C, a porcentagem de glicose decomposta é desprezível, em todo o intervalo de tempo considerado. Para 80°C, já é perceptível a decomposição da glicose

(Figura 39, a), embora ocorra em menor extensão que a temperaturas maiores, principalmente a 100°C (Figura 39, b). Porém, enquanto que a 80°C, o máximo de glicose encontrada no meio corresponde a aproximadamente 4,8g.L⁻¹ (360 min, Figura 39, a), a 100°C esta mesma quantidade é observada a aproximadamente 50 min de reação, atingindo 9,0g.L⁻¹ após 280 min de reação. Também pode ser observado que as temperaturas de 90 e 100°C levaram a uma maior decomposição da glicose, o que comprova a grande influência do aumento de temperatura no favorecimento de reações de desidratação da glicose, logo à formação de HMF.

A porcentagem de glicose que foi decomposta foi calculada segundo a equação 15.

$$\%glicose\ decomposta = \frac{[glicose]_{potencial} - [glicose]_{licor}}{[glicose]_{potencial}} \times 100\% \quad (15)$$

A Figura 40 mostra a porcentagem de decomposição de glicose para as hidrólises com variação de 60-100°C de temperatura e 30% de H₂SO₄.

Figura 40: Porcentagem de glicose decomposta em função do tempo de reação (60-100°C e 30% de H₂SO₄).

Pode-se observar uma grande diferença na taxa de decomposição de glicose no meio reacional com o aumento da temperatura. Em termos comparativos, as reações H_{60-30} e H_{70-30} apresentaram em torno de 5% de decomposição durante todas as 6h de reação. Em contrapartida, em H_{80-30} , a partir de 90 min de reação, até 15% de glicose se decompôs, mantendo-se nessa mesma proporção ao longo das seis horas de reação. Estes resultados indicam que 80°C seria uma condição de relativa estabilidade para a glicose a 30% de H_2SO_4 . Já em H_{90-30} e H_{100-30} há um aumento da taxa de decomposição à medida que aumenta o tempo de reação, mais significativo a 100°C, principalmente a partir de 90 min de reação.

A partir dos resultados de porcentagem de decomposição de glicose em função da temperatura, foi feito um experimento visando a otimização da produção de glicose, ou seja, maior produção do açúcar, com menor decomposição. Para isso, os tempos em que ocorreram menores taxas de decomposição para cada temperatura estudada foram utilizados, e uma reação de hidrólise com rampas de temperaturas variando de 100°C a 60°C foi realizada, ou seja, a reação iniciou a temperaturas mais altas e progressivamente a temperatura foi diminuída. Os intervalos de tempo para cada temperatura foram de 50 min para 100, 90 e 80°C, de 100 min para 70°C e de 110 min para 60°C, totalizando 6h de reação, retirando-se três alíquotas do licor a cada temperatura.

A Figura 41 mostra a concentração de glicose e de glicose potencial para a reação de hidrólise em função do tempo de reação, em condições não isotérmicas.

Figura 41: Relação de concentração de glicose/glicose potencial para hidrólise com rampas de temperatura.

A porcentagem de decomposição de glicose observada nesta reação não isotérmica está representada na Figura 42.

Figura 42: Porcentagem de glicose decomposta na reação não isotérmica.

A porcentagem de decomposição de glicose, praticamente se manteve constante a partir de 100 min de reação, já que a partir deste ponto a temperatura diminuiu gradativamente, até a temperatura em que previamente foi determinado que não houve decomposição nenhuma. Este tipo de experimento seria, em termos de rendimento, mais

eficiente em relação ao realizado a 100°C, já que ao final de 360 min de reação obteve-se em torno de 7 g.L⁻¹, com cerca de 18% de decomposição, enquanto que nesse mesmo intervalo de tempo, em H₁₀₀₋₃₀ aproximadamente 8 g.L⁻¹ foi formada porém cerca 40% de decomposição de glicose.

Conforme já mencionado, a temperatura de 70°C foi fixada, visto que a relação decomposição/formação de glicose foi a menor dentre as temperaturas consideradas, e foram realizadas hidrólises a concentrações de H₂SO₄ de 30 a 50%. A Figura 43 mostra a relação de concentração de glicose no licor/glicose potencial com o tempo para tais condições.

Figura 43: Concentração de glicose no licor/glicose potencial em função do tempo de hidrólise (a): 30-40% de H₂SO₄, 70°C; (b): 45 e 50% de H₂SO₄, 70°C.

Os resultados mostram a influência da concentração de ácido na hidrólise da celulose. Para a condição de 30 e 35% de ácido observa-se que a decomposição da glicose é relativamente baixa e mantida constante (em torno de 5%) formando aproximadamente $4,0\text{g.L}^{-1}$ de glicose, após 6h de reação. Em contrapartida, a 40% de H_2SO_4 /120 min de reação a concentração de glicose também chega a $4,0\text{g.L}^{-1}$ com decomposição muito próxima ao valor observado para 35% de H_2SO_4 /6h de reação que é em torno de 7% (Figura 43, a). Após 270 min de reação, a concentração chega a $5,0\text{g.L}^{-1}$ e a porcentagem de glicose decomposta é de 10%.

Para 45% de ácido (H_{70-45}), $4,0\text{ g.L}^{-1}$ é atingido com 60 min de reação, entretanto a porcentagem de decomposição é de 20% aproximadamente, mantendo-se constante até as 6h de reação, onde o máximo de concentração de glicose alcançado é de $6,5\text{ g.L}^{-1}$ (Figura 43, b). Em H_{70-50} $4,0\text{ g.L}^{-1}$ é alcançado já com 10 min de reação e a porcentagem de glicose decomposta é em torno de 20% e, até 250 min aproximadamente, essa porcentagem se mantém sendo que a concentração de glicose alcança em torno de $7,8\text{ g.L}^{-1}$. A partir deste intervalo de tempo, a taxa de formação de glicose passa a ser menor que a de decomposição alcançando 35% de glicose decomposta ao final de 6h de reação. Isso provavelmente ocorre, porque a maior parte das regiões não cristalinas já foi hidrolisada, restando na sua maioria celulose com alta cristalinidade, a qual é muito mais resistente frente à hidrólise.

De fato, o perfil da curva de cristalinidade da celulose residual para H_{70-50} (Figura 22) mostra que, a partir de aproximadamente 220 min, a cristalinidade permanece constante, indicando que provavelmente trata-se das regiões de maior dificuldade de penetração do ácido e de moléculas de água nestas condições.

A Figura 44 mostra a evolução da decomposição da glicose em função do tempo das reações realizadas a 70°C, a diferentes concentrações de ácido.

Figura 44: Porcentagem de glicose decomposta em função do tempo de reação (30-50% de H₂SO₄ e 70°C).

Verifica-se que a porcentagem de glicose decomposta permanece constante ao longo de boa parte do tempo (considerando um intervalo entre 30-250 min), mesmo com aumento da concentração do ácido sulfúrico. Esta porcentagem aumenta de forma significativa para 50% de H₂SO₄ (Figura 44) após 250 min de reação, atingindo cerca de 35% após 6 horas. No entanto, a 30% de H₂SO₄ e 100°C, a decomposição atinge 40% após 6h (Figura 40) mostrando o efeito de temperatura mais alta sobre a decomposição da glicose.

IV.6.3 Polpa mercerizada – produtos da hidrólise

As polpas de sisal passaram por processos de mercerização, conforme já mencionado, visando avaliar o efeito deste tratamento na eficiência desta reação. As reações foram

realizadas utilizando polpas de sisal mercerizadas por 1, 2 e 3h em condições reacionais iguais às usadas para H_{100-30} , ou seja, 100°C e 30% de H_2SO_4 .

As concentrações de xilose detectadas nos licores das hidrólises realizadas a partir de celuloses mercerizadas por 1, 2 e 3h e da sem tratamento estão representadas na Figura 45.

Figura 45: Concentração de xilose em função do tempo de hidrólise a partir de celulose mercerizada por 1, 2 e 3h ($H_{M1h-100-30}$, $H_{M2h-100-30}$ e $H_{M3h-100-30}$) e sem tratamento (H_{100-30}) (100°C , 30% de H_2SO_4).

