UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

Hidrólise Ácida de Bagaço de Cana-de-Açúcar:
Estudo Cinético de Sacarificação de Celulose para Produção de Etanol

LEANDRO VINÍCIUS ALVES GURGEL

São Carlos

2010

LEANDRO VINÍCIUS ALVES GURGEL

Hidrólise Ácida de Bagaço de Cana-de-Açúcar:

Estudo Cinético de Sacarificação de Celulose para Produção de etanol

Tese apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da Universidade
de São Paulo para obtenção do título de
Doutor em Ciências

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Antonio Aprígio da
Silva Curvelo

São Carlos

2010

*Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao
Usuário do SBI/IQSC*

Gurgel, Leandro Vinicius Alves

Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar: estudo cinético de
sacarificação de celulose para produção de etanol. / Leandro Vinicius Alves
Gurgel. -- São Carlos, IQSC, 2010.

315 p.

Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos / Universidade de
São Paulo, 2010.

Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo

1. Cana-de-açúcar. 2. Etanol celulósico. I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

Dedico este trabalho aos meus pais Welby e Marise pelos ensinamentos ao longo de minha vida, carinho, amizade, apoio incondicional e amor, e a minha amada esposa Fernanda, com amor e admiração, pela compreensão e apoio, e por ser uma grande incentivadora para que eu pudesse chegar até este momento.

Agradecimentos

Agradeço a Espiritualidade por acompanhar-me durante a minha caminhada, me intuindo e protegendo, e a Deus acima de tudo por ter me dado mais uma oportunidade de reparação e serviço devocional;

Agradeço aos meus pais, Welby e Marise, que sempre estiveram ao meu lado incentivando-me, repassando-me suas experiências de vida e orientando-me sempre para que eu me tornasse um homem honesto, digno e temente a Deus, pelo amor incondicional e dedicação durante todos estes anos de vida. Obrigado por sempre terem acreditado no meu sonho.

Agradeço a minha amada esposa Fernanda Nicolle pelo amor, carinho, compreensão, dedicação, incentivo e apoio incondicional. Como cientista e esposa dedicada sempre me apoiou nos meus sonhos e também se dedicou para que eles se tornassem realidade;

Agradeço a minha segunda mãe Neide Pinheiro pela ajuda, compreensão, orientação, apoio e pelo carinho e amor;

Ao Prof. Dr. Antonio Aprígio da Silva Curvelo por ter me recebido em 2007 e ter proporcionado a chance de tornar-me um cientista, pelos ensinamentos e amizade e pela orientação em meu doutorado;

Ao Prof. Dr. Vagner Botaro pelos ensinamentos, oportunidade e amizade;

Aos técnicos do grupo de Físico-Química Orgânica Márcia Dib Zambon e Luis Antonio pelos ensinamentos, profissionalismo e presteza na obtenção dos dados experimentais durante este trabalho;

Ao Prof. Dr. Cláudio Sansígolo por me receber em seu laboratório para a preparação de pré-hidrolisados e polpas celulósicas e pelos ensinamentos;

Ao técnico do IFSC Augusto pelos ensinamentos, ajuda e amizade;

Aos colegas de laboratório Roberta Felipetto, Eliangela Teixeira, Guilherme Christofolletti, Karen Marabezi, Fernanda Miranda, Lísias Pereira e Bárbara Regina pelo apoio, ajuda e amizade;

Aos colegas Elaine, Cristina, Talita, Jorge, Fernando, Daniella e Bianca pela ajuda, amizade e presteza nos momentos necessários;

Ao amigo Maurício pela companhia nas madrugadas de injeção no cromatógrafo líquido, papos cabeça, ajuda, companheirismo e amizade, e também pelas intermináveis discussões sobre hidrólise ácida e ciência, as quais contribuíram para a realização deste trabalho;

A amiga Franciéli pela ajuda e amizade. Quando cheguei à cidade de São Carlos foi a minha referência tanto profissional quanto pessoal, obrigado pela força;

Ao técnico Luisão pela amizade e ajuda nos momentos de urgência;

Ao amigo Ednelson pela elaboração e manufatura dos reatores que possibilitaram a aquisição dos dados experimentais deste trabalho;

Ao amigo Daniel pelos ensinamentos no início do meu trabalho de doutorado e pela grande amizade;

Ao amigo Junior pela compreensão, ajuda e colaboração durante esta caminhada e pela grande amizade;

A amiga Célia pela ajuda, amizade e presteza;

As amigas Andrea e Silvia pela ajuda e amizade;

A amiga Bernadette pela ajuda e amizade;

Aos colegas de Instituto Nervinho, Nervão, Scooby, MP, Negão, Wendel, Carlão, Melke, Itapira, Chicão, Gustavo, Elton, Babi, Rafael e outros não mencionados aqui pela amizade, companheirismo e colaboração nesta caminhada;

As pessoas que por ventura não foram mencionadas aqui, mas que não deixaram de ser importantes nesta caminhada;

Ao Instituto de Química de São Carlos;

Ao CNPq pela bolsa concedida;

Muito obrigado

“Ninguém vence por acaso. O dia de amanhã pode ser seu. Confie em si mesmo..., mas não se esqueça jamais de confiar em Deus, e busque a realização dos seus sonhos sempre sorrindo!! Os melhores caminhos devem ser seguidos com fé e persistência..., e deverão ser enfrentados e vencidos. Portanto, olhe para o futuro com ternura de criança. Espere dele sempre as melhores oportunidades..., e inspire-se sempre!! Possibilidades de produzir intensamente são recursos preciosos, no entanto, é imprescindível conhecer a substância daquilo que você produz. Capacidade de prosseguir, vida afora, lepidamente, é uma benção. Não se esqueça, todavia, da direção que os pés vão tomando através dos caminhos... Perseverança, dedicação, insistência já levou e continuará levando muitos bem mais longe do que tantas vezes imaginaram. O caminho da perseverança é a melhor direção para quem realmente deseja crescer e vencer em tudo. Dedicação exige de nós, mas como prêmio teremos excelentes resultados. Insistência, um excelente caminho para provar que não nascemos para ser tão somente obra do acaso”.

Marise de Fátima Alves Rodrigues Gurgel

Resumo

O bagaço de cana-de-açúcar é um resíduo gerado no processo de produção de açúcar e álcool pelas usinas. O histórico de uso desse material aponta para a queima visando à produção de vapor e energia para o processo. As necessidades ambientais e econômicas ligadas tanto à emissão de gases estufa quanto as áreas agricultáveis apontam para um melhor aproveitamento desse resíduo que é constituído de cerca de 50% de celulose, 28% de hemiceluloses (também chamadas polioses), 21% de lignina e 1% de inorgânicos. Dentro desse contexto este trabalho visou à utilização da celulose do bagaço para a obtenção de açúcares fermentescíveis para a produção de etanol de 2ª geração. O bagaço foi desmedulado e a fração fibra foi pré-hidrolisada visando eliminar as hemiceluloses. Em seguida a fração fibra pré-hidrolisada foi deslignificada através de polpação soda antraquinona (SAQ). A polpa celulósica da fração fibra do bagaço foi hidrolisada em ácido sulfúrico e ácido clorídrico através do método “ELA”, *extremely low acid*. Esse método utiliza ácido mineral muito diluído, altas temperaturas e pressões. As temperaturas de hidrólise utilizadas compreenderam a faixa de 180 a 230°C e as concentrações de ácido sulfúrico e ácido clorídrico utilizadas foram 0,07%, 0,14% e 0,28% e 0,05%, 0,10% e 0,20%, respectivamente. A razão sólido-líquido empregada foi 1:20 (m/v) e os reatores utilizados foram de aço inox 316L. A perda de massa após os experimentos de hidrólise foi quantificada e a composição dos hidrolisados foi analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Paralelamente um estudo de degradação de glicose em ácido sulfúrico e ácido clorídrico foi conduzido com o objetivo de minimizar a degradação de glicose e conseqüentemente aumentar o seu rendimento. Através desse estudo também foi possível comparar o efeito de cada ácido na cinética de degradação de glicose. A faixa de temperatura utilizada foi de 200 a 220°C e a faixa de concentração de ácido sulfúrico e ácido clorídrico foi a mesma empregada nos estudos de hidrólise ácida. As constantes de velocidade de ordem um obtidas através de regressões lineares dos dados de perda de massa foram utilizadas para calcular a energia de ativação de Arrhenius. As energias de ativação médias obtidas para a reação com H_2SO_4 e HCl foram 184.9 e 183.5 kJ/mol, respectivamente. O rendimento máximo de glicose para a hidrólise da polpa celulósica em H_2SO_4 foi 69,8% e em HCl foi 70,2%. As constantes de velocidade de ordem um obtidas através de regressões lineares dos dados de glicose residual para a degradação de glicose também foram utilizadas para calcular a energia de ativação de Arrhenius. As energias de ativação médias para a decomposição de glicose em H_2SO_4 e HCl foram 124.5 e 142.9 kJ/mol, respectivamente. Através dos estudos realizados foi possível concluir que HCl foi um catalisador mais efetivo que o H_2SO_4 com base no valor das constantes de velocidade determinadas e nos rendimentos máximos de glicose obtidos. Porém, o HCl é menos vantajoso economicamente que o H_2SO_4 e os íons cloreto são responsáveis por tornar esse ácido mais corrosivo que o H_2SO_4 .

Palavras-chave: bagaço de cana-de-açúcar, degradação de glicose, ELA, hidrólise ácida de celulose, etanol celulósico.

Abstract

Sugarcane bagasse is a residue from sugar and alcohol production process. In the industry of sugar and alcohol this residue is burned to produce steam and energy for the process. The environmental and economic needs related to both emission of greenhouse gases and the increase of sugarcane planted area point to be a better utilization of the bagasse. The approximate composition of sugarcane bagasse is 50% cellulose, 28% hemicelluloses, 21% lignin and 1% inorganic compounds. From this view point, this work aimed to use cellulose from sugarcane bagasse to obtain fermentable sugars to produce second generation ethanol. Depithed bagasse was pre-hydrolyzed to remove hemicelluloses. Afterwards, pre-hydrolyzed depithed bagasse was pulped using soda-anthraquinone (SAQ) method to remove lignin. Cellulosic pulp was hydrolyzed employing the ELA conditions. Sulphuric acid and hydrochloric acid were chosen as hydrolysis catalysts. The ELA uses mineral acid in extremely low concentration, high temperatures and pressures. The temperature range chosen for kinetic study was from 180 to 230°C. The H₂SO₄ concentration was 0.07%, 0.14%, and 0.28% and HCl concentration was 0.05%, 0.10%, and 0.20%. In hydrolysis experiments the solid-liquid ratio employed was 1:20. Reactors resistant to acid corrosion made by 316L-stainless steel were used in the experiments. The weight loss after the hydrolysis experiments was determined and the hydrolysate composition was analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC). A study of glucose decomposition in both acid catalysts was also carried out. The aim of this study was to minimize glucose degradation and acquire data to compare the effect of catalyst type on glucose degradation. The temperature range employed was from 200 to 220°C and the catalysts concentration was the same described above. First-order rate constants for hydrolysis of cellulosic pulp were obtained from linear regressions using data from weight loss. These rate constants were also used to calculate Arrhenius activation energy. The average activation energies for H₂SO₄ and HCl were 184.9 and 183.5 kJ/mol, respectively. The maximum glucose yields obtained in H₂SO₄ and HCl were 69.8% and 70.2%, respectively. First-order rate constants for glucose decomposition were also obtained from linear regressions and also used to calculate Arrhenius activation energy. The average activation energies for glucose decomposition in H₂SO₄ and HCl were 124.5 e 142.9 kJ/mol, respectively. From the results of kinetic studies was possible to conclude that HCl was a more efficient catalyst than H₂SO₄. Moreover, HCl is more expensive than H₂SO₄ and chloride ions are responsible for making HCl more corrosive than H₂SO₄.

Keywords: sugarcane bagasse, glucose degradation, ELA, acid hydrolysis of cellulose, cellulosic ethanol.