A concentração inicial de xilose para cada condição diminuiu de $3,2\text{g.L}^{-1}$ em H_{100-30} , para $2,2\text{ g.L}^{-1}$ em $H_{M1h-100-30}$, $1,7\text{ g.L}^{-1}$ em $H_{M2h-100-30}$ e $1,2\text{ g.L}^{-1}$ em $H_{M3h-100-30}$ como consequência de o processo de mercerização ter eliminado parte das polioses presentes na polpa (Tabela 2), sendo que o aumento do tempo do tratamento levou a maior eliminação. Ainda, baseando-se nestes valores de concentração máxima de xilose e nos teores de hemicelulose (Tabela 2) para cada polpa mercerizada, pode-se afirmar, (pelos mesmos cálculos em IV.6.1) que nestas condições, todas as polioses foram hidrolisadas. Assim para

$H_{M1h-100-30}$ o valor máximo seria $1,2 \text{ g.L}^{-1}$, para $H_{M2h-100-30}$ seria $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e para $H_{M3h-100-30}$ seria $0,51 \text{ g.L}^{-1}$.

A arabinose não foi encontrada nas amostras dos licores provenientes das hidrólises das polpas mercerizadas. Tendo em vista o baixo teor de polioses nas polpas mercerizadas (Tabela 2) e o baixo teor de arabinose nas polioses, é esperado que este açúcar não fosse detectado.

O furfural também foi analisado nos licores decorrentes das hidrólises com celulose mercerizada, e comparadas à não mercerizada (Figura 46).

Figura 46: Concentração de furfural em função do tempo de hidrólise a partir de celulose mercerizada por 1, 2 e 3h ($H_{M1h-100-30}$, $H_{M2h-100-30}$ e $H_{M3h-100-30}$) e sem tratamento (H_{100-30}) (100°C , 30% de H_2SO_4).

Em comparação com os valores para H_{100-30} , observa-se que a concentração de furfural diminuiu até 4 vezes para as polpas mercerizadas, indicando que a eliminação de polioses na mercerização tem grande importância na diminuição da concentração de furfural no licor. Isso

é de grande valia, já que furfural é um interferente na a fermentação da glicose por micro-organismos. Para a polpa não mercerizada, a formação progressiva de furfural a partir de xilose, já no início da reação (Figura 46), faz com que as concentrações de xilose geradas a partir de polpa não mercerizadas e mercerizadas se aproximem, a partir de cerca de 50 min (Figura 45)

Foram comparadas as três curvas de concentração de glicose nas condições de hidrólise de 30% de H_2SO_4 e $100^\circ C$, para a hidrólise feita a partir da celulose sem tratamento e das mercerizadas (Figura 47).

Figura 47: Concentração de glicose em função do tempo de hidrólise a partir de celulose mercerizada por 1, 2 e 3h ($H_{M1h-100-30}$, $H_{M2h-100-30}$ e $H_{M3h-100-30}$) e sem tratamento (H_{100-30}) ($100^\circ C$, 30% de H_2SO_4).

Os resultados obtidos mostram que o processo de mercerização facilita a hidrólise ácida da celulose fazendo a produção de glicose aumentar em até 50%, quando comparada com a polpa não mercerizada (Figura 47). Nas hidrólises com polpas mercerizadas, o maior

valor de concentração de glicose se deu em torno de 180 min de reação com valores entre 11, e 12,8 g.L⁻¹, enquanto que para a não mercerizada, o máximo alcançado foi em torno de 270 min e com valor de aproximadamente 8,6 g.L⁻¹. Considerando H₁₀₀₋₃₀ e H_{M3h-100-30}, as diferenças de cristalinidade e de dimensão de domínios cristalinos (Figuras 23 e 26, respectivamente) das celulosas não hidrolisadas foi muito significativa em todo o intervalo da reação, com H_{3Mh-100-30} apresentando valores significativamente menores, o que melhorou a eficiência da hidrólise como mostra a Figura 47.

Em torno de 130-150 min de reação, H_{M3h-100-30} alcança a maior concentração de glicose seguida de H_{M2h-100-30} e por fim H_{M1h-100-30}, o que guarda correlações com os índices de cristalinidade da celulose residual, pois em torno de 150 min (Figura 23) para H_{M3h-100-30} o valor diminui de 77% para 70% e as dimensões dos domínios cristalinos também diminui de forma mais significativa que para as outras polpas (Figura 26).

Os domínios cristalinos (Figura 26) inicialmente apresentavam valores muito próximos (em torno de 4,3 nm), porém para H_{M3h100-30} a partir de 100 min foram muito menores do que os observados para H_{M2h100-30} e H_{M2h100-30}, o que sugere que a penetração de reagentes foi facilitada, fazendo com que a hidrólise fosse mais efetiva.

A Figura 48 mostra as curvas de concentração de HMF para as hidrólises com polpa mercerizada em comparação com a não mercerizada a 100°C e 30% de H₂SO₄.

Figura 48: Concentração de HMF em função do tempo de hidrólise a partir de celulose mercerizada por 1, 2 e 3h ($H_{M1h-100-30}$, $H_{M2h-100-30}$ e $H_{M3h-100-30}$) e sem tratamento (H_{100-30}) (100°C , 30% de H_2SO_4).

Os resultados indicam que a hidrólise com polpas mercerizadas levou a um aumento na produção de HMF em relação a não mercerizada, aproximadamente proporcional ao aumento verificado na produção de glicose (Figura 47).

O ácido fórmico também foi encontrado nos licores, indicando que HMF sofreu decomposição. A Figura 49 mostra os resultados obtidos para concentração de ácido fórmico no licor gerado pela hidrólise de polpas mercerizadas.

Figura 49: Concentração de ácido fórmico em função do tempo de hidrólise a partir de celulose mercerizada por 1, 2 e 3h ($H_{M1h-100-30}$, $H_{M2h-100-30}$ e $H_{M3h-100-30}$) e sem tratamento (H_{100-30}) (100°C , 30% de H_2SO_4).

Assim como para HMF, as concentrações de ácido fórmico no licor também foram muito próximas entre si, e também apresentaram pouca variação em relação à hidrólise com a polpa sem tratamento.

Também foram correlacionadas as curvas de concentração de glicose potencial e de glicose encontrada no licor para as reações de hidrólise das polpas mercerizadas (Figura 50), assim como as porcentagens de glicose decomposta com o tempo de hidrólise (Figura 51).

Figura 50: Concentração de glicose no licor/glicose potencial em função do tempo de hidrólise para celuloses mercerizadas por 1, 2 e 3h (100°C, 30 % de H₂SO₄).

Figura 51: Porcentagem de glicose decomposta em função do tempo de reação para hidrólise de celuloses mercerizadas por 1, 2 e 3h (100°C e 30 % de H₂SO₄).

Os resultados indicam que assim como para H₁₀₀₋₃₀ (Figuras 39b e 40), as hidrólises com polpas mercerizadas também levaram à decomposição de glicose, porém para as polpas mercerizadas a porcentagem de glicose decomposta foi menor que a não mercerizada.

IV.7 Rendimento da hidrólise ácida de α -celulose

Considerando o total de celulose pura (α -celulose) presente na massa inicial, para cada polpa mercerizada ou não, foi calculado o máximo que seria obtido de glicose se toda α -celulose fosse hidrolisada a glicose e não houvesse decomposição. A equação 16 mostra como foi feito o cálculo.

$$[glicose]_{m\acute{a}xima} = \frac{M_i \times \% \alpha_{cel} \times q}{V} \quad (16)$$

e

$$q = \frac{MM_{glicose}}{MM_{anidroglicose}} = \frac{180 \text{ g.mol}^{-1}}{162 \text{ g.mol}^{-1}} = 1,1 \quad (17)$$

- “q” é um fator de conversão necessário para calcular o quanto de glicose seria formada a partir da celulose inicial, já que na celulose, glicose está na forma anidra, ou seja, difere, em massa, por uma molécula de água;

- M_i = Massa inicial de polpa celulósica (para todos os casos $M_i = 50\text{g}$)

- V = volume da solução (para todos os casos $V = 1,5\text{L}$)

- $\% \alpha_{cel}$ = porcentagem de α -celulose na polpa;

A Tabela 5 mostra os máximos de glicose que seriam obtidos se toda α -celulose fosse hidrolisada a glicose e não houvesse decomposição, segundo a equação 16.

Tabela 5: Concentração máxima de glicose nas polpas, mercerizadas ou não, se toda α -celulose fosse hidrolisada a glicose e não houvesse decomposição.

Polpa	Não mercerizada	Merc. por 1h	Merc. por 2h	Merc. por 3h
$[glicose]_{m\acute{a}xima} \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$	32,5	35,1	35,5	36,2

Os rendimentos do processo de hidrólise ácida também foram calculados para todas as condições estudadas. Para isso, foram feitos cálculos tendo como base, os máximos valores de concentração de glicose obtidos para cada condição reacional dentro do período de 6h de reação. Para obter a porcentagem de α -celulose hidrolisada foi calculada a razão entre glicose potencial (glicose do licor somada aos produtos de decomposição), com a concentração máxima de glicose (que seria obtida se toda α -celulose fosse hidrolisada, tendo como produto a glicose). As equações 18 e 19 indicam como foram feitos os cálculos

$$\% \text{ de } \alpha\text{-celulose hidrolisada} = \frac{[\text{glicose}]_{\text{potencial}}}{[\text{glicose}]_{\text{máxima}}} \times 100 \quad (18)$$

e a porcentagem de α -celulose convertida em glicose que não se decompôs no licor é:

$$\% \text{ de } \alpha\text{-celulose convertida em glicose} = \frac{[\text{glicose}]_{\text{licor}}}{[\text{glicose}]_{\text{máxima}}} \times 100 \quad (19)$$

A Tabela 6 mostra os valores de máximo de glicose presente no licor e o tempo em que isso ocorreu, para cada condição estudada. Também foram inseridos os valores de glicose potencial referentes aos tempos em que o máximo de glicose no licor foi alcançado. Além disso, as porcentagens de α -celulose hidrolisada e a porcentagem que se converteu à glicose sem se decompor também foram inseridas.

Tabela 6: Porcentagem de α -celulose hidrolisada até glicose para todas as reações com polpa não mercerizada

Amostra	H₆₀₋₃₀	H₇₀₋₃₀	H₈₀₋₃₀	H₉₀₋₃₀	H₁₀₀₋₃₀	H₇₀₋₃₅	H₇₀₋₄₀	H₇₀₋₄₅	H₇₀₋₅₀
Máx. de glicose (g.L⁻¹)	1,9	3,2	4,7	7,3	8,8	3,9	5,1	6,5	7,7
Tempo (min)	360	360	360	360	270	360	360	300	240
Glicose potencial (g.L⁻¹)	2,0	3,5	5,3	10,6	12,1	4,4	5,7	7,7	9,2
% de α-cel. Hidrolisada	6,0	10,2	16,4	32,7	37,4	13,4	17,6	23,8	28,3
% de α-cel. hidrolisada a glicose	5,7	9,9	14,5	22,4	27,1	12,0	15,7	19,0	23,4

Observa-se na Tabela 6 que os máximos de concentração de glicose para H₁₀₀₋₃₀, H₇₀₋₄₅ e H₇₀₋₅₀ foram alcançados em menos de 6h de reação. A Figura 52 mostra os gráficos das porcentagens de α -celulose hidrolisada e de α -celulose que se converteu em glicose sem se decompor no licor, em função do aumento da temperatura e da concentração de ácido.

Figura 52: Porcentagem de hidrólise de α -celulose em função da temperatura da reação (30% de H_2SO_4) e da concentração de H_2SO_4 (70°C).

Observa-se que o efeito da temperatura a partir de 90°C a 30% de H_2SO_4 é mais agressivo à glicose no meio reacional, que o aumento da concentração de ácido até 50% à temperatura de 70°C. Em H_{90-30} a porcentagem de α -celulose hidrolisada até glicose foi de 32,7% enquanto que 22,4% não se decompuseram a HMF e ácido fórmico, ou seja, ocorreu uma perda de glicose de aproximadamente 10%. Por outro lado, em H_{70-50} 28,3% de α -celulose foi hidrolisada e 23,4% não se decompuseram, ou seja, ocorreu uma perda de aproximadamente 5%.

Nas condições reacionais de H_{80-30} e H_{70-40} os teores de glicose foram muito próximos, assim como os de decomposição (aproximadamente 2%) no mesmo intervalo de tempo de reação (6h). Isso indica que o aumento de 10% na concentração de ácido e a diminuição de 10°C leva praticamente aos mesmos resultados de formação de glicose. Sendo assim, o custo energético confrontado com o custo de reagentes pode ser levado em conta na aplicação industrial.

A Tabela 7 mostra os resultados de máximo de glicose presente no licor e o tempo em que isso ocorreu, para as hidrólises realizadas a partir de polpas mercerizadas, em comparação à feita com polpa não mercerizada.

Tabela 7: Porcentagem de α -celulose hidrolisada até glicose para todas as reações com polpa mercerizada em comparação com a não mercerizada.

Amostra	H₁₀₀₋₃₀	H_{M1h-100-30}	H_{M2h-100-30}	H_{M3h-100-30}
Máx. de glicose (g.L⁻¹)	8,8	12,0	11,7	12,9
Tempo (min)	270	210	210	210
Glicose potencial (g.L⁻¹)	12,1	14,9	14,8	15,7
% de α-cel. Hidrolisada	37,4	42,5	42,6	46,3
% de α-cel. em glicose presente no licor	27,1	34,2	33,6	37,9

Observa-se na Tabela 7 que os tempos em que foram alcançados os máximos de concentração de glicose para as hidrólises com polpas mercerizadas foram de 210 min, menores do que o tempo para hidrólise da não mercerizada, nas mesmas condições. A Figura 53 mostra as porcentagens de α -celulose hidrolisada e de glicose no licor, em função do tempo de mercerização da celulose.

Figura 53: Porcentagem de hidrólise de α -celulose em função tempo de mercerização (100°C e 30% de H_2SO_4).

Os resultados mostram que em relação a H_{100-30} as porcentagens de α -celulose hidrolisada aumentaram e, além disso, para $H_{M1h-100-30}$ e $H_{M2h-100-30}$, as porcentagens de glicose decomposta diminuíram de 10% para 5% aproximadamente. Observa-se também que $H_{M1h-100-30}$ e $H_{M2h-100-30}$ praticamente não diferem em termos de porcentagem de α -celulose hidrolisada, indicando que talvez o processo de mercerização por 1 e 2h podem ter levado a propriedades muito próximas da celulose. Já para $H_{M3h-100-30}$ a porcentagem de α -celulose hidrolisada aumenta cerca de 10% em relação a H_{100-30} , porém assim como para H_{100-30} , aproximadamente 10% é decomposta.

IV.8 Cinética de hidrólise de celulose ácido-catalisada

Saeman (1945) propôs um modelo simples de duas etapas para descrever a formação de glicose pela quebra de ligações glicosídicas da celulose de madeira por catálise ácida

(TÉLLEZ-LUIS, 2002). Para isso, assumiu uma pseudo-primeira ordem de reação, considerando as reações como irreversíveis, além de também considerar uma pseudo-homogeneidade do meio, ou seja, supondo que toda celulose (região cristalina e não cristalina) tenha mesma reatividade. O esquema a seguir mostra as etapas que são consideradas nesse modelo.

k_1 é a constante de hidrólise da celulose e k_2 a constante de decomposição da glicose formada.

A taxa de decomposição unimolecular da celulose é:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad (21)$$

O intermediário B (glicose), é formado pela degradação de A (celulose) em uma taxa de $k_1[A]$, porém é degradado a C segundo $k_2[B]$:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (22)$$

Considerando um único reagente inicial (A = celulose) e que $[A]_0$ é a concentração inicial de celulose, se tem, pela consideração de primeira ordem de reação que:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (23)$$

Assim quando esta equação é substituída em (22) e após rearranjos serem feitos tem-se que:

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} \quad (24)$$

Integrando e considerando $[B]_0 = [glicose]_0 = 0$, tem-se:

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) [A]_0 \quad (25)$$

Também chamada de Modelo de Saeman para hidrólise ácida de celulose.