Lista de Figuras

FIGURA 1 - PREÇOS REAIS E REAJUSTADOS PELA INFLAÇÃO DO BARRIL DE PETRÓLEO DE 1946 A 2009	1
FIGURA 2 - A ESTRUTURA DE UM LIGNOCELULÓSICO.....	11
FIGURA 3 - SEÇÃO TRANSVERSAL DO TALO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (MICROSCÓPIO ÓTICO, 1350X)	15
FIGURA 4 - FIBRA DO FEIXE VASCULAR DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR, PONTUAÇÕES AO LONGO DA SUPERFÍCIE (MATERIAL: POLPA SODA ANTRAQUINONA DE FIBRA DE BAGAÇO DE CANA HIDROLISADA COM HCL 0,05% P/V A 190°C POR 25 MIN., MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA, 5000X)	17
FIGURA 5 - ELEMENTOS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR INTEGRAL, CÉLULAS DE PARÊNQUIMA E FEIXES DE FIBRAS DE VÁRIAS MORFOLOGIAS (MICROSCÓPIO ÓTICO, 425X)	18
FIGURA 6 - ESTRUTURA MOLECULAR DA CELULOSE	20
FIGURA 7 - DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE CADEIA EM UMA AMOSTRA DE POLÍMERO: (A) UNIMODAL; (B) BIMODAL.....	22
FIGURA 8 - DADOS ESTRUTURAIS DA CADEIA DE CELULOSE (MAPLE ET AL., 1994)	22
FIGURA 9 - PADRÕES MAIS PROVÁVEIS DE LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO DE ALOMORFOS DE CELULOSE. CELULOSE I, À ESQUERDA E CELULOSE II, À DIREITA (KROONBATENBURG; KROON E NORTHOLT, 1986).....	23
FIGURA 10 - MODELO FIBRILAR DE FRANJAS DA ESTRUTURA SUPRAMOLECULAR DA CELULOSE (HEARLE, 1958)	25
FIGURA 11 - ALGUMAS DISTÂNCIAS REFERENTES AO ARRANJO DOS ÁTOMOS NO PLANO PARA CELULOSE I (NATIVA) E CELULOSE II (MERCERIZADA) RELEVANTES PARA MODIFICAÇÃO QUÍMICA (KRÄSSIG, 1993). NOTAÇÕES DA DISTRIBUIÇÃO DOS ÁTOMOS NO PLANO DE ACORDO COM MEYER, MARK E MISCH.	28
FIGURA 12 - PROJEÇÕES DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS DA CELULOSE I _A (À ESQUERDA) E I _B (À DIREITA) NA PARTE INFERIOR AOS EIXOS DAS CADEIAS (PARTE SUPERIOR)	29
FIGURA 13 - ESQUEMA DA ARQUITETURA MORFOLÓGICA DE UMA FIBRA DE ALGODÃO (A) E UMA FIBRA DE MADEIRA DE ABETO (B) (KRÄSSIG, 1993); C - CUTÍCULA (RICA EM PECTINAS E CERAS), L - LÚMEN, ML - LAMELA MÉDIA (LIGNINA), P - PAREDE PRIMÁRIA, R - REVERSÃO DA FIBRILA ESPIRAL, S1 - PAREDE SECUNDÁRIA (CAMADA DE ENOVELAMENTO), S2 - PAREDE SECUNDÁRIA (CORPO PRINCIPAL), T - PAREDE TERCIÁRIA, W - CAMADA VERRUGOSA.....	31
FIGURA 14 - ESTRUTURA DE XILANA DE PLANTAS ANUAIS	33
FIGURA 15 - UNIDADES PRECURSORAS DA LIGNINA: ALCOÓIS CUMARÍLICO (I), CONIFERÍLICO (II) E SINAPÍLICO (III) E PRINCIPAIS NÚCLEOS AROMÁTICOS ENCONTRADOS NA LIGNINA: P-HIDROXIFENILA (H), GUAIACILA (G) E SIRINGILA (S).....	36
FIGURA 16 - DESIDROGENAÇÃO ENZIMÁTICA DO ÁLCOOL CONIFERÍLICO PRODUZINDO RADICAIS FENOXILA	37
FIGURA 17 - MODELO ESTRUTURAL DE LIGNINA DE FAIA DE ACORDO COM NIMZ (NIMZ, 1974).....	39
FIGURA 18 - DIAGRAMA DE BLOCO DO PROCESSO DE UMA BIORREFINARIA LIGNOCELULÓSICA INTEGRADA (ADAPTADO DE HUANG ET AL. (2009), P. 208.	43
FIGURA 19 - EQUAÇÕES GERAIS DE CONVERSÃO DA BIOMASSA EM UMA BIORREFINARIA LIGNOCELULÓSICA (LCF) (KAMM E KAMM, 2004A).....	43
FIGURA 20 - MECANISMO DE HIDRÓLISE ÁCIDA DO TIPO A-1, UNIMOLECULAR, DAS LIGAÇÕES GLICOSÍDICAS DA CELULOSE	51
FIGURA 21 - DISTRIBUIÇÃO DE ORDEM LATERAL DA CELULOSE. Ô REPRESENTA A ORDEM E Q REPRESENTA A QUANTIDADE DE CELULOSE EM CADA ORDEM	61
FIGURA 22 - (A) CURVA SOMATÓRIA DE MASSA-ORDEM PARA ORDEM LATERAL EM CELULOSE; (B) CURVA DE DISTRIBUIÇÃO ESQUEMÁTICA DE ORDEM LATERAL PARA CELULOSE: (1) BAIXA ORDEM LATERAL; (2) ALTA ORDEM LATERAL	62
FIGURA 23 - MODELO DE HIDRÓLISE DE CELULOSE E DAS REAÇÕES DE REVERSÃO E DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE PROPOSTO POR CONNER ET AL. (1986).....	67
FIGURA 24 - PROPOSTA DE ROTA DE REAÇÕES DE HIDRÓLISE DE CELULOSE DE ACORDO COM MOK E ANTAL (1992).....	68

FIGURA 25 - PERFIL DE VELOCIDADE DE REAÇÃO VERSUS PH, CURVA ASCENDENTE CORRESPONDENTE A MUDANÇA DE MECANISMOS DE NÃO CATALISADO PARA ÁCIDO E BASE CATALISADOS	75
FIGURA 26 - PERFIL DE ENERGIA DE REAÇÃO CONTRA COORDENADA DE REAÇÃO. A ENERGIA DE ATIVAÇÃO E_a É OBTIDA COMO SENDO A DIFERENÇA ENTRE A ENERGIA DOS REAGENTES E DO ESTADO DE TRANSIÇÃO - TS	77
FIGURA 27 - GRÁFICO DE $1/K$ CONTRA $2/B$ DOS DADOS DE SHARPLES PARA A HIDRÓLISE ÁCIDA DE CELULOSE I E II EM HCL 1 MOL/L A 90°C. AS LINHAS TRACEJADAS INDICAM QUE OS DADOS DE SHARPLES PODEM SER SEPARADOS NOS SUBGRUPOS CELULOSE I E CELULOSE II.....	90
FIGURA 28 - RENDIMENTO DE GLICOSE CALCULADO PARA A HIDRÓLISE DE PINHEIRO DE DOUGLAS LIVRE DE HEMICELULOSES NAS TEMPERATURAS DE 170°C, 180°C E 190°C E CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO SULFÚRICO DE 0,4%, 0,8% E 1,6% (GRÁFICO CONSTRUÍDO A PARTIR DOS DADOS DE SAEMAN (1945)).	97
FIGURA 29 - FORMAÇÃO DO ÍON OXÔNIO E DOS ISÔMEROS NEOTREALOSE (4) E ISOTREALOSE (5) A PARTIR DA GLICOSE	103
FIGURA 30 - FORMAÇÃO DA 1,6-ANDROGLICOSE (3) A PARTIR DO ÍON OXÔNIO (2) E DO HIDROXIMETIL-2-FURFURALDEÍDO (HMF) (6), ÁCIDO LEVULÍNICO (7) E ÁCIDO FÓRMICO (8) A PARTIR DA β -D-GLICOSE (1)	104
FIGURA 31 - REATOR DE AÇO INOX 316L USADO NOS EXPERIMENTOS DE HIDRÓLISE ÁCIDA DA POLPA CELULÓSICA DE FIBRA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR. D = DIÂMETRO INTERNO, LP = LARGURA DA PAREDE, P = PROFUNDIDADE	117
FIGURA 32 - ESTRUTURA MOLECULAR DO PULLULAN	124
FIGURA 33 - HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA A 215°C EM H ₂ SO ₄ 0,07% VARIANDO A RAZÃO SÓLIDO-LÍQUIDO. (A) GRÁFICO DAS PERDAS DE MASSA VERSUS OS TEMPOS REACIONAIS E (B) GRÁFICO DAS CONCENTRAÇÕES DE GLICOSE EM CADA UM DESSES TEMPOS.....	130
FIGURA 34 - HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA EM H ₂ SO ₄ 0,07% EM VÁRIAS TEMPERATURAS E RAZÃO SÓLIDO-LÍQUIDO 1:20. (A) GRÁFICO DAS PERDAS DE MASSA VERSUS OS TEMPOS REACIONAIS E (B) GRÁFICO DAS CONCENTRAÇÕES DE GLICOSE DETERMINADAS PARA CADA UM DESSES TEMPOS.	134
FIGURA 35 - TEMPOS DE MEIA VIDA CALCULADOS ATRAVÉS DO MODELO DE SAEMAN PARA AS REAÇÕES DE HIDRÓLISE DE CELULOSE E DEGRADAÇÃO DE GLICOSE COMO UMA FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA H ₂ SO ₄ 0,07%.....	138
FIGURA 36 - HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA EM H ₂ SO ₄ 0,14% A 190, 200, 210 E 220°C E RAZÃO SÓLIDO-LÍQUIDO 1:20. (A) GRÁFICO DAS PERDAS DE MASSA VERSUS OS TEMPOS REACIONAIS E (B) GRÁFICO DAS CONCENTRAÇÕES DE GLICOSE EM CADA UM DESSES TEMPOS.....	139
FIGURA 37 - TEMPOS DE MEIA VIDA CALCULADOS ATRAVÉS DO MODELO DE SAEMAN PARA AS REAÇÕES DE HIDRÓLISE DA CELULOSE E DEGRADAÇÃO DE GLICOSE COMO UMA FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA H ₂ SO ₄ 0,14%.....	143
FIGURA 38 - HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA EM H ₂ SO ₄ 0,28% A 190, 200, 210 E 220°C E RAZÃO SÓLIDO-LÍQUIDO 1:20. (A) GRÁFICO DAS PERDAS DE MASSA VERSUS OS TEMPOS REACIONAIS E (B) GRÁFICO DAS CONCENTRAÇÕES DE GLICOSE EM CADA UM DESSES TEMPOS.....	144
FIGURA 39 - TEMPOS DE MEIA VIDA CALCULADOS ATRAVÉS DO MODELO DE SAEMAN PARA AS REAÇÕES DE HIDRÓLISE DE CELULOSE E DEGRADAÇÃO DE GLICOSE COMO UMA FUNÇÃO DA TEMPERATURA EM (A) H ₂ SO ₄ 0,28% E (B) H ₂ SO ₄ 0,07%, 0,14% E 0,28%	149
FIGURA 40 - RELAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE REAÇÃO DE ORDEM UM OBSERVADA, $K_{1, OBS}$ COM A TEMPERATURA PARA A HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA, (A) RELAÇÃO DE ARRHENIUS E (B) RELAÇÃO DE EYRING.....	150
FIGURA 41 - RELAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE REAÇÃO DE ORDEM UM CALCULADA, $K_{1, CALC}$ COM A TEMPERATURA PARA A HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA, (A) RELAÇÃO DE ARRHENIUS E (B) RELAÇÃO DE EYRING.....	150
FIGURA 42 - RELAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE ORDEM UM OBSERVADA, $K_{1, OBS}$ COM A CONCENTRAÇÃO DE H ₂ SO ₄ (%) PARA A HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA, (A) RELAÇÃO DO LOGARITMO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE COM O LOGARITMO DA CONCENTRAÇÃO DE H ₂ SO ₄ , (B) RELAÇÃO DO LOGARITMO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE COMO UMA FUNÇÃO DO PH DA REAÇÃO.....	160

FIGURA 43 - RELAÇÃO DA CONSTATANTE DE VELOCIDADE DE ORDEM UM CALCULADA, $K_{1,CALC}$ COM A CONCENTRAÇÃO DE H_2SO_4 (%) PARA A HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA, (A) RELAÇÃO DOS LOGARITMOS DA CONSTATANTE DE VELOCIDADE COM O LOGARITMO DA CONCENTRAÇÃO DE H_2SO_4 , (B) RELAÇÃO DO LOGARITMO DA CONSTATANTE DE VELOCIDADE COMO UMA FUNÇÃO DO PH DA REAÇÃO.....	160
FIGURA 44 - DEPENDÊNCIA DO RENDIMENTO DE GLICOSE COMO UMA FUNÇÃO DO TEMPO DE HIDRÓLISE PARA A POLPA CELULÓSICA EM (A) H_2SO_4 0,07% EM UM INTERVALO DE TEMPERATURA DE 180°C A 230°C E (B) H_2SO_4 0,14% EM UM INTERVALO DE TEMPERATURA DE 190°C A 220°C.....	162
FIGURA 45 - DEPENDÊNCIA DO RENDIMENTO DE GLICOSE COMO UMA FUNÇÃO DO TEMPO DE HIDRÓLISE PARA A POLPA CELULÓSICA EM (A) H_2SO_4 0,28% EM UM INTERVALO DE TEMPERATURA DE 180°C A 230°C E (B) H_2SO_4 0,07%, 0,14% E 0,28% EM UM INTERVALO DE TEMPERATURA DE 180°C A 230°C	163
FIGURA 46 - VARIAÇÃO DO GRAU DE POLIMERIZAÇÃO DA POLPA COM O TEMPO DE HIDRÓLISE EM H_2SO_4 0,07% A 190, 200, 210, 215, 225 E 230°C (A) GRAU DE POLIMERIZAÇÃO NUMÉRICO MÉDIO (DP_N) E (B) GRAU DE POLIMERIZAÇÃO PONDERAL MÉDIO (DP_w)	164
FIGURA 47 - GRAU DE POLIMERIZAÇÃO NUMÉRICO MÉDIO (A) E PONDERAL MÉDIO (B) COMO UMA FUNÇÃO DA CELULOSE RESIDUAL PARA A HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA EM H_2SO_4 0,07%	167
FIGURA 48 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA HIDRÓLISE DE CELULOSE EM CONDIÇÕES BRANDAS E DRÁSTICAS.....	169
FIGURA 49 - VARIAÇÃO DA POLIDISPERSIVIDADE DA POLPA COM O TEMPO DE HIDRÓLISE EM H_2SO_4 0,07% A 190, 200, 210, 215, 225 E 230°C	170
FIGURA 50 - RELAÇÃO ENTRE O ÍNDICE DE CRISTALINIDADE (I_c) E O TEMPO DE HIDRÓLISE (A) E A QUANTIDADE DE CELULOSE RESIDUAL (B) PARA A HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA EM H_2SO_4 0,07% A 190, 200, 210, 215, 225 E 230°C	172
FIGURA 51 - RELAÇÃO ENTRE O ÍNDICE DE CRISTALINIDADE (I_c) E OS GRAUS DE POLIMERIZAÇÃO (A) NUMÉRICO MÉDIO E (B) PONDERAL MÉDIO PARA A HIDRÓLISE ÁCIDA DA POLPA CELULÓSICA EM H_2SO_4 0,07%	174
FIGURA 52 - IMAGENS DE MEV DE AMOSTRAS DE POLPA CELULÓSICA HIDROLISADAS EM H_2SO_4 0,07% A 190°C POR (A) 0 MIN. (B) 20 MIN. (C) 40 MIN. E (D) 80 MIN.	176
FIGURA 53 - IMAGENS DE MEV DE AMOSTRAS DE POLPA CELULÓSICA HIDROLISADAS EM H_2SO_4 0,07% A 200°C POR (A) 0 MIN. (B) 7,5 MIN. (C) 30 MIN. E (D) 40 MIN.	176
FIGURA 54 - IMAGENS DE MEV DE AMOSTRAS DE POLPA CELULÓSICA HIDROLISADAS EM H_2SO_4 0,07% A 210°C POR (A) 0 MIN. (B) 5 MIN. (C) 20 MIN. E (D) 40 MIN.	178
FIGURA 55 - IMAGENS DE MEV DE AMOSTRAS DE POLPA CELULÓSICA HIDROLISADAS EM H_2SO_4 0,07% A 225°C POR (A) 0 MIN. (B) 4 MIN. (C) 8 MIN. E (D) 12 MIN.	179
FIGURA 56 - IMAGENS DE MEV DE (A) AVICEL E DE POLPAS CELULÓSICAS HIDROLISADAS EM H_2SO_4 0,07% (B) 200°C, 40 MIN. (C) 210°C, 40 MIN. E (D) 225°C, 12 MIN.	180
FIGURA 57 - HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA EM HCL 0,05% EM VÁRIAS TEMPERATURAS EMPREGANDO RAZÃO SÓLIDO-LÍQUIDO 1:20, (A) GRÁFICO DA PORCENTAGEM DE CELULOSE RESIDUAL COMO UMA FUNÇÃO DO TEMPO REACIONAL E (B) GRÁFICO DAS CONCENTRAÇÕES DE GLICOSE NO MEIO REACIONAL DETERMINADAS POR CLAE COMO UMA FUNÇÃO DO TEMPO	184
FIGURA 58 - TEMPOS DE MEIA VIDA CALCULADOS A PARTIR DO MODELO DE SAEMAN PARA A HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA E DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE EM HCL 0,05% COMO UMA FUNÇÃO DA TEMPERATURA	188
FIGURA 59 - HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA EM HCL 0,1% EM UMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 190°C A 220°C EMPREGANDO RAZÃO SÓLIDO-LÍQUIDO 1:20, (A) GRÁFICO DA PORCENTAGEM DE CELULOSE RESIDUAL CONTRA O TEMPO DE REAÇÃO E (B) GRÁFICO DAS CONCENTRAÇÕES DE GLICOSE OBTIDAS COMO UMA FUNÇÃO DO TEMPO	189
FIGURA 60 - TEMPOS DE MEIA VIDA CALCULADOS A PARTIR DO MODELO DE SAEMAN PARA A HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA E DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE EM HCL 0,1% COMO UMA FUNÇÃO DA TEMPERATURA	193