Embora Saeman (1945) tenha feito um estudo a partir de madeira usando soluções diluídas de ácido sulfúrico (0,4-1,6%), altas temperaturas (170-190°) o modelo por ele proposto tem se mostrado adequado para polpas diferentes de madeira, assim como para outras condições de concentração de ácido e temperatura (XIANG; LEE; TORGET, 2004; XIANG, et al., 2003; TÉLLEZ-LUIS, 2002; LU et al., 2008; CHUN; XIAOJIAN; PEILIN, 2006; GÁMEZ et al., 2004). Aplicando o modelo aos resultados experimentais obtidos no presente trabalho para cada condição isotérmica de hidrólise, foram observados comportamentos similares ao modelo, porém em algumas condições houve certo desvio, conforme será discutido.

Para que o modelo fosse aplicado às curvas experimentais de concentração de glicose, o software OriginPro 8 SRO versão 8.0724 (B724) foi utilizado. Através da ferramenta de ajuste não linear do software, os dados puderam ser ajustados ao modelo. Para isso, na equação (25) que descreve o modelo foram inseridos os valores de concentração de glicose ([B]), para cada tempo (t) partindo-se de um valor de concentração de celulose inicial ($[A]_0$) para que os valores das constantes (k_1 e k_2) fossem calculados em cada condição estudada. A concentração (g.L^{-1}) de celulose inicial foi calculada considerando a massa da polpa adicionada ao reator, conforme descrito na parte experimental, e o teor de α -celulose (Tabela 2) das polpas mercerizadas ou não. A glicose gerada pela hidrólise da hemicelulose não está sendo considerada isoladamente, por se tratar de quantidade não significativa, conforme já mencionado.

IV.8.1 Aplicação do modelo de Saeman para variação de temperatura

Os gráficos a seguir mostram o ajuste não-linear do modelo de Saeman para as curvas de concentração de glicose em função do tempo de hidrólise (60-100°C e 30% de H₂SO₄):

Figura 54: Ajuste não-linear do modelo de Saeman para hidrólise ácida de celulose (60°C e 30% H₂SO₄).

Figura 55: Ajuste não-linear do modelo de Saeman para hidrólise ácida de celulose (70°C e 30% H₂SO₄).

Figura 56: Ajuste não-linear do modelo de Saeman para hidrólise ácida de celulose (80°C e 30% H₂SO₄).

Figura 57: Ajuste não-linear do modelo de Saeman para hidrólise ácida de celulose (90°C e 30% H₂SO₄).

Figura 58: Ajuste não-linear do modelo de Saeman para hidrólise ácida de celulose (100°C e 30% H₂SO₄).

A partir dos ajustes não-lineares às curvas de concentração de glicose, pode ser considerado que nestas condições a cinética de hidrólise segue o modelo proposto por Saeman.

Os valores das constantes (k_1 e k_2) para as hidrólises em solução 30% de H_2SO_4 estão expressos na Tabela 8.

Tabela 8: Constantes de hidrólise de celulose (k_1) e decomposição de glicose (k_2) (60-100°C, 30% H_2SO_4).

Constante de velocidade	H_{60-30}	H_{70-30}	H_{80-30}	H_{90-30}	H_{100-30}
$k_1 \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,3	0,8	0,9	2,8	3,1
$k_2 \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	4,9	7,5	5,3	8,7	6,6
R^2	0,99	0,98	0,96	0,87	0,91

Os valores de R^2 mostrados nas figuras 54 a 58 indicam que os dados experimentais se ajustam bem ao modelo de Saeman. Os valores de k_1 e k_2 (Tabela 8) mostram que em todo o intervalo de temperatura considerado, a constante de velocidade da reação de decomposição é maior que a de formação de glicose. Para a menor e maior temperatura (60 e 100°C) k_2/k_1 é aproximadamente 16,3 e 2,1 respectivamente. Observa-se que a temperatura mais alta (100°C), a velocidade de produção de glicose aumenta consideravelmente, sendo aproximadamente dez vezes maior que a 60°C, enquanto que a velocidade de decomposição de glicose se manteve na mesma ordem de magnitude (Tabela 8).

Estes resultados mostram que, na concentração de ácido considerada, a decomposição da glicose não foi muito sensível à temperatura. Normalmente, a despolimerização da

celulose, durante hidrólise ácida, é mais dependente da temperatura que a decomposição da glicose (Tsao, 1999). Assim, k_2 não acompanhou o aumento de temperatura, o que inviabiliza a determinação de energia de ativação para a etapa de decomposição da glicose, a 30% H_2SO_4 , que pode ser considerada como concentração entre média e alta, e reações realizadas entre 60 e 100°C. Reações realizadas a menores temperaturas e/ou baixas concentrações de ácidos, podem mostrar a dependência de k_2 com a temperatura, viabilizando o cálculo da energia de ativação. Deve-se ainda destacar que, enquanto a despolimerização da celulose ocorre a partir de um sólido suspenso no meio reagente, a decomposição da glicose ocorre com esta solubilizada no meio, o que por si já leva a duas reações com características diferentes.

Téllez-Luis (2002) chegou a resultado diferente para hidrólise de polpa de palha de sorgo, realizada a 122°C e 2% de H_2SO_4 , pois k_2/k_1 correspondeu, aproximadamente, a $6,1 \times 10^{-3}$, ou seja, a velocidade de produção de glicose foi consideravelmente maior que a decomposição. A fonte de celulose é diferente daquela do presente trabalho, mas um parâmetro importante deve ser a concentração de ácido, a 30% H_2SO_4 para a polpa de sisal, mesmo à temperatura de 60°C, a decomposição da glicose ocorre de forma consideravelmente mais intensa que a 2% H_2SO_4 para palha de sorgo.

Aguillar(2002) encontrou resultado similar ao de Téllez-Luis (2002) quando estudou hidrólise ácida do bagaço de cana de açúcar, pois a 122°C, 2-6% de H_2SO_4 , k_2 foi aproximadamente igual a zero. No entanto, a 128°C, nas mesmas concentrações de ácido, k_2/k_1 foi aproximadamente igual a 1, que indica que neste caso, do bagaço de cana de açúcar, um pequeno aumento na temperatura levou a considerável intensificação da decomposição da glicose. Este conjunto de dados mostra a importância e a necessidade de estudos detalhados para fontes lignocelulósicas diferentes.

A partir da lei geral de Arrhenius, (equação 26) em que a velocidade da reação é relacionada à temperatura, a energia de ativação foi calculada para a hidrólise ácida nas condições do presente trabalho.

$$k_1 = w e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (26)$$

sendo w , um fator pré-exponencial de mesma unidade que k_1 ; E_a é a energia de ativação; R é a constante dos gases ($8,3143 \times 10^{-3} \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); T é a temperatura absoluta (em Kelvin).

O logaritmo da equação (26) é:

$$\ln k_1 = \frac{-E_a}{RT} + \ln w \quad (27)$$

Assim, foi gerado um gráfico (Figura 59) do logaritmo de k_1 em função do inverso da temperatura para obter a energia de ativação.

Figura 59: Gráfico de Arrhenius para hidrólise ácida de celulose de sisal (60-100°C e 30% de H_2SO_4).

Assim, a partir da Figura 59, tem-se que $E_a = 60,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

As hidrólises de celulose de linter (65% H_2SO_4) e de polpa de madeira Eucalipto (67,5% H_2SO_4) têm como energia de ativação $125,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $118,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (GARVES, 1996), ou seja, valores mais altos que os encontrados no presente trabalho. Diferenças entre cristalinidade e massa molar média, por exemplo, considerando o sisal, linter, ou polpa de madeira, podem levar a estas diferenças observadas. Por outro lado, Najafpour e al. (2007) encontraram para hidrólise ácida de polpas de palmeiras previamente tratadas com solução alcalina energias de ativação entre aproximadamente 64 e 84 kJ.mol^{-1} , para concentrações de HCl variando entre 10 e 30%. Estes valores se aproximam mais daquele encontrado no presente trabalho.

Conforme já mencionado, a energia de ativação referente à decomposição da glicose não pode ser calculada no presente trabalho, mas vários estudos foram feitos a partir de polpas oriundas de diferentes fontes, em condições que permitiram o cálculo deste parâmetro para esta etapa. Em todos os estudos foi encontrado que a energia de ativação da decomposição da glicose é menor que aquela da hidrólise ácida das celulosas (QUINTERO-RAMIREZ, 2008).

IV.8.2 Aplicação do modelo de Saeman para variação de concentração de ácido

Os gráficos a seguir mostram as tentativas de ajuste do modelo de Saeman para as reações em que se variou concentração de ácido sulfúrico.

Figura 60: Ajuste não-linear do modelo de Saeman para hidrólise ácida de celulose (70°C e 35% H₂SO₄).

Figura 61: Ajuste não-linear do modelo de Saeman para hidrólise ácida de celulose (70°C e 40% H₂SO₄).

Figura 62: Ajuste não-linear do modelo de Saeman para hidrólise ácida de celulose (70°C e 45% H₂SO₄).

Figura 63: Ajuste não-linear do modelo de Saeman para hidrólise ácida de celulose (70°C e 45% H₂SO₄).

Apenas os dados referentes a H_{70-30} (Figura 55) e H_{70-35} (Figura 60) se mostraram ajustáveis. Todas as outras não se ajustaram, o que indica que o modelo não pode ser aplicado para hidrólise de polpa de sisal em condições de 70°C e concentrações de H_2SO_4 superiores a 35%.

Xiang et al. (2003) mostraram que características físicas têm grande influência na hidrólise da celulose, devido à reação ocorrer em meio heterogêneo. A taxa de hidrólise de uma celulose cristalina é uma a duas vezes menor do que a correspondente em meio homogêneo (XIANG et al., 2003).

O estudo em que se avaliou mudanças no índice de cristalinidade, dimensões médias de domínios cristalinos, massa molar média, mostraram mudanças significativas, já no início da reação. Para concentrações de ácido superiores a 35%, estas mudanças podem ter levado a celuloses com reatividade muito diferentes comparativamente à amostra inicial. Assim a premissa de uma amostra homogênea, consideradas por Saeman (1945), no desenvolvimento de seu modelo, pode se encontrar distante da situação real já no início da reação.

IV.8.3 Aplicação do modelo de Saeman para polpa de celulose mercerizada.

As figuras a seguir representam os ajustes não-lineares do modelo de Saeman para as hidrólises a 100°C e 30% (v/v) de ácido sulfúrico utilizando celulose mercerizada por 1, 2 e 3h.

Figura 64: Ajuste não-linear do modelo de Saeman para hidrólise ácida de celulose mercerizada por 1h (100°C e 30% H₂SO₄).

Figura 65: Ajuste não-linear do modelo de Saeman para hidrólise ácida de celulose mercerizada por 2h (100°C e 30% H₂SO₄).

Figura 66: Ajuste não-linear do modelo de Saeman para hidrólise ácida de celulose mercerizada por 3h (100°C e 30% H₂SO₄).

Nota-se que os três processos de hidrólise das polpas mercerizadas possuem perfis próximos ao do modelo proposto por Saeman.

A Tabela 9 mostra as constantes (k_1 e k_2) obtidas para as reações com celulose mercerizada em comparação com a não mercerizada nas mesmas condições de hidrólise.

Tabela 9: Constantes de hidrólise de celulose (k_1) e decomposição de glicose (k_2) para celulose mercerizada e não mercerizada(100°C, 30% H₂SO₄).

Constante de velocidade	H ₁₀₀₋₃₀	H _{M1h-100-30}	H _{M2h-100-30}	H _{M3h-100-30}
$k_1 \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	3,1	7,0	6,1	5,5
$k_2 \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	6,6	6,0	6,1	6,6
R^2	0,91	0,92	0,91	0,90

Observa-se que para as três condições em que se utilizou polpa mercerizada, k_1 é maior para estas últimas que a não mercerizada (H_{100-30}) indicando que o pré-tratamento aumenta a taxa de hidrólise da celulose. Ainda, em $H_{M1h-100-30}$ o valor de k_1 é quase 2,5 vezes maior do que em H_{100-30} .

Para as polpas mercerizadas, k_1 e k_2 têm valores próximos. Estes resultados mostram que a diminuição na cristalinidade, na massa molar média, do maior afastamento dos feixes de fibra e a eliminação parcial de hemicelulose, devido à mercerização, facilitaram muito o acesso dos reagentes às cadeias de celulose, facilitando a hidrólise.

V. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As massas molares médias das celulosas residuais, para todas as condições estudadas, diminuíram até 10 vezes logo no início das reações, e se mantiveram próximas a esse valor durante as 6 h de reação.

Os valores de cristalinidade indicam que, inicialmente, boa parte das regiões não cristalinas da celulose são hidrolisadas, pois a cristalinidade das celulosas residuais alcança valores máximos logo no início das reações indicando que a porcentagem de regiões não cristalinas diminui.

Os resultados obtidos mostraram que o processo de hidrólise ácida da celulose de sisal, nas condições de temperatura e concentração de ácido sulfúrico estudadas, levou a rendimentos de hidrólise de até 37%. Entretanto temperaturas maiores que 80°C levaram à decomposição significativa da glicose formada no meio, sendo que a 100°C, dos 37% de

celulose que foram hidrolisadas, somente 27% permaneceram na forma de glicose e o restante se decompôs.

O estudo da hidrólise não isotérmica mostrou que é possível obter maiores teores de glicose no licor com menor decomposição.

Reações a 70°C e 40-50% de H₂SO₄ se mostraram extremamente positivas no que diz respeito a menor decomposição da glicose. Em 50% de ácido sulfúrico cerca de 28% de celulose foi hidrolisada sendo que 23,5% permaneceram na forma de glicose, muito próximo à reação a 90°C e 30% de ácido, porém neste caso, a porcentagem de celulose hidrolisada foi maior (32,7%), ou seja, houve maior decomposição.

Polioses foram totalmente hidrolisadas nas reações com 45 e 50% de ácido sulfúrico, visto que as concentrações máximas de xilose encontradas no licor são superiores aos valores totais estimados para a xilose presente nas polioses de sisal. O valor acima do estimado pode ser atribuído a erros experimentais, mas pode ser tomado como indicador que toda poliose (hemicelulose) foi eliminada nestas condições.

Os resultados para as hidrólises realizadas com celulose de sisal mercerizada foram extremamente promissores. Em relação à hidrólise com celulose não mercerizada, houve um aumento de 50% na formação de glicose para a reação com celulose mercerizada por 3h. Provavelmente isso está ligado ao fato de que o processo de mercerização levou a diminuição da cristalinidade da celulose (de 77 para 59%), da massa molar média (de 119000 para 95000 g.mol⁻¹) além da eliminação de polioses (de 12% para 2%). Todos esses fatores influenciam na penetração do ácido e da água entre as cadeias de celulose e, conseqüentemente, dependendo da maior ou menor facilidade com que isto ocorra, a porcentagem de celulose hidrolisada aumenta ou diminui.

O estudo cinético indicou que as reações realizadas utilizando soluções de 30% (v/v) de H_2SO_4 (ou 35% e 70°C) se adequaram muito bem ao modelo de Saeman, mesmo quando utilizada celulose mercerizada, indicando que tanto celulose I quanto celulose II (presente na mercerizada) se adéquam ao modelo, nas condições consideradas neste trabalho.

Os resultados se mostraram promissores, porém reações em outras condições que não as estudadas devem ser realizadas para que sejam avaliadas as influências no processo de hidrólise. Estudos devem ser dirigidos a pré-tratamentos da celulose como a mercerização visto que estes podem facilitar em muito, a hidrólise da celulose.

VI. CONCLUSÕES

O estudo das modificações de massa molar média e cristalinidade da celulose residual em função do tempo de hidrólise mostraram que é possível gerar, a partir de polpa de sisal, celulose microcristalina. A 100°C, 30% de ácido e 60 min de reação, utilizando polpa sem tratamento, foi possível obter uma celulose de alta cristalinidade (87%), baixa massa molar média (em torno de 10000 g.mol⁻¹) e com toda hemicelulose hidrolisada. Embora isto não correspondesse inicialmente a um dos objetivos deste estudo, este resultado é importante, tendo em vista que a celulose microcristalina tem vasta aplicação, e o Brasil é o maior produtor mundial de sisal.