FIGURA 61 - HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA EM HCL 0,2% A 190, 200, 205 E 210°C E RAZÃO SÓLIDO-LÍQUIDO 1:20, (A) GRÁFICO DA PORCENTAGEM DE CELULOSE RESIDUAL COMO UMA FUNÇÃO DO TEMPO E (B) GRÁFICO DOS PERFIS DE CONCENTRAÇÕES DE GLICOSE CONTRA OS TEMPOS DE REAÇÃO	194
FIGURA 62 - TEMPOS DE MEIA VIDA OBTIDOS A PARTIR DO MODELO DE SAEMAN PARA A HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA E DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE COMO UMA FUNÇÃO DA TEMPERATURA EM (A) HCL 0,2% E (B) HCL 0,05%, 0,10% E 0,20%.....	197
FIGURA 63 - RELAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE REAÇÃO DE ORDEM UM OBSERVADA, $K_{1, OBS}$ COM A TEMPERATURA PARA A HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA, (A) RELAÇÃO DE ARRHENIUS E (B) RELAÇÃO DE EYRING.....	199
FIGURA 64 - RELAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE REAÇÃO DE ORDEM UM CALCULADA, $K_{1, CALC}$ COM A TEMPERATURA PARA A HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA, (A) RELAÇÃO DE ARRHENIUS E (B) RELAÇÃO DE EYRING.....	199
FIGURA 65 - RELAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE ORDEM UM OBSERVADA, $K_{1, OBS}$ COM A CONCENTRAÇÃO DE HCL PARA A HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA, (A) RELAÇÃO DO LOGARITMO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE COM O LOGARITMO DA CONCENTRAÇÃO DE HCL, (B) RELAÇÃO DO LOGARITMO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE COMO UMA FUNÇÃO DO PH DA REAÇÃO.....	203
FIGURA 66 - RELAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE ORDEM UM CALCULADA, $K_{1, CALC}$ COM A CONCENTRAÇÃO DE HCL PARA A HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA, (A) RELAÇÃO DO LOGARITMO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE COM O LOGARITMO DA CONCENTRAÇÃO DE HCL, (B) RELAÇÃO DO LOGARITMO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE COMO UMA FUNÇÃO DO PH DA REAÇÃO.....	204
FIGURA 67 - DEPENDÊNCIA DO RENDIMENTO DE GLICOSE COMO UMA FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO PARA A HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA EM (A) HCL 0,05% EM UMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 190°C A 230°C E (B) HCL 0,10% EM UMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 190°C A 215°C	206
FIGURA 68 - DEPENDÊNCIA DO RENDIMENTO DE GLICOSE COMO UMA FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO PARA A HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA EM (A) HCL 0,20% EM UMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 190°C A 210°C E (B) HCL 0,05%, 0,10% E 0,20% EM UMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 190°C A 230°C.....	206
FIGURA 69 - VARIAÇÃO DO GRAU DE POLIMERIZAÇÃO DA POLPA COM O TEMPO DE HIDRÓLISE EM HCL 0,05% A 190, 200, 210, 220 E 230°C (A) GRAU DE POLIMERIZAÇÃO NUMÉRICO MÉDIO (DP_N) E (B) GRAU DE POLIMERIZAÇÃO PONDERAL MÉDIO (DP_w).....	209
FIGURA 70 - VARIAÇÃO DA POLIDISPERSIVIDADE DA POLPA COM O TEMPO DE HIDRÓLISE EM HCL 0,05% A 190, 200, 210, 220 E 230°C.....	210
FIGURA 71 - VARIAÇÃO DO GRAU DE POLIMERIZAÇÃO DA POLPA COM O TEMPO DE HIDRÓLISE EM H_2SO_4 0,07% E HCL 0,05% EM VÁRIAS TEMPERATURAS (A) GRAU DE POLIMERIZAÇÃO NUMÉRICO MÉDIO (DP_N) E (B) GRAU DE POLIMERIZAÇÃO PONDERAL MÉDIO (DP_w)	211
FIGURA 72 - RELAÇÃO ENTRE O ÍNDICE DE CRISTALINIDADE (I_c) E O TEMPO DE HIDRÓLISE (A) E A QUANTIDADE DE CELULOSE RESIDUAL (B) PARA A HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA EM HCL 0,05% A 190, 200, 210, 220 E 230°C.....	213
FIGURA 73 - RELAÇÃO ENTRE O ÍNDICE DE CRISTALINIDADE (I_c) E OS GRAUS DE POLIMERIZAÇÃO (A) NUMÉRICO MÉDIO E (B) PONDERAL MÉDIO PARA A HIDRÓLISE ÁCIDA DA POLPA CELULÓSICA EM HCL 0,05%.....	215
FIGURA 74 - IMAGENS DE MEV DE AMOSTRAS DE POLPA CELULÓSICA HIDROLISADAS EM HCL 0,05% A 190°C POR (A) 0 MIN. (B) 15 MIN. (C) 25 MIN. E (D) 35 MIN.	216
FIGURA 75 - IMAGENS DE MEV DE AMOSTRAS DE POLPA CELULÓSICA HIDROLISADAS EM HCL 0,05% A 200°C POR (A) 0 MIN. (B) 5 MIN. (C) 10 MIN. E (D) 20 MIN.....	217
FIGURA 76 - IMAGENS DE MEV DE AMOSTRAS DE POLPA CELULÓSICA HIDROLISADAS EM HCL 0,05% A 210°C POR (A) 0 MIN. (B) 7,5 MIN. (C) 12,5 MIN. E (D) 20 MIN.	219
FIGURA 77 - IMAGENS DE MEV DE AMOSTRAS DE POLPA CELULÓSICA HIDROLISADAS EM HCL 0,05% A 230°C POR (A) 0 MIN. (B) 0,5 MIN. (C) 1,5 MIN. E (D) 2,5 MIN.	220
FIGURA 78 - IMAGENS DE MEV DE (A) AVICEL E DE POLPAS CELULÓSICAS HIDROLISADAS EM HCL 0,05% (B) 200°C, 20 MIN. (C) 210°C, 20 MIN. E (D) 230°C, 2,5 MIN.	221
FIGURA 79 - PERFIS E LINHAS DE TENDÊNCIA PARA A DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE EM H_2SO_4 0,07%, 0,14% E 0,28% A 200, 210 E 220°C	224

FIGURA 80 - RELAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE ORDEM UM, k_2 , COM A TEMPERATURA NA DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE EM H_2SO_4 0,07%, 0,14% E 0,28% (A) A PARTIR DAS CONSTANTES OBSERVADAS E (B) A PARTIR DAS CONSTANTES PREDITAS ATRAVÉS MODELO DE SAEMAN.....	228
FIGURA 81 - RELAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE ORDEM UM COM A TEMPERATURA PARA A DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE EM H_2SO_4 0,07%, 0,14% E 0,28% (A) A PARTIR DAS CONSTANTES OBSERVADAS E (B) A PARTIR DAS CONSTANTES PREDITAS PELO MODELO DE SAEMAN	230
FIGURA 82 - RELAÇÃO DO LOGARITMO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE ORDEM UM, $k_{2,obs}$ E $k_{2,calc}$, COM O LOGARITMO DA CONCENTRAÇÃO DE H_2SO_4 PARA A DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE (A) A PARTIR DAS CONSTANTES OBSERVADAS (B) A PARTIR DAS CONSTANTES CALCULADAS A PARTIR DO MODELO CINÉTICO DE SAEMAN.....	235
FIGURA 83 - RELAÇÃO DO LOGARITMO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE ORDEM UM, $k_{2,obs}$ E $k_{2,calc}$, COM O PH DA REAÇÃO PARA DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE EM H_2SO_4 (A) A PARTIR DAS CONSTANTES OBSERVADAS (B) A PARTIR DAS CONSTANTES CALCULADAS A PARTIR DO MODELO CINÉTICO DE SAEMAN	236
FIGURA 84 - MECANISMO DE FORMAÇÃO DO HIDROXIMETIL-2-FURFURALDEÍDO (8) A PARTIR DA D-FRUTOSE (1) PROPOSTO POR ANTAL E MOK (1990).....	238
FIGURA 85 - CURVAS DE RENDIMENTO DE GLICOSE OBTIDAS A PARTIR DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE DE REAÇÃO OBSERVADAS E CALCULADAS COMO UMA FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO A 200, 210 E 220°C EM (A) H_2SO_4 0,07% E (B) H_2SO_4 0,14%	239
FIGURA 86 - CURVAS DE RENDIMENTOS DE GLICOSE OBTIDAS A PARTIR DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE DE REAÇÃO OBSERVADAS E CALCULADAS COMO UMA FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO A 200, 210, 220°C EM H_2SO_4 0,28%	240
FIGURA 87 - PERFIS DE DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE EM HCL 0,05%, 0,10% E 0,20% A 200, 210 E 220°C	242
FIGURA 88 - RELAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE ORDEM UM, k_2 , COM A TEMPERATURA PARA A DEGRADAÇÃO DE GLICOSE EM HCL 0,05%, 0,10% E 0,20% (A) A PARTIR DAS CONSTANTES OBSERVADAS E (B) A PARTIR DAS CONSTANTES CALCULADAS ATRAVÉS DO MODELO DE SAEMAN	245
FIGURA 89 - GRÁFICO DE EYRING PARA A DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE EM HCL 0,05%, 0,10% E 0,20% (A) A PARTIR DAS CONSTANTES OBSERVADAS E (B) A PARTIR DAS CONSTANTES CALCULADAS PELO MODELO DE SAEMAN	247
FIGURA 90 - RELAÇÃO DO $\log k_2$ COM O $\log C_{HCL}$ PARA A DEGRADAÇÃO DE GLICOSE EM UMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 190°C A 220°C (A) A PARTIR DAS CONSTANTES OBSERVADAS E (B) A PARTIR DAS CONSTANTES CALCULADAS ATRAVÉS DO MODELO CINÉTICO DE SAEMAN	250
FIGURA 91 - RELAÇÃO DO $\log k_2$ COM O PH DA REAÇÃO PARA A DEGRADAÇÃO DE GLICOSE EM HCL EM UMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 190°C A 220°C (A) A PARTIR DAS CONSTANTES OBSERVADAS E (B) A PARTIR DAS CONSTANTES CALCULADAS ATRAVÉS DO MODELO CINÉTICO DE SAEMAN.....	251
FIGURA 92 - CURVAS DE RENDIMENTO DE GLICOSE A PARTIR DAS CONSTANTES OBSERVADAS E CALCULADAS ATRAVÉS DO MODELO DE SAEMAN COMO UMA FUNÇÃO DO TEMPO REACIONAL A 200, 210 E 220°C EM (A) HCL 0,05% E (B) HCL 0,10%	255
FIGURA 93 - CURVAS DE RENDIMENTO DE GLICOSE A PARTIR DAS CONSTANTES OBSERVADAS E CALCULADAS PELO MODELO DE SAEMAN COMO UMA FUNÇÃO DO TEMPO REACIONAL A 200, 210 E 220°C EM HCL 0,20%	256
FIGURA 94 - CURVAS DE RENDIMENTO DE GLICOSE A PARTIR DAS CONSTANTES OBSERVADAS COMO UMA FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO PARA OS CATALISADORES H_2SO_4 (LINHA CONTÍNUA) E HCL (LINHA TRACEJADA) (A) H_2SO_4 0,07% E HCL 0,05% A 200, 210 E 220°C E (B) H_2SO_4 0,14% E HCL 0,10% A 200, 210°C	257
FIGURA 95 - CURVAS DE RENDIMENTO DE GLICOSE A PARTIR DAS CONSTANTES OBSERVADAS COMO UMA FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO PARA OS CATALISADORES H_2SO_4 (LINHA CONTÍNUA) E HCL (LINHA TRACEJADA) (A) H_2SO_4 0,28% E HCL 0,20% A 200, 210°C E (B) H_2SO_4 0,07%, 0,14% E 0,28% E HCL 0,05%, 0,10% E 0,20% A 200, 210 E 220°C	257

FIGURA 96 - CROMATOGRAMA MOSTRANDO OS PERFIS DE ELUIÇÃO DOS PADRÕES CELOBIOSE, GLICOSE, XILOSE, ARABINOSE, ÁCIDO FÓRMICO E ÁCIDO ACÉTICO EM VÁRIAS CONCENTRAÇÕES	285
FIGURA 97 - CROMATOGRAMAS DAS SOLUÇÕES COLETADAS APÓS A HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA DE FIBRA DE BAGAÇO DE CANA EM (A) H_2SO_4 0,07% A 210°C E (B) H_2SO_4 0,07% A 230°C	286
FIGURA 98 - CROMATOGRAMAS DAS SOLUÇÕES COLETADAS APÓS A HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA DE FIBRA DE BAGAÇO DE CANA EM (A) HCL 0,05% A 210°C E (B) HCL 0,05% A 230°C	287
FIGURA 99 - CROMATOGRAMAS DAS SOLUÇÕES DE GLICOSE COLETADAS APÓS OS EXPERIMENTOS DE DEGRADAÇÃO EM (A) H_2SO_4 0,07% A 210°C E (B) HCL 0,05% A 210°C	287
FIGURA 100 - CROMATOGRAMA MOSTRANDO OS PERFIS DE ELUIÇÃO DOS PADRÕES DE PULLULAN, CELOBIOSE, GLICOSE E XILOSE EM VÁRIAS CONCENTRAÇÕES.....	288
FIGURA 101 - CROMATOGRAMAS MOSTRANDO OS PERFIS DE ELUIÇÃO DA POLPA CELULÓSICA DE FIBRA DE BAGAÇO ANTES DA HIDRÓLISE E DOS RESÍDUOS APÓS A HIDRÓLISE EM (A) H_2SO_4 0,07% A 210°C E (B) H_2SO_4 0,07% A 230°C EM DIFERENTES INTERVALOS DE TEMPO	289
FIGURA 102 - CROMATOGRAMAS MOSTRANDO OS PERFIS DE ELUIÇÃO DA POLPA CELULÓSICA DE FIBRA DE BAGAÇO ANTES DA HIDRÓLISE E DOS RESÍDUOS APÓS A HIDRÓLISE EM (A) HCL 0,05% A 210°C E (B) HCL 0,05% A 230°C EM DIFERENTES INTERVALOS DE TEMPO	289
FIGURA 103 - DIFRATOGRAFAS DA POLPA CELULÓSICA ANTES DA HIDRÓLISE E DOS RESÍDUOS APÓS A HIDRÓLISE EM (A) H_2SO_4 0,07% A 210°C E (B) H_2SO_4 0,07% A 230°C	290
FIGURA 104 - DIFRATOGRAFAS DA POLPA CELULÓSICA ANTES DA HIDRÓLISE E DOS RESÍDUOS APÓS A HIDRÓLISE EM (A) HCL 0,05% A 210°C E (B) HCL 0,05% A 230°C	290
FIGURA 105 - IMAGENS DE MEV DE DUAS FIBRAS DE CELULOSE MICROCRISTALINA (AVICEL PH-101).....	291

Lista de Tabelas

TABELA 1 - BALANÇO RESUMIDO DAS EMISSÕES DE GÁS CARBÔNICO NA AGROINDÚSTRIA DO BIOETANOL DE CANA-DE-AÇÚCAR NO CENTRO-SUL BRASILEIRO (KG/MIL LITROS DE BIOETANOL)	3
TABELA 2 - ESTIMATIVA DA ENERGIA CONTIDA EM 1 HECTARE DE CANAVIAL BASEADA EM UMA PRODUTIVIDADE AGRÍCOLA DE 60 T/HA.....	5
TABELA 3 - PROPRIEDADES QUÍMICAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	19
TABELA 4 - GRAU DE POLIMERIZAÇÃO (DP) DE VÁRIOS MATERIAIS CELULÓSICOS	21
TABELA 5 - CRISTALINIDADE ($\bar{x}_c$) DE ALGUNS MATERIAIS CELULÓSICOS (FINK E WALENTA, 1994)	26
TABELA 6 - DIMENSÕES DA CELA UNITÁRIA DE VÁRIOS ALOMORFOS DE CELULOSE.....	28
TABELA 7 - AS PRINCIPAIS HEMICELULOSES EM FOLHOSAS E CONÍFERAS	33
TABELA 8 - CONTEÚDO DE AÇÚCARES NEUTROS (MASSA SECA RELATIVA, M/M) E ÁCIDOS URÔNICOS (MASSA SECA RELATIVA, M/M) ISOLADOS EM FRAÇÕES HEMICELULÓSICAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (SUN ET AL., 2004)	34
TABELA 9 - MASSA MOLAR PONDERAL MÉDIA (M_w), MASSA MOLAR NUMÉRICA MÉDIA (M_n) E POLIDISPERSIVIDADE (M_w/M_n) DAS FRAÇÕES HEMICELULÓSICAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	34
TABELA 10 - MODOS DE ACOPLAMENTO DOS RADICAIS FENÓXILA DOS ALCÓIS P-HIDROXICINAMÍLICOS	37
TABELA 11 - MASSA MOLAR PONDERAL E NUMÉRICA MÉDIA DE DEZENOVE FRAÇÕES DE LIGNINA ACETOSSOLVÉ OBTIDAS POR GPC PREPARATIVA.....	41
TABELA 12 - VALORES DE pK_a PARA VÁRIOS ÁCIDOS	53
TABELA 13 - ENERGIAS DE ATIVAÇÃO APARENTES PARA A HIDRÓLISE HETEROGÊNEA CALCULADAS A PARTIR DOS DADOS DE PERDA DE MASSA.....	58
TABELA 14 - DADOS DE AMOSTRAS DE CELULOSE HIDROLISADAS EM H_2SO_4 A 160°C, 170°C E 180°C.....	58
TABELA 15 - ALGUMAS ENERGIAS DE ATIVAÇÃO RELATADAS NA LITERATURA PARA A HIDRÓLISE DE CELULOSE E MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.....	59
TABELA 16 - PARÂMETROS CINÉTICOS PARA ALGUMAS REAÇÕES DE DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE EM MEIO ÁCIDO	105
TABELA 17 - HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA EM H_2SO_4 0,07% A 215°C EMPREGANDO VÁRIAS RAZÕES SÓLIDO-LÍQUIDO.....	131
TABELA 18 - DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE EM H_2SO_4 0,07% A 215°C EMPREGANDO VÁRIAS RAZÕES SÓLIDO-LÍQUIDO DETERMINADA ATRAVÉS DO MODELO DE SAEMAN (SAEMAN, 1945).....	131
TABELA 19 - HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA EM H_2SO_4 0,07% EM VÁRIAS TEMPERATURAS EMPREGANDO RAZÃO SÓLIDO-LÍQUIDO 1:20	134
TABELA 20 - DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE EM H_2SO_4 0,07% E RAZÃO SÓLIDO-LÍQUIDO 1:20 CALCULADA ATRAVÉS DO MODELO DE SAEMAN (1945) PARA VÁRIAS TEMPERATURAS	134
TABELA 21 - RENDIMENTOS MÁXIMOS DE GLICOSE OBSERVADOS E CALCULADOS USANDO O MODELO DE SAEMAN (SAEMAN, 1945)	137
TABELA 22 - HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA EM H_2SO_4 0,14% A 190, 200, 210 E 220°C EMPREGANDO RAZÃO SÓLIDO-LÍQUIDO 1:20	140
TABELA 23 - DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE EM H_2SO_4 0,14% E RAZÃO SÓLIDO-LÍQUIDO 1:20 A 190, 200, 210 E 220°C CALCULADA ATRAVÉS DO MODELO DE SAEMAN (SAEMAN, 1945).....	140
TABELA 24 - RENDIMENTOS MÁXIMOS DE GLICOSE OBSERVADOS E CALCULADOS USANDO O MODELO DE SAEMAN (SAEMAN, 1945)	142
TABELA 25 - HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA EM H_2SO_4 0,28% A 190, 200, 210 E 220°C EMPREGANDO RAZÃO SÓLIDO-LÍQUIDO 1:20	145
TABELA 26 - DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE EM H_2SO_4 0,28% E RAZÃO SÓLIDO-LÍQUIDO 1:20 A 190, 200, 210 E 220°C CALCULADA ATRAVÉS DO MODELO DE SAEMAN (SAEMAN, 1945).....	145
TABELA 27 - RENDIMENTOS MÁXIMOS DE GLICOSE OBSERVADOS E CALCULADOS USANDO O MODELO DE SAEMAN (SAEMAN, 1945)	148

TABELA 28 - ENERGIA DE ATIVAÇÃO E FATOR PRÉ-EXPONENCIAL PARA HIDRÓLISE HETEROGÊNEA DA POLPA CELULÓSICA EM H ₂ SO ₄ CALCULADOS ATRAVÉS DOS DADOS DE PERDA DE MASSA.....	151
TABELA 29 - ENERGIA DE ATIVAÇÃO E FATOR PRÉ-EXPONENCIAL PARA HIDRÓLISE HETEROGÊNEA DA POLPA CELULÓSICA EM H ₂ SO ₄ CALCULADOS ATRAVÉS DO MODELO DE SAEMAN (1945).....	151
TABELA 30 - ENTALPIA, ENTROPIA E ENERGIA LIVRE DE ATIVAÇÃO A PARTIR DAS CONSTANTES OBSERVADAS PARA HIDRÓLISE HETEROGÊNEA DA POLPA CELULÓSICA EM H ₂ SO ₄	153
TABELA 31 - ENTALPIA, ENTROPIA E ENERGIA LIVRE DE ATIVAÇÃO A PARTIR DAS CONSTANTES CALCULADAS PARA HIDRÓLISE HETEROGÊNEA DA POLPA CELULÓSICA EM H ₂ SO ₄	153
TABELA 32 - ENERGIAS DE ATIVAÇÃO E ENTROPIAS DE ATIVAÇÃO PARA A HIDRÓLISE DE DISSACARÍDEOS EM H ₂ SO ₄ 0,5 MOL/L A 60, 70 E 80°C (TIMELL, 1964).....	157
TABELA 33 - ENERGIAS DE ATIVAÇÃO, ENERGIAS LIVRE E ENTROPIAS DE ATIVAÇÃO CALCULADAS POR NELSON (1960) PARA ALGUNS DADOS DA LITERATURA PARA A HIDRÓLISE DE MATERIAIS CELULÓSICOS	158
TABELA 34 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE H ₂ SO ₄ OBTIDO ATRAVÉS DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE DE REAÇÃO OBSERVADAS E CALCULADAS PARA A HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA EM H ₂ SO ₄	161
TABELA 35 - CARACTERIZAÇÃO DA POLPA CELULÓSICA HIDROLISADA EM H ₂ SO ₄ 0,07% A 190, 200, 210, 215, 225 E 230°C POR GPC.....	166
TABELA 36 - ÍNDICE DE CRISTALINIDADE (I _c) CALCULADO PARA A HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA EM H ₂ SO ₄ 0,07% A 190, 200, 210, 215, 225 E 230°C	173
TABELA 37 - HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA EM HCL 0,05% EM VÁRIAS TEMPERATURAS EMPREGANDO RAZÃO SÓLIDO-LÍQUIDO 1:20.....	185
TABELA 38 - DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE EM HCL 0,05% E RAZÃO SÓLIDO-LÍQUIDO 1:20 EM VÁRIAS TEMPERATURAS PREDITA ATRAVÉS DO MODELO DE SAEMAN	185
TABELA 39 - RENDIMENTOS MÁXIMOS DE GLICOSE OBSERVADOS E CALCULADOS USANDO O MODELO DE SAEMAN	187
TABELA 40 - HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA EM HCL 0,1% EM UMA FAIXA DE TEMPERATURAS DE 190°C A 220°C EMPREGANDO RAZÃO SÓLIDO-LÍQUIDO 1:20	189
TABELA 41 - DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE EM HCL 0,1% E RAZÃO SÓLIDO-LÍQUIDO 1:20 EM UMA FAIXA DE TEMPERATURAS DE 190°C A 220°C PREDITA ATRAVÉS DO MODELO DE SAEMAN	190
TABELA 42 - RENDIMENTOS MÁXIMOS DE GLICOSE OBSERVADOS E CALCULADOS A PARTIR DO MODELO CINÉTICO DE SAEMAN PARA HCL 0,1%, RAZÃO SÓLIDO-LÍQUIDO 1:20 E UMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 190°C A 215°C	192
TABELA 43 - HIDRÓLISE DA POPA CELULÓSICA EM HCL 0,2% A 190, 200, 205 E 210°C EMPREGANDO RAZÃO SÓLIDO-LÍQUIDO 1:20	195
TABELA 44 - DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE EM HCL 0,2% E RAZÃO SÓLIDO-LÍQUIDO 1:20 A 190, 200, 205 E 210°C PREDITA ATRAVÉS DO MODELO CINÉTICO DE SAEMAN	195
TABELA 45 - RENDIMENTOS MÁXIMOS DE GLICOSE OBSERVADOS E CALCULADOS A PARTIR DO MODELO CINÉTICO DE SAEMAN PARA HCL 0,2%, RAZÃO SÓLIDO-LÍQUIDO 1:20 E UMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 190°C A 210°C	196
TABELA 46 - ENERGIA DE ATIVAÇÃO E FATOR PRÉ-EXPONENCIAL A PARTIR DAS CONSTANTES OBSERVADAS PARA A HIDRÓLISE HETEROGÊNEA DA POLPA CELULÓSICA EM HCL.....	200
TABELA 47 - ENERGIA DE ATIVAÇÃO E FATOR PRÉ-EXPONENCIAL A PARTIR DAS CONSTANTES CALCULADAS PARA HIDRÓLISE HETEROGÊNEA DA POLPA CELULÓSICA EM HCL.....	200
TABELA 48 - ENTALPIA, ENTROPIA E ENERGIA LIVRE DE ATIVAÇÃO A PARTIR DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE OBSERVADAS PARA A HIDRÓLISE HETEROGÊNEA DA POLPA CELULÓSICA EM HCL.....	200
TABELA 49 - ENTALPIA, ENTROPIA E ENERGIA LIVRE DE ATIVAÇÃO A PARTIR DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE CALCULADAS PARA A HIDRÓLISE HETEROGÊNEA DA POLPA CELULÓSICA EM HCL.....	201
TABELA 50 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE HCL DETERMINADO A PARTIR DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE OBSERVADAS E CALCULADAS PARA A HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA EM HCL	203
TABELA 51 - CARACTERIZAÇÃO DA POLPA CELULÓSICA HIDROLISADA EM HCL 0,05% A 190, 200, 210, 220 E 230°C POR GPC	209