Dentre todas as condições de hidrólise da polpa de sisal não mercerizada estudadas, a que levou a melhores rendimentos (maior formação e menor decomposição de glicose) foi a H₇₀₋₅₀. Nestas condições cerca de 28% da celulose foi hidrolisada sendo que cerca de 23% não se decompôs a HMF e derivados. Em contrapartida, em H₉₀₋₃₀ para 22,5% de glicose não se decompor, foram necessários quase 33% de celulose hidrolisada. Além disso, para H₇₀₋₅₀

chegar ao valor máximo de glicose, são necessários 240 min enquanto que para H₉₀₋₃₀ o tempo é de 360 min, o que significa maior custo energético.

A reação não isotérmica se mostrou uma boa opção no que diz respeito a menores decomposições de glicose, já que foram encontrados resultados próximos aos encontrados para teor de glicose no licor a H₁₀₀₋₃₀, porém com 25% a menos de glicose decomposta. Além disso, a diminuição da temperatura no decorrer do processo também leva a diminuição do custo energético do processo. Ainda estudos podem ser dirigidos para melhorar ainda mais a eficiência da hidrólise não isotérmica, por exemplo, utilizando polpa mercerizada ou concentrações maiores de ácido a temperaturas menores.

A mercerização facilita muito a hidrólise ácida da celulose. Além de eliminar polioses, que podem funcionar como barreira física para a penetração dos reagentes, ela diminui a cristalinidade e a massa molar média da celulose presente na polpa. Os resultados mostraram que o processo é de suma importância já que, nas mesmas condições reacionais (30% e 100°C), a hidrólise da polpa mercerizada obteve rendimentos de até 50% a mais de glicose com apenas 12% a mais de celulose hidrolisada. Isso ainda mostra que não ocorre só aumento da taxa de hidrólise, mas a diminuição da taxa de decomposição de glicose.

Outras condições reacionais podem ser experimentadas objetivando melhores rendimentos de glicose. A temperatura de 80°C, por exemplo, pode ser explorada em maiores concentrações de ácido como 40%, já que observou-se que a porcentagem de decomposição de glicose nessas condições foi relativamente baixa.

A exploração feita no presente trabalho tanto permite projetar outras condições para aumentar a eficiência de hidrólise ácida como para estabelecer condições de hidrólise ácida

como pré-tratamento para a hidrólise enzimática, visando, por exemplo, eliminar hemiceluloses.

Até onde se tenha conhecimento, o estudo feito no presente trabalho para polpa de sisal, é inédito.

VII. REFERÊNCIAS

- AGUILAR, R.; RAMÍREZ, J.A.; GARROTE, G.; VÁSQUEZ, M. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugarcane bagasse. **Journal of Food Engineering**, v. 55, p. 304-318, 2002.
- AMORIN NETO, M. D. S.; BELTRÃO, N. E. D. M.; DA SILVA, O.R.R.F.; BELTRÃO, N. E. D. M. **O agronegócio do sisal no Brasil**. São Paulo: Embrapa-SPI, 1999, 205 p.
- BÉGUIN, P.; AUBERT, J. P. The biological degradation of cellulose. **FEMS Microbiological Reviews**, v. 13, p. 25-58, 1994.
- BELCACEMENT, M. N.; GANDINI, A. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. London: Elsevier, 2008. 560 p.
- BELDMAN, G.; VORAGEN, G.; ROMBOUTS, F.M.; SEARLE-VAN LEEUWEN, M.F.; PILNIK, W. Adsorption and kinetic behavior of purified endoglucanases and exoglucanases from *Trichoderma viride*. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 30, p. 251, 1987.
- BISARIA, V.S. Bioprocessing of Agro-residues to glucose and chemicals. In: MARTIN, A.M. (Ed.). **Bioconversion of Waste Materials to Industrial Products**. London: Elsevier, p. 210-213, 1991.
- BJERRE, A.B.; OLESEN, A.B.; FERNQVIST, T. Pretreatment of wheat straw using combined wet oxidation and alkaline hydrolysis resulting in convertible cellulose and hemicellulose. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 49, p. 568-577, 1996.
- BRASKEM. Página da empresa. Disponível em: <http://www.braskem.com.br/plasticoverde/>. Acesso em: 01 jun. 2009.
- BROWNING, B. L. Methods of wood chemistry. New York: Interscience, 1967. v. 2.
- BUSCHLE-DILLER, G.; ZERONIAN, S.H. Enhancing the Reactivity and Strength of Cotton Fibres. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 45, p. 967-979, 1992.
- CADOCHÉ, L.; LÓPEZ, G.D. Assessment of size reduction as a preliminary step in the production of ethanol from lignocellulosic wastes. **Biological Wastes**, v. 30, p. 153-157, 1989.
- CAMACHO, F.; GONZALEZ-TELLO, P.; JURADO, E.; ROBLES, A. Microcrystalline-Cellulose Hydrolysis with Concentrated Sulphuric Acid. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 67, p. 350, 1996.

CARVALHO, G. D.; FROLLINI, E. Lignin in phenolic closed cells foams: thermal stability and apparent density. **Journal of Macromolecular Science: Pure and Applied Chemistry**, v. A39, n. 7, p. 643-646, 2002.

CHEN, P. **Production of primary hydrolysate by dissolving raw material with sulfuric acid to form hydrolysate, and adding sulfuric acid when sulfuric acid contained in hydrolysate cannot dissolve any more until hydrolysis is finished.** PN CN101161666-A; WO2009036673-A1; WO2009036673-A8, 2009.

CHEUNG, S.W.; ANDERSON, B.C. Laboratory investigation of ethanol production from municipal primary wastewater. **Bioresource Technology**, v. 59, p. 81–96, 1997.

CHOI, C. H.; MATHEWS, A. P. Two-step acid hydrolysis process kinetics in the saccharification of low-grade biomass: 1. Experimental studies on the formation and degradation of sugars. **Bioresource Technology**, v. 58, n. 2, p. 101-106, 1996.

CHUN, C.; XIAOJIAN, M.; PEILIN, C. Kinetics of Levulinic Acid Formation from Glucose Decomposition at High Temperature. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 5, p. 708-712, 2006.

COLLINS, E. A.; BARES, J.; BILLMEYER JUNIOR, F. W. **Experiments in Polymer Science**. Nova Yorque: John Wiley & Sons, 1973.

CORREDOR, D.; SUN, X.; SALAZAR, J.; HOHN, K.; WANG, D. Enzymatic hydrolysis of soybean hulls using dilute acid and modified steam-explosion pretreatments, **Journal of Biobased Materials and Bioenergy** v. 2, p. 43–50, 2008.

CURVELO, A.A.; FROLLINI, E.; CAMPANA, S.P. Organosolv delignification of lignocellulosic materials: preparation and characterization of lignin and cellulose derivatives. In: LEÃO, A.L., FROLLINI, E., CARVALHO, F.X. (Eds.). **Lignocellulosics-Plastics Composites**. São Carlos: Universidade de São Paulo e Universidade Estadual Paulista, 1997. p. 163-180.

DALE, B.E.; HENK, L.L.; SHIANG, M. Fermentation of lignocellulosic materials treated by ammonia freeze-explosion. **Developments in Industrial Microbiology**, v. 26, p. 223–233, 1984.

DANILOV, V. G.; IBRAGIMOVA, E. F.; JATSENKOVA, O. V; KUZNETSOV, B. N. **Method of obtaining glucose from cellulose-containing waste.** PN RU2346055-C2, 2009.

DING, S.Y.; HIMMEL, M.E. The Maize Primary Cell Wall Microfibril: A New Model Derived from Direct Visualization. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p.597-606, 2006.

DUFF, S.J.B.; MURRAY, W.D. Bioconversion of forest products industry waste celluloses to fuel ethanol: a review. **Bioresource Technology**, v. 55, p. 1–33, 1996.