TABELA 52 - ÍNDICE DE CRISTALINIDADE (I_c) CALCULADO PARA A HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA EM HCL 0,05% A 190, 200, 210, 220 E 230°C	214
TABELA 53 - DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE OBSERVADA E PREDITA PELO MODELO DE SAEMAN (1945) A 200, 210 E 220°C EM H ₂ SO ₄ 0,07%, 0,14% E 0,28%	225
TABELA 54 - TEMPOS DE MEIA VIDA E RAZÃO K_2/K_1 PARA A DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE OBSERVADA E PREDITA PELO MODELO DE SAEMAN (1945) A 200, 210 E 220°C EM H ₂ SO ₄ 0,07%, 0,14% E 0,28%	225
TABELA 55 - ENERGIA DE ATIVAÇÃO E FATOR PRÉ-EXPONENCIAL A PARTIR DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE OBSERVADAS PARA A DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE EM H ₂ SO ₄ 0,07%, 0,14% E 0,28% A 200, 210 E 220°C	228
TABELA 56 - ENERGIA DE ATIVAÇÃO E FATOR PRÉ-EXPONENCIAL A PARTIR DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE CALCULADAS ATRAVÉS PELO MODELO DE SAEMAN PARA A DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE EM H ₂ SO ₄ 0,07%, 0,14% E 0,28% A 200, 210 E 220°C	228
TABELA 57 - PARÂMETROS EXTRA-TERMODINÂMICOS DETERMINADOS A PARTIR DAS CONSTANTES OBSERVADAS PARA A DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE EM H ₂ SO ₄ 0,07%, 0,14% E 0,28% A 200, 210 E 220°C	230
TABELA 58 - PARÂMETROS EXTRA-TERMODINÂMICOS DETERMINADOS A PARTIR DAS CONSTANTES CALCULADAS PARA A DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE EM H ₂ SO ₄ 0,07%, 0,14% E 0,28% A 200, 210 E 220°C	230
TABELA 59 - PARÂMETROS EXTRA-TERMODINÂMICOS PARA A DECOMPOSIÇÃO DE MONOSSACARÍDEOS E DISSACARÍDEOS EM H ₂ SO ₄	232
TABELA 60 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE H ₂ SO ₄ DETERMINADO A PARTIR DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE OBSERVADAS E CALCULADAS PARA A DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE A 200, 210 E 220°C ..	237
TABELA 61 - DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE OBSERVADA E CALCULADA ATRAVÉS DO MODELO DE SAEMAN (1945) A 200, 210 E 220°C EM HCL 0,05%, 0,10% E 0,20%	243
TABELA 62 - TEMPOS DE MEIA VIDA E RAZÃO K_2/K_1 PARA A DEGRADAÇÃO DE GLICOSE OBSERVADA E CALCULADA PELO MODELO DE SAEMAN (1945) A 200, 210 E 220°C EM HCL 0,05%, 0,10% E 0,20% ..	243
TABELA 63 - ENERGIA DE ATIVAÇÃO E FATOR PRÉ-EXPONENCIAL A PARTIR DAS CONSTANTES OBSERVADAS PARA A DEGRADAÇÃO DE GLICOSE EM HCL 0,05%, 0,10% E 0,20% A 200, 210 E 220°C	246
TABELA 64 - ENERGIA DE ATIVAÇÃO E FATOR PRÉ-EXPONENCIAL A PARTIR DAS CONSTANTES CALCULADAS ATRAVÉS DO MODELO DE SAEMAN PARA A DEGRADAÇÃO DE GLICOSE EM HCL 0,05%, 0,10% E 0,20% A 200, 210 E 220°C	246
TABELA 65 - PARÂMETROS EXTRA-TERMODINÂMICOS DETERMINADOS A PARTIR DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE OBSERVADAS PARA A DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE EM HCL 0,05%, 0,10% E 0,20% A 200, 210 E 220°C	248
TABELA 66 - PARÂMETROS EXTRA-TERMODINÂMICOS DETERMINADOS A PARTIR DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE CALCULADAS A PARTIR DO MODELO DE SAEMAN PARA A DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE EM HCL 0,05%, 0,10% E 0,20% A 200, 210 E 220°C	248
TABELA 67 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE HCL DETERMINADO A PARTIR DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE OBSERVADAS E CALCULADAS DE ACORDO COM O MODELO DE CINÉTICO DE SAEMAN PARA A DECOMPOSIÇÃO DE GLICOSE A 200, 210 E 220°C	251
TABELA 68 - RAZÕES ENTRE AS CONSTANTES DE VELOCIDADE DE ORDEM UM OBSERVADAS PARA A HIDRÓLISE DA POLPA CELULÓSICA E PARA DEGRADAÇÃO DE GLICOSE EM H ₂ SO ₄ E HCL A 200, 210 E 220°C	253
TABELA 69 - RENDIMENTOS DE GLICOSE, FRAÇÕES HIDROLISADAS, CONCENTRAÇÕES DE GLICOSE MÁXIMAS E TEMPOS REACIONAIS MÁXIMOS PARA A HIDRÓLISE DE CELULOSE EM SOLUÇÃO AQUOSA DE HCL	258
TABELA 70 - RENDIMENTOS DE GLICOSE, FRAÇÕES HIDROLISADAS, CONCENTRAÇÕES DE GLICOSE MÁXIMAS E TEMPOS REACIONAIS MÁXIMOS PARA A HIDRÓLISE DE CELULOSE EM SOLUÇÃO AQUOSA DE H ₂ SO ₄	258
TABELA 71 - CONCENTRAÇÃO DOS PADRÕES CROMATOGRÁFICOS UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO	286

Lista de Siglas

BSFT – reator de leito móvel de percolação (*Bed-Shrinking Flow-Through*);

CLAE – cromatográfica líquida de alta eficiência;

DRIFTS – infravermelho por refletância difusa com transformada de Fourier (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy);

DSC – calorimetria diferencial exploratória (Differential Scanning Calorimetry);

F-T – Fischer-Tropsch;

GPC – cromatografia de permeação em gel (Gel Permeation Chromatography);

HMF – Hidroximetil-2-furfuraldeído;

IFBR – biorrefinaria integrada de produtos florestais (Integrated Forest Biorefinery);

LCF – biorrefinaria lignocelulósica (lignocellulosic feedstock biorefinery);

LODP – grau de polimerização mínimo (Levelling-off Degree of Polymerization);

MEV – microscopia eletrônica de varredura;

NREL – Laboratório Nacional de Energia Renovável (National Renewable Energy Laboratory);

PFR – reator de percolação (*Flow-Through*);

TGA – análise termogravimétrica (Thermogravimetric Analysis)

Lista de Símbolos

$k_{1,obs}$ – constante de velocidade de reação de ordem um obtida através de regressão linear dos dados de perda de massa para a hidrólise de celulose;

$k_{2,obs}$ – constante de velocidade de reação de ordem um obtida através de regressão linear dos dados de glicose residual para a degradação de glicose;

$k_{1,calc}$ – constante de velocidade de reação de ordem um obtida através de regressão não linear dos dados de concentração de glicose determinados por CLAE;

$k_{2,calc}$ – constante de velocidade de reação de ordem um obtida através de regressão não linear dos dados de concentração de glicose determinados por CLAE;

k_2/k_1 – definido por Saeman como poder de geração de glicose;

$t_{1/2}$ - tempo de meia vida;

$E_{a,1}$ – energia de ativação de Arrhenius para a hidrólise de celulose;

$E_{a,2}$ – energia de ativação de Arrhenius para a degradação de glicose;

A - fator pré-exponencial de Arrhenius;

n – ordem de reação;

$\Delta H^\ddagger$ – entalpia de ativação;

$\Delta G^\ddagger$ – energia livre de Gibbs de ativação;

$\Delta S^\ddagger$ – entropia de ativação;

H_0 – função de acidez de Hammett;

M_n – massa molar numérica média;

M_w – massa molar ponderal média;

DP_n – grau de polimerização numérico médio;

DP_w – grau de polimerização ponderal médio;

DP_v – grau de polimerização viscosimétrico;

DP_w/DP_n – polidispersividade;

I_c – índice de cristalinidade;

m_{cel} – massa de polpa celulósica;

Sumário

CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Programa Nacional do Álcool.....	1
1.2. As questões ambientais: emissões de gases de impacto global.....	2
1.3. Etanol celulósico: realidade e perspectivas.....	5
1.4. Objetivos gerais.....	8
1.4.1. Objetivos específicos.....	8
CAPÍTULO 2	10
2. REVISÃO DA LITERATURA	10
2.1. Biomassa para energia.....	10
2.2. A cana-de-açúcar	13
2.2.1. Histologia da cana-de-açúcar	14
2.2.2. Bagaço de cana-de-açúcar	16
2.3. Celulose	19
2.3.1. Contexto.....	19
2.3.2. Estrutura e propriedades da celulose	19
2.3.2.1. Propriedades moleculares.....	20
2.3.2.2. A estrutura supramolecular	24
2.3.2.3. A estrutura morfológica	30
2.4. Hemiceluloses (Polioses)	32
2.5. Lignina.....	35
2.5.1. Síntese das unidades monoméricas	35
2.5.2. Formação das moléculas de lignina	36
2.5.3. Modelos estruturais de lignina.....	38
2.5.4. Heterogeneidade das ligninas	39
2.6. Biorrefinaria	41
2.6.1. Conceito e tecnologias	41
2.7. Hidrólise ácida de celulose	46
2.7.1. Histórico do desenvolvimento da pesquisa em hidrólise ácida diluída	49
2.7.2. Mecanismo de hidrólise de celulose	50
2.7.3. Fatores que influenciam a hidrólise ácida	52
2.7.4. Hidrólise heterogênea de celulose	54
2.7.4.1. Estudos cinéticos por análise de perda de massa	54
2.7.4.2. Conceito de distribuição de ordem lateral	59
2.7.4.3. Cinética de hidrólise ácida de celulose.....	62
2.7.4.4. Dependência dos parâmetros cinéticos com o mecanismo de catálise (catálise ácida geral e específica)	71
2.7.4.5. Dependência dos parâmetros cinéticos com a temperatura	75
2.7.4.5.1. Postulado de Svante Arrhenius	75
2.7.4.5.2. Postulado de Henry Eyring	77
2.7.4.6. Estudos cinéticos envolvendo medidas na mudança no grau de polimerização (GP)	80
2.7.4.7. Mecanismo de hidrólise de celulose cristalina proposto por Sharples	84
2.7.4.8. Modelamento cinético da degradação de celulose com autocatálise.....	92
2.7.5. Hidrólise empregando ácido extremamente diluído (ELA)	94
2.7.6. Reatores e processos na hidrólise ácida de lignocelulósicos.....	96
2.7.6.1. Reatores de batelada	96
2.7.6.2. Reatores alternativos	98
2.8. Reações de reversão e mecanismo de decomposição de glicose em meio ácido.....	101

CAPÍTULO 3 107

3. MATERIAIS E MÉTODOS	107
3.1. Materiais.....	107
3.1.1. Purificação de solventes e reagentes	108
3.1.1.1. <i>N,N</i> -Dimetilacetamida	108
3.1.1.2. Soluções para os experimentos de hidrólise ácida	108
3.2. Métodos.....	108
3.2.1. Preparação do bagaço de cana-de-açúcar	108
3.2.2. Desmedulamento do bagaço de cana-de-açúcar	109
3.2.3. Pré-hidrólise da fração fibra do bagaço de cana-de-açúcar	109
3.2.4. Polpação soda antraquinona	110
3.3. Caracterização da matéria-prima e da polpa celulósica.....	110
3.3.1. Determinação do teor de umidade	110
3.3.2. Determinação do teor de inorgânicos	111
3.3.3. Determinação do teor de lignina	112
3.3.3.1. Determinação do teor de lignina Klason (lignina insolúvel)	112
3.3.4. Determinação do teor de celulose e polioses por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)	113
3.3.5. Balanço de massa	116
3.3.6. Experimentos de hidrólise ácida	116
3.3.6.1. Ácido sulfúrico como catalisador da hidrólise	117
3.3.6.2. Ácido clorídrico como catalisador da hidrólise	118
3.3.6.3. Determinação da fração de polpa celulósica hidrolisada	119
3.3.7. Experimentos de degradação de glicose	120
3.3.8. Métodos de caracterização	121
3.3.8.1. Difração de raios-X.....	121
3.3.8.2. Caracterização por cromatografia de permeação em gel (GPC)	122
3.3.8.2.1. Celulose.....	122

CAPÍTULO 4 127

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	127
4.1. Estudo cinético de hidrólise ácida da polpa celulósica de fibra de bagaço de cana com ácidos minerais extremamente diluídos (ELA).....	129
4.1.1. Ácido sulfúrico como catalisador da hidrólise	129
4.1.1.1. Efeito da razão sólido-líquido na velocidade de hidrólise.....	129
4.1.1.2. Efeito da temperatura e da concentração de ácido na velocidade de hidrólise	133
4.1.1.3. Energia de ativação e parâmetros extra-termodinâmicos.....	149
4.1.1.4. Efeito da concentração de ácido sulfúrico.....	158
4.1.1.5. Aplicação dos resultados	161
4.1.1.6. Conclusões Parciais.....	163
4.1.1.7. Caracterização das polpas celulósicas residuais do processo de hidrólise ácida em ácido sulfúrico por cromatografia de permeação em gel (GPC)	164
4.1.1.8. Caracterização das polpas celulósicas residuais do processo de hidrólise ácida em ácido sulfúrico por difração de raios-X	170
4.1.1.9. Caracterização das polpas celulósicas residuais do processo de hidrólise ácida em ácido sulfúrico por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	174
4.1.1.10. Conclusões parciais	181
4.1.2. Ácido clorídrico como catalisador da hidrólise	183
4.1.2.1. Efeito da temperatura e da concentração de ácido na velocidade de hidrólise	183
4.1.2.2. Energia de ativação e parâmetros extra-termodinâmicos.....	198
4.1.2.3. Efeito da concentração de ácido clorídrico.....	202
4.1.2.4. Aplicação dos resultados	205
4.1.2.5. Conclusões parciais.....	207

4.1.2.6. Caracterização das polpas celulósicas residuais do processo de hidrólise ácida em ácido clorídrico por cromatografia de permeação em gel (GPC)	208
4.1.2.7. Caracterização das polpas celulósicas residuais do processo de hidrólise ácida em ácido clorídrico por difração de raios-X	212
4.1.2.8. Caracterização das polpas celulósicas residuais do processo de hidrólise ácida em ácido clorídrico por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	215
4.1.2.9. Conclusões parciais	222
4.2. Cinética de decomposição de glicose aplicada à hidrólise ácida da polpa celulósica de fibra de bagaço de cana-de-açúcar.....	223
4.2.1. Ácido sulfúrico como catalisador	223
4.2.2. Energia de ativação e parâmetros extra-termodinâmicos	227
4.2.3. Efeito da concentração de ácido sulfúrico	234
4.2.4. Aplicação dos resultados e conclusões parciais	238
4.2.5. Ácido clorídrico como catalisador	242
4.2.6. Energia de ativação e parâmetros extra-termodinâmicos	245
4.2.7. Efeito da concentração de ácido clorídrico	249
4.2.8. Aplicação dos resultados e conclusões parciais	252
CAPÍTULO 5	260
5. CONCLUSÕES	260
CAPÍTULO 6	264
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	264
ANEXO I	285

Capítulo 1

1. Introdução

1.1. Programa Nacional do Álcool

A crise do petróleo na década de 70 e a dependência brasileira em relação à importação desse importante insumo energético motivaram o governo brasileiro a criar um programa de desenvolvimento de energia alternativa, denominado Proálcool, Programa Nacional do Álcool. O programa foi criado em 14 de Novembro de 1975 pelo decreto nº 76.593 com o objetivo de estimular a produção do álcool combustível, visando atender as necessidades do mercado interno e externo, e também a política de combustíveis automotivos. A Figura 1 mostra a evolução do preço médio anual do barril de petróleo de 1946 a 2009. Como pode ser visualizado através da Figura 1, no ano de 1980 o preço do barril de petróleo chegou ao incrível valor de US\$ 98,07. Após a crise dos anos 70, quando o mundo achava que o preço do petróleo nunca iria bater tal valor, o mesmo chegou ao incrível valor de US\$ 121,84 no mês de Julho de 2008, sendo que o valor médio anual em 2008 foi de US\$ 91,35.

Figura 1 - Preços reais e reajustados pela inflação do barril de petróleo de 1946 a 2009

Com o preço do petróleo em disparada no início da década de 70 o governo brasileiro decidiu encorajar a produção de álcool combustível a partir da cana-de-açúcar. Em princípio esse combustível deveria substituir a gasolina ou ser adicionado em quantidade pré-estabelecida à mesma, com o claro objetivo de reduzir as importações de petróleo, visto que esse era até então, um vilão de grande peso na balança comercial brasileira. Além do preço do açúcar, a decisão foi política e econômica, e envolveu investimentos adicionais. Nesta época o preço do açúcar vinha decaindo rapidamente no mercado internacional, o que tornou conveniente a mudança de produção de açúcar para álcool.

Trinta e cinco anos depois do início do Proálcool, o Brasil vive agora uma nova expansão dos canaviais com o objetivo de oferecer, em grande escala, esse combustível alternativo. O plantio avança por áreas além das tradicionais, do interior do Estado de São Paulo e dos Estados do Nordeste, e espalha-se pelos cerrados. A nova escalada brasileira na produção de álcool desta vez não foi comandada pelo governo, mas sim pela iniciativa privada que está convicta que o álcool terá, a partir de agora, um papel cada vez mais importante como combustível tanto no Brasil quanto no mundo (GUIMARÃES, 2005).

1.2. As questões ambientais: emissões de gases de impacto global

Devido ao elevado rendimento fotossintético observado na produção da cana-de-açúcar e do processo eficiente para sua conversão em biocombustível, a utilização de bioetanol obtido dessa matéria-prima permite reduzir, de forma importante, as emissões de gases causadores do efeito estufa, por exemplo, quando

em comparação com o uso de combustíveis de fonte fóssil como gasolina e diesel (NOGUEIRA, 2008).

Esta contribuição para a redução dos efeitos climáticos do planeta é um dos aspectos mais relevantes associados ao bioetanol de cana-de-açúcar. A tabela 1 mostra uma síntese do balanço de carbono, com as emissões de gás carbônico pelo uso do bioetanol, para condições típicas desta agroindústria, sem levar em conta outros gases nem efeitos de segunda ordem, considerando todas as operações de produção e uso nas condições observadas no Centro-Sul brasileiro. Os valores mostrados na tabela 1 foram calculados levando em conta a composição dos vários produtos da cana e os balanços de massa atualmente observados na agroindústria. Esses valores consideram ainda que 12,5 toneladas de cana-de-açúcar são processadas para fornecer mil litros de bioetanol.

Tabela 1 - Balanço resumido das emissões de gás carbônico na agroindústria do bioetanol de cana-de-açúcar no Centro-Sul brasileiro (kg/mil litros de bioetanol)

Etapa	Absorção de CO ₂ na fotossíntese	Liberação de CO ₂	
		Fóssil	Fotossintético
Plantio	-	173	-
Crescimento	7.464	-	-
Colheita e transporte	-	80	2.852
Fabricação do etanol	-	48	3.092
Uso do etanol	-	-	1.520
Total	7.464	309	7.464

Fonte: Nogueira (2008), p. 182.

Como pode ser observado através dos dados apresentados na Tabela 1, o carbono liberado para a atmosfera corresponde à soma do carbono de origem fotossintética que foi absorvido durante o crescimento da planta e depois liberado em quatro etapas: na queima da palha no campo, na conversão dos açúcares a bioetanol (fermentação), na queima do bagaço de cana nas caldeiras, seja para gerar eletricidade ou outra forma de energia para a usina, na combustão do

bioetanol pelos motores, e do carbono de origem fóssil, que corresponde por sua vez ao gasto nas operações agrícolas e industriais e na produção de insumos e equipamentos. Desta forma, apenas o carbono de origem fóssil deve ser considerado, já que o carbono fotossintético liberado para a atmosfera corresponde ao adsorvido pela planta durante seu crescimento.

Comparando-se então a emissão líquida de combustíveis de origem fóssil, da ordem de 309 kg de CO₂ por mil litros de bioetanol produzido, com a emissão estimada para a gasolina, por exemplo, 3.009 kg de CO₂ incluindo um incremento de 14% nas emissões na produção, e assumindo desempenho idêntico em termos de uso final, o uso do bioetanol como combustível gera uma redução da ordem de 90% nas emissões de carbono. Resultados similares que respaldam as vantagens ambientais diferenciadas do bioetanol de cana-de-açúcar em termos de redução das emissões de gases do efeito estufa têm sido apresentados em diversos estudos (NOGUEIRA, 2008).

Na produção do bioetanol, as emissões de impacto local estão essencialmente associadas à queima da palha da cana-de-açúcar pré-colheita e às emissões nas chaminés das caldeiras das usinas devido à queima do bagaço de cana-de-açúcar, apesar de que em ambos os casos, o CO₂ liberado ser fruto da absorção da planta via fotossíntese, e, portanto, não representar acréscimo na emissão de CO₂. A queima da palha aumenta a produtividade da colheita, mas a fuligem que é produzida é um problema ambiental grave que afeta principalmente as cidades localizadas nas regiões canavieiras. Além disso, a palha representa um grande potencial energético. Estimativas feitas pelos engenheiros da DEDINI Indústrias de Base S/A dão conta que cerca de um terço do potencial energético da cana-de-açúcar está na palha (SOARES, 2008). Portanto, a sua queima representa

um prejuízo ambiental e energético. Ripoli e Molina (1991) apud Silva (2009) também estimaram a energia potencial disponível em um hectare de canavial tomando a produtividade nacional agrícola da cana-de-açúcar como sendo de 60 toneladas por hectare como pode ser visualizado através da tabela 2. O termo palhiço é utilizado para descrever o material remanescente sobre a superfície do solo após a colheita. O palhiço é constituído de folhas verdes, palhas, ponteiros, frações do colmo e eventualmente frações de raízes.

Tabela 2 - Estimativa da energia contida em 1 hectare de canavial baseada em uma produtividade agrícola de 60 t/ha

Produtos	Quantidade	Energia Bruta (Mcal)	Contribuição (%)
Etanol	4.500 L	16.830	25,09
Bagaço	15 t	26.850	40,03
Palhiço	12 t	23.400	34,88
Total	-	67.080	100

Fonte: Silva (2009), p. 20.

Portanto, como pode ser visualizado através da tabela 2, a energia contida no palhiço representa aproximadamente um terço do total da energia contida em um hectare de canavial, reforçando a necessidade de utilização desse material pelas usinas.

1.3. Etanol celulósico: realidade e perspectivas

O bagaço de cana-de-açúcar é um subproduto do processamento e da moagem da cana-de-açúcar para produção de açúcar e álcool combustível. Atualmente o bagaço de cana tem um papel importante na usina, a co-geração de energia elétrica através de sua queima em caldeiras. Com o aumento da produção de cana-de-açúcar e a mecanização da produção nas lavouras mais bagaço estará disponível juntamente com a palha que devido à regulamentação de leis proibindo a

sua queima tornar-se-á disponível para outras aplicações. De acordo com o levantamento realizado pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2010) cerca de 664,3 milhões de toneladas de cana deverão ser moídas em 2010, um incremento de 9,9% em relação à safra 2009/2010, o que deverá gerar cerca de 166,1 milhões de toneladas de bagaço e 135,5 milhões de toneladas de palhas e ponteiros, levando em conta que cada tonelada de cana produz cerca de 250 kg de bagaço e 204 kg de palhas e ponteiros com cerca 50% de umidade. De acordo com estimativas feitas pela União da Indústria de Cana-de-açúcar (ÚNICA), caso 75% do bagaço e 60% da palha disponível fossem queimados nas caldeiras o potencial para geração de energia elétrica passaria dos 11 mil MW médios na safra de 2014-2015, uma geração equivalente aos índices produtivos da usina elétrica de Itaipú, ou seja, daqui a cerca de dez safras a geração de energia a partir do bagaço e da palha responderá por cerca de 14% da matriz energética do Brasil (BOSCO, 2009).

Desde meados da década de 40, com a Segunda Grande Guerra Mundial, fontes alternativas de energia vem sendo pesquisadas e desenvolvidas. A possibilidade de produzir álcool combustível a partir da madeira vem sendo estudada desde então, sendo que um dos pioneiros nesse tipo de pesquisa foi Saeman (SAEMAN, 1945).

Devido a questões ambientais e de produtividade o “etanol celulósico” ressurge como sendo uma grande alternativa para produção de álcool combustível devido ao excedente de resíduos agroindustriais em todo o mundo e a necessidade de melhor aproveitamento dos mesmos, e também a uma questão recente que é a quantidade de áreas plantadas com culturas não alimentícias, principalmente no Estado de São Paulo. Estimativas feitas pelo governo do Estado de São Paulo dão conta que existem municípios do Estado como, por exemplo, Araraquara que

possuem cerca de 75% de sua área agricultável ocupada por plantações de cana-de-açúcar. Questões como essa fazem surgir à necessidade do melhor aproveitamento dos resíduos agrícolas, mais especificamente do bagaço e da palha da cana-de-açúcar.