EMPRESA Brasileira de Pesquisa Agropecuária. “Cultivo do sisal”. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Sisal/CultivodoSisal/importancia.html>>. Acesso em: 10 maio 2009.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. New York: Walter de Gruyter, 1989. 613 p

FINK, H. P.; WALENTA, E.; KUNZE, K.; MANN, G. Wide angle X-ray and solid state ¹³C NMR studies of cellulose alkalization. In: KENNEDY, J. H. PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A.; PICULELL, L. (Eds.). **Cellulose and cellulose derivatives: physico-chemical aspects and industrial applications**. Cambridge: Woodhead Publishing, 1995. p. 523-528.

FROLLINI, E. Lignina como substituta parcial de fenol em espumas e compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas, Livre Docência, São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2002.

GÁMEZ, S.; RAMÍREZ, J. A.; GARROTE, G.; VÁZQUEZ, M. Manufacture of Fermentable Sugar Solutions from Sugar Cane Bagasse Hydrolyzed with Phosphoric Acid at Atmospheric Pressure. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 4172–4177, 2004.

GARVES, K. Temperature, salt, and acidity effects on the hydrolysis of cellulose dissolved in concentrated acids. **Cellulose, Chemistry and Technology**. v. 30, p. 3-12, 1996.

GENOMICS: GTL Roadmap, U.S. Department of Energy Office of Science, August 2005. Disponível em <<http://genomicsgtl.energy.gov/roadmap/>>. Acesso em: 01 jun. 2009.

GRAF A.; KOEHLER, T. **Oregon: Cellulose-Ethanol Study**. Oregon Office of Energy. Salem OR USA, 2000. 30p.

GRETHLEIN, H. E.; CONVERSE, A. O. Common aspects of acid prehydrolysis and steam explosion for pretreating wood. **Bioresource Technology**, v. 36, p. 77–82, 1991.

GUPTA, R.; LEE, Y.Y. Mechanism of cellulase reaction on pure cellulosic substrates. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 102, n. 6, p. 1570-1581, 2009.

HAMELINCK CN, HOOIJDONK G, FAAIJ A: **Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term**. *Biomass Bioenergy*, v. 28, p. 384, 2005.

HARRISON, D.G. Subprodutos del sisal como alimentos para los ruminantes. **Revista Mundial de Zootecnia**, v. 49, p. 25-31, 1984.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO **Celulose e Papel**: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2 ed. São Paulo, IPT, 1988. p.559.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. Pasta celulósica: Determinação de viscosidade intrínseca em solução de cuproetilenodiamina (CUEN) com viscosímetro do tipo capilar C26-1996. **O Papel**, v. 57, n. 9, p. 110-118, 1996.

KATZEN, R.; SCHELL, D.J. Lignocellulosic feedstock Biorefinery: History and Plant Development for Biomass Hydrolysis. In: KAMM, B.; GRUBER, P.R.; KAMM, M.; (Eds.) **Biorefineries - Industrial processes and Products**, Weinheim: Wiley-VCH, 2006. v. 1, p. 129-138.

KHAITAN, M. K. Preparation of ethanol by mixing ligno-cellulosic bio-mass with acid and water, soaking acid into bio-mass, hydrolyzing balance semi-dry mass having cellulose to recover hydrolyzed solution, and distilling post fermentation solution. PN WO2008084490-A1; IN200700075-I1, 2008

KLEMM D.; PHIPPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive Cellulose Chemistry**: fundamentals and analytical methods. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. v.1.

KONDO, T. Hydrogen bonds in regioselectively substituted cellulose derivatives. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 32, p. 1229-1236, 1994.

KONDO, T. The relationship between intramolecular hydrogen bonds and certain physical properties of regioselectively substituted cellulose derivatives. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 35, p. 717-723, 1997.

KOSE, F.; SCHMIDT, M. **Hydrolysis of plant biomass independent of the type and origin, with highly concentrated acid, preferably hydrochloric acid, comprises pretreating the biomass with hydrochloric acid, such that the drying of the biomass is avoided**. PN DE102007037341-A1; WO2009015663-A2, 2009.

KROON-BATENBURG, L. M. J.; KROON, J. The Crystal and Molecular Structures of cellulose I and II. **Glycoconjugate Journal**, p. 677-690, 1997.

KUMAR, R.; WYMAN, C. E. Does change in accessibility with conversion depend on both the substrate and pretreatment technology?. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 18, p. 4193-4202, 2009.

LACERDA, T. M.; **Hidrólise ácida de celulose de sisal**. 2007. 87 f. Monografia de conclusão de curso (Bacharelado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

LASER, M.; SCHULMAN, D.; ALLEN, S.G.; LICHWA, J.; ANTAL Jr, M.J.; LYND, L.R. A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol, **Bioresource Technology**, v. **81**, p. 33–44, 2002.

LI, C.; SEKI, K.; MATSUNAGA, T.; YOSHIMOTO, M.; FUKUNAGA, K.; NAKAO, K. Enzymatic hydrolysis of waste paper in an external loop airlift bubble column with continuous ultrasonic irradiation, **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. **37**, p. 1041–1049, 2004.

LI, C.; YOSHIMOTO, M.; OGATA, H.; TSUKUDA, N.; FUKUNAGA, K.; NAKAO, K. Effects of ultrasonic intensity and reactor scale on kinetics of enzymatic saccharification of various waste papers in continuous irradiated stirred tanks, **Ultrasonics Sonochemistry**, v. **12**, p. 373–384, 2005.

LU, X.; ZHANG, Y.; LIANG, Y.; YANG, J.; ZHAN, S.; SUZUKI, E. Kinetic studies of hemicellulose hydrolysis of corn stover at atmospheric pressure. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 2, p. 302-307, 2008.

LU, Y.; YANG, B.; GREGG, D.; SADDLER, J.N.; MANSFIELD, S.D. **Cellulase adsorption and an evaluation of enzyme recycle during hydrolysis of steam-exploded softwood residues**. *Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology*, v. 98-100, p. 641-654, 2002.

LUCIA, L. A.; ARGYROPOULOS, D. S.; ADAMOPOULOS, L.; GASPAR, A. R. Chemicals and energy from biomass. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 84, n. p. 960-970(11), 2006.

LYND, L.R.; WEIMER, P.J.; VAN ZYL W.H.; PRETORIUS, I.S. Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, v. 66, p. 506-577, 2002.

MA, A.; HU, Q.; QU, Y.; BAI, Z.; LIU, W.; ZHUANG, G. The enzymatic hydrolysis rate of cellulose decreases with irreversible adsorption of cellobiohydrolase I. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 42, n. 7, p. 543-547, 2008.

MANO, E.B. **Introdução a Polímeros**. Rio de Janeiro: Edgard Blücher Ltda., 1985. 111 p.

MARTIN, A. R.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; SILVA, O. R. R. F. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave sisalana. **Polímeros**, v. 19, n.1, p. 40-46, 2009.

MARTÍNEZ, E. A.; VILLARREAL, M. L. M.; SILVA, J. B. A. E.; SOLENZAL, A. I. N.; CANILHA, L.; MUSSATTO, S. I. Uso de diferentes materias primas para la producción biotecnológica de xilitol. **Ciencia y Tecnología Alimentaria**, v. 3, n. 5, p. 295–301, 2002.

MATSUMOTO, T.; TATSUMI, D.; TAMAI, N.; TAKAKI, T. Solution properties of cellulose from different biological origins in LiCl/DMAc. **Cellulose**, v. 8, n. 4, p. 275-282, 2001.

MEGGIATO JUNIOR, J. D.; **Fibras de sisal: estudo de propriedades e modificações químicas visando a aplicação em compósitos de matriz fenólica**. 2005. 267 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

MUKHERJEE, P. S.; SATYANARAYANA, K. G. Structure and properties of some vegetable fibres - I: Sisal. **Journal of Materials Science**, v. 19, p. 3925-3934, 1984.

MWAIKAMBO, L.Y.; ANSELL, M.P. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibres by alkalization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, p. 2222, 2002.

NAJAFPOUR, G.; IDERIS, A.; SAMANPOUR, S.; NOROUZI, M. Acid hydrolysis of pretreated palm oil lignocellulosic wastes, **International Journal of Engineering Transactions B: Applications**, v. 20, p. 147-156, 2007.

NEVELL, T. P.; ZERONIAN, S. H. Cellulose chemistry fundamentals. In: NEVELL, T. P.; ZERONIAN, S. H. (Eds.). **Cellulose Chemistry and its Applications**. Chichester: Ellis Horwood, 1985. p.15-29.

NGUYEN, Q. *Milestone Completion Report: Evaluation of a Two-Stage Dilute Sulfuric Acid Hydrolysis Process*. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 1998.

OROZCO, A.; AHMAD, M.; ROONEY, D.; WALKER, G.; Dilute Acid Hydrolysis of Cellulose and Cellulosic Bio-Waste Using a Microwave Reactor System. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 85, n. 5, p. 446-449, 2007.

PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E., Unmodified and modified surface sisal fibers as reinforcement of phenolic and lignophenolic matrices composites: thermal analyses of fibers and composites, **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 291, p. 405-417, 2006.

PARK, C.Y.; RYU, Y.W.; KIM, C. Kinetics and Rate of Enzymatic Hydrolysis of Cellulose in Supercritical Carbon Dioxide. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 18, p. 475, 2001.

PATURAU, J.M. By Products of the Cane Sugar Industry. Amsterdam: Science Publishers B.V., 1989. v.11, p.36-41.

PEREIRA, A. A.; MARTINS, G.; ANTUNES, P. A.; CONRRADO, R.; PASQUINI, D.; JOB, A ; CURVELO, A.A.S.; FERREIRA, M.; RIUL Jr, A.; CONSTANTINO, C. J. L.

Lignin from Sugar Cane Bagasse: Extraction, Fabrication of Nanostructured Films and Application. **Langmuir**, v. 23, p. 6652-6659, 2007.

POUGET, J. P.; JÓZEFOWICZ, M. E.; EPSTEIN, J. A.; TANG, X.; MACDIARMID, A.G. X-ray Structure of Polyaniline. **Macromolecules**, v. 24, p. 779-789, 1991.

QI, W.; ZHANG, S.; XU, Q.; LI, H.; REN, Z.; LI, T.; YAN, Y. Model for continual depolymerization of biomass catalyzed by dilute sulfuric acid **Chemical Engineering and Technology**, v. 32, n. 4 p. 534-540, 2009.

QUINTERO-RAMIREZ, R. Hydrolisys of lignocellulosic biomass, Cuajimalpa, 2008. Division of Natural Sciences and Engineering. Disponível em: <http://www.apta.sp.gov.br/cana/anexos/paper-quintero_Brasil.pdf>. Acesso em: 28 jul. 2009.

RAMOS, L. A.; ASSAF J. M.; EL SEOUD, O. A.; FROLLINI, E. Influence of supra-molecular structure and physico-chemical properties on the dissolution of celluloses in lithium chloride/*N,N*-dimethylacetamide solvent system. **Biomacromolecules**, 2005.

RAMOS, L. A.; CIACCO, G. T.; ASSAF, J. M.; EL SEOUD, O. A.; FROLLINI, E. Studies on dissolution and acetylation of microcrystalline, sisal, and cotton linter celluloses in DMAc/LiCl solvent system. In: MATTOSO, L. H. C.; FROLLINI, E.; LEÃO, A. (Eds.). **Natural Polymers and Composites**. São Carlos, EMBRAPA-UNESP-USP, 2002. p. 42-50. 1 CD-ROM.

REGIANI, A. M.; MARSON, G.; EL SEOUD, O. A.; FROLLINI, E. Investigation of Cellulose Dissolution and Acetylation in Lithium Chloride/*N,N* Dimethylacetamide System. In: MATTOSO, L. H. C.; FROLLINI, E.; LEÃO, A. (Eds.). **Natural Polymers and Composites**. São Carlos: UNESP-EMBRAPA-USP, 1998. p. 253-239.

RESHAMWALA, S.; SHAWKY, B.T.; DALE, B.E. Ethanol production from enzymatic hydrolysates of AFEX-treated coastal Bermuda grass and switchgrass. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 51-52, p. 43–55, 1995.

RUIZ E.; CARA C.; MANZANARES P.; BALLESTEROS M; CASTRO E. Evaluation of steam explosion pre-treatment for enzymatic hydrolysis of sunflower stalks. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 42, n. 2, p. 160-166, 2008.

SAEMAN, J. F. Kinetics of Wood Saccharifications: Hydrolysis of Cellulose and Decomposition of Sugars in Dilute Acid at High Temperature. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 37, p. 43, 1945.

SASAKI, M.; FANG, Z.; FUKUSHIMA, Y.; ADSCHIRI, T; ARAI, K. Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 8, p. 2883-2890, 2000.

SASAKI, M.; KABYEMELA, B.; MALALUAN, R.; HIROSE, S.; TAKEDA, N; ADSCHIRI, T; ARAI, K. Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 13 n. 1-3, p. 261-268, 1998.

SHEVCHENKO, S.M.; BEATSON, R.P.; SADDLER, J.N. **The nature of lignin from steam explosion/enzymatic hydrolysis of softwood: Structural features and possible uses.** *Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology*, v. 77-79, p. 867-876, 1999.

SIVERS, M.V.; ZACCHI, G. A techno-economical comparison of three processes for the production of ethanol from pine. **Bioresource Technology**, v. 51, p. 43–52, 1995.

SJÖHOLM, E.; GUSTAFSSON, K.; ERIKSSON, B.; BROWN, W.; COLMSJÖ, A. Agregation of Cellulose in Lithium Chloride/N,N-Dimethylacetamide. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, p. 153-161, 2000.

SJÖSTROM, E. **Wood Chemistry: Fundaments and Applications.** Orlando: Academic Press, 1981. p. 169-178.

SUN, X. F.; XU, F.; SUN, R. C.; WANG, Y. X.; FOWLER, P.; BAIRD, M. S. Characteristics of degraded lignins obtained from steam exploded wheat straw. **Polymer Degradation and Stability**, v. 85, p. 245-256, 2004.

SUN, Y.; LIN, L.; DENG, H.; PENG, H; LI, J.; SUN, R.; LIU, S. Hydrolysis of bamboo fiber cellulose in formic acid. **Frontiers of Forestry in China**. v. 3, n. 4, p. 480-486, 2008.

TÉLLEZ-LUIS, S. J.; RAMÍREZ, J. A.; VÁZQUEZ, M. Mathematical modelling of hemicellulosic sugar production from sorghum straw. **Journal of Food Engineering**, v. 52, n. 3, p. 285-291, 2002.

TSAO, G. T. **Recent progress in bioconversion of lignocellulosics.** Berlin:Springer-Verlag, 1999. 292 p.

WRIGHT, J.D. Ethanol from biomass by enzymatic hydrolysis. **Chemical Engineering Progress**, v. 84, n. 8, p. 62–74, 1998.

WU, L.; TABUSE, M.; MIYAMOTO, M.; MATSUKI, J.; YOZA, K.; TOKUYASU, K. Sorption of celooligosaccharides to activated clay in sulfuric acid solution. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 5, p. 907-910, 2009.

XIANG, Q.; LEE, Y. Y.; TORGET, R. W. Kinetics of glucose decomposition during dilute-acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 113–116, p. 1127-1138, 2004.

XIANG, Q.; LEE, Y.Y.; PETTERSSON, P.O.; TORGET, R.W. Heterogeneous aspects of acid hydrolysis of alpha-cellulose. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 105-108, p. 505-514, 2003.

ZHANG, Y.H.P.; LYND L.R. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: Noncomplexed cellulase systems. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 88 p. 797–824, 2004.

ZHAO H.; KWAK, J.; WANG, Y.; FRANZ, J.A.; WHITE, J.M.; HOLLADAY, J.E. Effects of Crystallinity on Dilute Acid Hydrolysis of Cellulose by Cellulose Ball-milling Study. *Energy and Fuels* v. 20, p. 807-811, 2006.

ZHENG, Y. I.; PAN, Z.; ZHANG, R.; WANG, D. Enzymatic saccharification of dilute acid pretreated saline crops for fermentable sugar production. **Applied Energy**, v. 86, n. 11, p. 2459-2465, 2009.