De acordo com estimativas feitas pela DEDINI Indústrias de Base S/A e a UNICA seria possível dobrar a produção de bioetanol de cana sem plantar nenhuma nova muda. Atualmente cada hectare de cana gera 7 mil litros de bioetanol. De qualquer forma, a fabricação de etanol e de açúcar continuará sendo um processo intensivo, com alta demanda de vapor e energia elétrica, isto é, nem todo bagaço terá como destino a produção de etanol celulósico (SOARES, 2008). A partir disso fica claro então que o etanol celulósico tem um concorrente de peso, a bioeletricidade. De acordo com o gerente do Grupo Equipav, Ricardo Aquino, as vendas de bioeletricidade representam mais de 10% no faturamento total da atividade sucroalcooleira, mas acaba por ter uma participação significativamente maior na rentabilidade se for considerado que o bagaço é um resíduo de baixo valor comercial (BOSCO, 2009).

Devido a este cenário faz-se necessário além de desenvolver uma tecnologia eficaz para fabricação do etanol celulósico em grande escala fazer com que essa tecnologia possa competir com a queima do bagaço. De acordo com Zilmar de Souza, responsável por assuntos de bioeletricidade da União da Indústria de Cana-de-açúcar, o usineiro é quem vai tomar a decisão por etanol celulósico ou bioeletricidade, e essa decisão será baseada na estrutura da usina no momento em que a tecnologia estiver disponível em escala comercial (BOSCO, 2009).

1.4. Objetivos gerais

O objetivo geral desta tese é proporcionar um melhor entendimento e conseqüente melhoria do processo de hidrólise ácida do bagaço de cana-de-açúcar, na perspectiva de utilização da glicose para a produção de etanol. Este entendimento passa pelo estudo da cinética da reação e dos fatores que afetam o processo de hidrólise. Com um melhor entendimento desses parâmetros busca-se oferecer uma contribuição diferenciada em relação ao que já foi apresentado na literatura ao longo dos anos. Os elementos técnicos para melhoria do processo estão relacionados à concentração do ácido, tipo de ácido, temperatura e tempo de reação. Com o estudo da dinâmica da reação de hidrólise pretende-se validar alguns modelos cinéticos até agora propostos na literatura. Através de modelo cinético será possível prever constantes de velocidade de reação para a hidrólise de celulose para uma faixa de temperaturas e concentrações próximas as empregadas neste estudo, proporcionando assim a criação de um banco de constantes cinéticas que possibilitem alimentar uma biorrefinaria virtual. Desta forma condições processuais poderão ser simuladas e validadas.

1.4.1. Objetivos específicos

1. Estudar a natureza heterogênea do mecanismo de reação de hidrólise de celulose em ácido diluído (H_2SO_4 e HCl) em altas temperaturas (180°C - 230°C) para a fração fibra do bagaço de cana-de-açúcar pré-hidrolisada e deslignificada em reator de batelada;

2. Estudar as reações de decomposição de glicose como forma de otimizar a hidrólise da fração fibra do bagaço de cana-de-açúcar visando à obtenção de um maior rendimento de glicose. O modelo cinético será determinado em condições de ácido diluído e em altas temperaturas como mencionado no tópico anterior, condições estas não muito exploradas na literatura até o momento;

3. Estudar o mecanismo de hidrólise de celulose através das técnicas de cromatografia de permeação em gel (GPC) e difração de raios-X. Pretende-se avaliar os estágios da hidrólise, tanto em relação ao grau de polimerização quanto à cristalinidade. Prover dados que possibilitem verificar por quais estágios a celulose deve passar para ser hidrolisada;

Capítulo 2

2. Revisão da literatura

2.1. Biomassa para energia

A produção de biocombustível lignocelulósico envolve diversas etapas como a colheita e o transporte da biomassa, a desconstrução da parede celular dos polímeros em seus respectivos componentes, açúcares e lignina, através de pré-tratamento e sacarificação, e a conversão dos açúcares a biocombustíveis, o que é feito através de fermentação (RUBIN, 2008).

Através desta perspectiva as plantas podem ser vistas como sistemas coletores de energia solar e armazenadores de energia química. É o armazenamento de energia em uma forma que pode ser acessada mais tarde via conversão química ou enzimática que distingue a biomassa de outras fontes renováveis de energia. A biomassa celulósica, algumas vezes chamada de biomassa lignocelulósica, é uma fonte de energia renovável abundante que pode ser usada para a produção de combustíveis para veículos (HIMMEL, 2007). Os três componentes principais da biomassa lignocelulósica são celulose, polioses (também chamadas hemiceluloses) e lignina, com a proporção relativa dos três componentes sendo dependente da espécie em questão (REDDY e YANG, 2005).

A figura 2 apresenta a estrutura de um lignocelulósico, onde é possível visualizar a estrutura de uma célula vegetal, a parede celular e uma microfibrila bem como os seus componentes, celulose, polioses (hemiceluloses) e lignina. A celulose é o componente mais abundante das paredes celulares das plantas, seguido pelas polioses, o segundo constituinte mais abundante da biomassa lignocelulósica e que

une as fibras celulósicas em microfibrilas e as interliga com a lignina, criando uma rede complexa de ligações que provê força estrutural (VAN WYK, 2001). Finalmente, a lignina pode ser considerada como a “cola” celular provendo o tecido da planta e as fibras individuais com força compressiva e a parede celular com resistência a deformação, e, além disso, une as diferentes células vegetais e fornece resistência a insetos e microorganismos patogênicos. As características químicas bem como a composição desses três constituintes da biomassa lignocelulósica serão mais bem discutidos posteriormente (DEL RIO et al., 2007; RUBIN, 2008)

Figura 2 - A estrutura de um lignocelulósico
Fonte: Rubin (2008), p. 843.

É necessário definir critérios para escolher plantas com potencial para servir como culturas dedicadas à bioenergia. Esses critérios incluem a composição da parede celular, a taxa de crescimento e a aptidão para o crescimento em diferentes regiões geográficas (RUBIN, 2008). Muitas plantas fixam o CO_2 em um composto de três carbonos (C_3), enquanto um subgrupo menor usa um composto de quatro carbonos (C_4). Plantas que praticam a fotossíntese do tipo C_4 tendem a estar entre as mais produtivas, tendo uma maior eficiência máxima no uso de luz, nitrogênio e água na assimilação de carbono. O grupo C_4 de culturas de potencial energético inclui várias gramíneas perenes como a cana-de-açúcar. Esse tipo de gramínea tem a vantagem de não requerer replantio após uma colheita anual, rápido crescimento, alta densidade de biomassa por unidade de área, e poucos nutrientes e água são necessários, permitindo crescimento em terras agrícolas marginais (RUBIN, 2008).

As desvantagens são que as plantas C_4 são raras em climas frios e incapazes de crescer abaixo de 10°C . Nesses ambientes, as árvores que dependem exclusivamente da fotossíntese C_3 são as únicas espécies passíveis de serem exploradas para este fim. O grupo C_3 de culturas de potencial energético inclui árvores como, por exemplo, álamo ou choupo (poplar) e eucalipto, que têm potencial de crescimento relativamente rápido em ambientes de difícil plantio. É muito provável que múltiplas matérias-primas com diferentes conteúdos energéticos sejam utilizadas dependendo da latitude, geografia, disponibilidade de água e aceitação do proprietário das terras (RUBIN, 2008).

No atual contexto brasileiro, a cana-de-açúcar é uma planta com excelente potencial energético, e vem sendo usada desde a década de 70 para a produção do etanol de primeira geração. Para atender a atual demanda mundial por biocombustíveis os centros de pesquisas vêm investindo intensamente no aumento

da produtividade, tanto no que diz respeito à área plantada quanto à taxa de crescimento. Vários esforços vêm sendo feitos na modificação genética da cana-de-açúcar durante esses quase 40 anos de sua utilização pelo setor sucroalcooleiro.

A atual produção de cana-de-açúcar vem gerando um grande excedente de bagaço e de palha de cana, e então surge o interesse imediato de aproveitar esse rejeito agroindustrial para a produção de bioetanol. E é nesse objetivo que este trabalho pretende focar sua atenção.

2.2. A cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar, *Saccharum officinarum*, é uma gramínea cultivada principalmente nos trópicos, embora também seja cultivada em áreas subtropicais como na Índia. Fisiologicamente pertencente ao grupo C₄, a cana-de-açúcar possui o maior potencial de acúmulo de energia e rendimento em relação às outras culturas. De fato o descobrimento do “caminho C₄”, em uma grande escala, tornou a cana-de-açúcar um fenômeno (ALEXANDER, 1973), e seus aspectos característicos, de acordo com os fisiologistas, são: (a) assimilação hiperbólica de CO₂ em resposta ao aumento da intensidade de luz, (b) resposta hiperbólica paralela mostrada somente pelo ciclo de fotofosforilação catalisada pelo fotossistema I em cloroplastos isolados, (c) as plantas C₄ contêm uma alta concentração de P700 e produzem uma maior proporção de clorofila *a* e *b*, (d) uma maior proporção de ferredoxina em relação à clorofila é característico de plantas C₄. A capacidade da cana-de-açúcar de produzir enorme quantidade de sacarose na proporção de cerca de 20% do caule maduro é um indicador para o seu potencial fotossintético, o qual é muito superior ao observado em outras plantas (BABU, 1990).

2.2.1. Histologia da cana-de-açúcar

Uma seção transversal do entrenó da cana-de-açúcar (ver figura 3) mostra os seguintes tecidos, da periferia para o centro do talo: a epiderme, o córtex, os feixes fibrovasculares e o tecido parenquimatoso. Cada um dos tecidos é composto de determinados elementos anatômicos (TRIANA et al., 1990).

A epiderme é uma camada fina que recobre todo o talo e protege-o, atuando como impermeabilizante com relação à solução de sacarose. Nela abundam componentes químicos não essenciais da cana-de-açúcar, como ceras, taninos, entre outros e que aparecem classificados no bagaço como extrativos (TRIANA et al., 1990).

Anatomicamente, na epiderme se alternam as células alongadas com as células retangulares e células curtas. As células alongadas constituem a maior parte do tecido epidérmico e as células curtas são classificadas como células de cortiça e de sílica (TRIANA et al., 1990).

O córtex é composto de fibras muito lignificadas cujas principais características são a largura da parede celular, seu comprimento e rigidez. Essas propriedades as fazem muito adequadas para proteger o talo dos efeitos mecânicos externos e sua função fundamental é servir de suporte para a planta. As fibras do córtex se agrupam em camadas concêntricas com a predominância das esclerenquimatosas, sendo essas por excelência as mais adequadas para a indústria do papel e celulose (TRIANA et al., 1990).

Adjacente a este, a área interior do talo pode ser apreciada, formada por tecido parenquimatoso, cuja função é armazenar a solução de sacarose. Esse tecido é composto por células de paredes delgadas separadas por pequenos espaços

intercelulares, sendo que o tamanho dessas células aumenta gradualmente em direção ao centro do entrenó, alcançando dimensões de 40 μm .

Figura 3 - Seção transversal do talo do bagaço de cana-de-açúcar (Microscópio Ótico, 1350x)
Fonte: Triana et al. (1990), p. 31.

Imerso dentro desse tecido se encontram os feixes fibrovasculares que se distribuem uniformemente, com seu número aumentando do interior para a periferia, enquanto seu tamanho diminui até que eles se encontrem tão unidos que formem um anel (TRIANA et al., 1990).

O feixe é formado por uma “vagem” esclerenquimatosa que contém o xilema e o floema. Esse elemento esclerenquimatoso é vigorosamente desenvolvido no interior e no exterior do feixe, formando assim duas camadas típicas. A parte imediata ao floema consiste de células de paredes mais grossas que a parte imediata ao xilema (TRIANA et al., 1990).

O xilema é constituído pelo protoxilema com uma cavidade adjacente (tubo de ar) e dois grandes vasos rodeados por células parenquimatosas achatadas. O

protoxilema é composto de elementos anulares e espirais e entre os dois grandes vasos são encontrados o parênquima e alguns vasos estreitos. O floema é formado por vasos do tipo peneira e suas células acompanhantes (TRIANA et al., 1990).

Em uma seção longitudinal do entrenó observa-se com maior detalhe o ordenamento estrutural do feixe fibrovascular. A presença dos feixes fibrovasculares favorece os mecanismos de impregnação e de transporte que são característicos dos processos de polpação na transformação do bagaço de cana-de-açúcar em polpa celulósica, que é um dos fatores que explicam a reatividade do bagaço em relação à madeira (TRIANA et al., 1990).

2.2.2. Bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço da cana-de-açúcar é o resíduo do processo de fabricação de açúcar e do etanol de primeira geração. O uso mais tradicional do bagaço é a produção de vapor mediante sua combustão em caldeiras na própria usina. Estudos realizados, acompanhados de experiência industrial acumulada nos últimos anos têm demonstrado que existe viabilidade para satisfazer as demandas energéticas das usinas com praticamente à metade do bagaço, restando à outra metade para aplicações como produção de papel e celulose bem como etanol de segunda geração e de furfural, além de outros produtos.

O bagaço reúne importantes requisitos técnicos e econômicos, além da sua reatividade frente a agentes de polpação e de hidrólise ácida devido as suas propriedades anatômico-morfológicas mencionadas anteriormente.

O bagaço é constituído por quatro frações, cuja magnitude relativa depende do processo agroindustrial adotado pela usina. Em geral a composição média do bagaço é: 45% de fibras, 2-3% de sólidos solúveis, 2-3% de sólidos insolúveis e 49-51% de água (TRIANA et al., 1990).

As fibras do feixe vascular são finas, de paredes delgadas com extremidades sem cortes, bifurcadas e em sua superfície apresentam ocasionalmente pequenos poros, enquanto as fibras do córtex são mais longas, de diâmetro e paredes grossas e apresentam pontuações em toda a superfície (ver figura 4) (TRIANA et al., 1990). A figura 4 mostra uma micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura ilustrando a presença de poros ao longo da superfície de uma fibra do feixe vascular.

Figura 4 - Fibra do feixe vascular de bagaço de cana-de-açúcar, pontuações ao longo da superfície (material: polpa soda antraquinona de fibra de bagaço de cana hidrolisada com HCl 0,05% p/v a 190°C por 25 min., Microscópio eletrônico de varredura, 5000x)

A fração denominada de fibra é constituída do ponto de vista morfológico fundamentalmente pela fração fibra verdadeira e pela fração medula ou parênquima. De acordo com Triana et al. (1990), a composição morfológica do bagaço “limpo” é:

50% de fibras, 30% de medula (parênquima), 15% de vasos e 5% de epiderme. As fibras do bagaço são fibras rígidas, de contornos irregulares e bem definidos, apresentam fibras partidas como consequência do trabalho mecânico a que são submetidas no processo de moagem na usina. As células de parênquima ou medula se distinguem pela sua anisotropia e suas variedades e formas irregulares, a fina parede celular dessa célula permite um lúmen maior (ver figura 5), e, portanto, com melhor complacência com as suas funções de armazenamento e reserva dentro da planta (TRIANA et al., 1990).

Figura 5 - Elementos do bagaço de cana-de-açúcar integral, células de parênquima e feixes de fibras de várias morfologias (Microscópio Ótico, 425x)

Fonte: Triana et al. (1990), p. 57.

Desse ponto de vista, as fibras do bagaço classificam-se como fibras curtas, comparáveis com as de madeira de folhosas. A tabela 3 mostra as propriedades químicas do bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 3 - Propriedades químicas do bagaço de cana-de-açúcar

Propriedades químicas do bagaço (%)			
Componente	Bagaço integral	Fibra	Medula
Celulose	46,6	47,0	41,2
Polioses	25,2	25,1	26,0
α -celulose	38,3	40,4	-
Lignina	20,7	19,5	21,7
Extrativos	2,7	2,3	2,9
Solubilidade em H ₂ O quente	4,1	3,4	4,2
Solubilidade em H ₂ O fria	2,2	2,1	4,0
Solubilidade em NaOH 1%	34,9	32,0	36,1
Cinzas	2,6	1,4	5,4

Fonte: Triana et al. (1990), p. 42.

2.3. Celulose

2.3.1. Contexto

A celulose é a base estrutural das células das plantas e é o polímero orgânico mais abundante no planeta Terra, representando cerca de $1,5 \times 10^{12}$ toneladas da produção anual de biomassa, e é considerada uma fonte de matéria-prima quase que inesgotável frente ao aumento da demanda por produtos renováveis e ambientalmente corretos (KLEMM et al., 2005).

2.3.2. Estrutura e propriedades da celulose

Embora a estrutura da celulose seja uma das mais simples no campo dos polissacarídeos ela tem uma influência tão extraordinária e complexa no curso das reações químicas desse polímero. Para os propósitos deste trabalho torna-se necessário fazer uma descrição clara e sistemática da complexa estrutura da celulose, sendo adequado descrevê-la nos níveis (i) molecular, (ii) supramolecular e (iii) morfológico (KLEMM et al., 1998).

2.3.2.1. Propriedades moleculares

A celulose é um homopolímero sindiotático linear composto de unidades de β -D-glicopirranose, as quais são unidas por ligações glicosídicas do tipo β -(1 $\rightarrow$ 4). Tomando o dímero celobiose como a unidade básica, a celulose pode ser considerada como um polímero isotático de celobiose (figura 6). A β -D-glicose pode ser recuperada através da celulose com um rendimento quase quantitativo após tratamento hidrolítico adequado com solução aquosa de ácido mineral. Cada unidade de β -D-anidroglicopirranose possui grupos hidroxila nas posições C-2, C-3 e C-6, capazes de realizar reações típicas conhecidas para alcoóis primários e secundários. Os grupos hidroxila vicinais representam uma estrutura típica de glicol. Os grupos hidroxila em ambos os finais da cadeia de celulose exibem diferente comportamento. O carbono C-1 anomérico tem propriedades redutoras, enquanto o grupo hidroxila em C-4 livre é dito não redutor. As hidroxilas encontram-se envolvidas em interações do tipo intra- e intermoleculares (KLEMM et al., 1998).

Figura 6 - Estrutura molecular da celulose
Fonte: Klemm et al. (2005), p. 10

A conformação da unidade de β -D-anidroglicose na cadeia de celulose é geralmente assumida como sendo uma conformação em cadeira do tipo 4C_1 . Essa conformação foi identificada através das medidas de difração de raios-X e de ressonância magnética nuclear realizadas por Nehls et al., 1994 (NEHLS et al.,

1994). Nessa conformação os grupos hidroxilas livres estão posicionados no plano do anel, ou seja, em equatorial, enquanto os átomos de hidrogênio estão posicionados em uma posição perpendicular, dita axial (KLEMM et al., 1998).

O tamanho molecular da celulose pode ser definido pela média do seu grau de polimerização (DP). Os valores de grau de polimerização de amostras de celulose amplamente diferentes são dependentes da origem e do pré-tratamento do material. Os valores de grau de polimerização de vários tipos de celulose nativa e regenerada são apresentados na tabela 4.

Tabela 4 - Grau de polimerização (DP) de vários materiais celulósicos

Material	Faixa de DP
Algodão nativo	Até 12000
Línter de algodão limpo e branqueado	800-1800
Polpa de madeira (polpa de dissolução)	600-1200
Polpa sulfito branqueada (Abeto)	1255
Polpa química (Faia)	715
Filamentos de celulose e fibras	250-500
Pós de celulose (preparados por hidrólise parcial ou desintegração mecânica)	100-200

Fonte: Nehls et al. (1994), p. 12; Fengel e Wegener (1984), p. 75.

A celulose isolada de várias fontes nativas é sempre polidispersa, isto é, consiste de uma mistura de macromoléculas com tamanhos de cadeia diferindo amplamente (figura 7). A determinação do grau de polimerização é usualmente realizada por viscosimetria após dissolução da amostra em solventes aquosos complexantes, como hidróxido de cupramônio (Cuam) ou cuproetilenodiamina (Cuen). Como é bem descrito em química macromolecular, além do grau de polimerização, como um valor médio, a distribuição do tamanho de cadeia é relevante para a descrição da estrutura e das reações químicas. A distribuição do tamanho de cadeia pode ser significativamente influenciada pelo procedimento

aplicado no processo de isolamento e pré-tratamento da amostra (KLEMM et al., 1998).

Figura 7 - Distribuição do tamanho de cadeia em uma amostra de polímero: (a) unimodal; (b) bimodal
Fonte: Klemm et al. (1998), p. 13.

Além da distribuição monomodal, as curvas de distribuição bimodal com um segundo pico têm sido relatadas, especialmente para polpas de dissolução (figura 7).

Figura 8 - Dados estruturais da cadeia de celulose (MAPLE et al., 1994)
Fonte: Klemm et al. (1998), p. 13.

A conformação do esqueleto da cadeia é determinada pelos ângulos de ligação e pelos comprimentos de ligação da ponte glicosídica de oxigênio e pelos ângulos de torção dessa ponte (figura 8).

A conformação do C-6, grupo hidroximetileno (-CH₂OH), é assumida hoje como sendo t-g, *trans-gauche*, para celulose I, enquanto para celulose II uma conformação g-t, *gauche-trans*, assim como uma conformação mista de g-t e t-g é discutida (KLEMM et al., 1998).

Figura 9 - Padrões mais prováveis de ligação de hidrogênio de alomorfos de celulose. Celulose I, à esquerda e celulose II, à direita (KROONBATENBURG; KROON e NORTHOLT, 1986).
Fonte: Klemm et al. (1998), p. 14.

A presença de ligações de hidrogênio intramoleculares é de alta relevância com relação à conformação da cadeia simples. A existência de ligações de hidrogênio entre o oxigênio O-3-H e o O-5', e entre o O-2-H e o O-6' em celulose cristalina nativa pode ser concluída através de dados de difração de raios-X, ressonância magnética nuclear e infravermelho. Essas ligações de hidrogênio,

esquemáticamente descritas na figura 9, são responsáveis pela rigidez considerável da cadeia de celulose e estabilizam a conformação em dupla hélice da celulose cristalina (GARDNER e BLACKWEL.J, 1974; KOLPAK e BLACKWELL, 1976; ZUGENMAIER, 1989). Alguns desvios dessa dupla hélice devido à formação de ligação de hidrogênio alternada foram discutidos por Horii e colaboradores em 1987 (HORII; HIRAI e KITAMARU, 1987).

2.3.2.2. A estrutura supramolecular

As cadeias de celulose possuem uma forte tendência para agregarem-se em entidades estruturais altamente ordenadas devido a sua constituição química e sua conformação espacial.

A base molecular dessa tendência para formar estruturas ordenadas é uma rede estendida de ligações de hidrogênio que consiste das ligações intramoleculares mencionadas, como também das ligações intermoleculares como pode ser bem visualizado na figura 9. Dentre as ligações de hidrogênio intermoleculares, a ligação entre O-6-H e O-3 de outra cadeia (O-3'') é geralmente considerada como a mais importante para celulose I do ponto de vista químico. As ligações de hidrogênio intermoleculares são o fator predominantemente responsável pela coesão intercadeias. Essa coesão intercadeias é favorecida pela alta regularidade espacial dos sítios formadores da ligação de hidrogênio e pelo envolvimento dos três grupos hidroxila na rede de ligação de hidrogênio. Essa coesão intercadeias também é de extrema relevância em todas as reações heterogêneas de celulose (KLEMM et al., 1998).

Como mencionado acima, a organização das macromoléculas em uma fibra de celulose não é uniforme ao longo de toda a estrutura, e é assumido que existem regiões de baixa ordem como também regiões altamente cristalinas e organizadas. Através de evidências experimentais disponíveis hoje é possível interpretar adequadamente a estrutura supramolecular da celulose considerando um modelo de duas fases e, assumindo regiões de baixa ordem, ou amorfas, e regiões altamente ordenadas, ditas cristalinas, e negligenciar a pequena quantidade de matéria com um estado de ordem intermediário (HEARLE, 1958; KLEMM et al., 1998).

Figura 10 - Modelo fibrilar de franjas da estrutura supramolecular da celulose (HEARLE, 1958)
Fonte: Klemm et al. (1998), p. 16.

A quantidade relativa de polímero contendo regiões altamente ordenadas é chamada de grau de cristalinidade, e é usualmente calculada através do padrão de difração de raios-X (DRIEMEIER e CALLIGARIS, 2011). O grau de cristalinidade de diferentes amostras de celulose cobre uma ampla faixa e depende da origem e pré-tratamento da amostra, o que pode ser visualizado através da tabela 5.

Tabela 5 - Cristalinidade ($\bar{x}_c$) de alguns materiais celulósicos (FINK e WALENTA, 1994)

Amostra	Comentário	$\bar{x}_c$ (%)
Línter de algodão (limpo e branqueado)	Amostras de várias origens	56-63
Polpa de dissolução sulfito	Amostras de várias origens	50-56
Polpa sulfato	Pré-hidrolisada	46
Rayon viscose	Amostras de várias origens	27-40
Filme de celulose regenerada	Amostras de várias origens	40-45

Fonte: Klemm et al. (1998), p.16.

Em muitas situações é importante quantificar a quantidade de celulose I em um material, separando analiticamente celulose I de outras matérias, incluindo a celulose amorfa. Apesar da grande importância da celulose I, a separação analítica é feita ainda qualitativamente através do índice de cristalinidade, I_c , ao invés de quantitativamente através de cristalinidade baseada em massa. Consequentemente, as tecnologias chave tais como conversão enzimática de materiais lignocelulósicos e os fenômenos naturais como, por exemplo, interações entre água e celulose estão ainda compreendidos dentro do paradigma I_c . Vários estudos têm comparado valores de I_c determinados por difração e métodos espectroscópicos. De acordo com Park et al. apud Driemeier e Calligaris (2011) um estudo comparou cinco métodos geralmente aceitos e os valores de I_c relatados ficaram entre 57 e 92% para a mesma amostra comercial de celulose microcristalina (Avicel PH-101, o qual ilustra o intervalo de variabilidade induzido pelo método (DRIEMEIER e CALLIGARIS, 2011).

De acordo com Driemeier e Calligaris (2011) as razões para a falta de acurácia nos métodos de determinação de cristalinidade para celulose I são múltiplas. A primeira razão delas é que o tamanho típico do cristal (<10 nm de diâmetro em fibras de origem vegetal) gera picos de Bragg amplos em difração de raios-X e sinais significativos das superfícies do cristal em espectroscopia. Em ambas as situações, a interpretação quantitativa dos dados experimentais é

desafiante. Para difração de raios-X, o conhecimento bem estabelecido pelo método de Ruland-Vonk não é aplicável, principalmente devido à maioria dos picos de Bragg de celulose I não serem resolvíveis diretamente. Em adição, os materiais contendo celulose I são raramente puros, contendo hemiceluloses, umidade, minerais e outros compostos também estão comumente presentes. Por último, mas não menos importante, a orientação cristalina preferencial é a regra para materiais celulósicos. Uma manipulação apropriada deste requer um esforço adicional na parte experimental e também análise dos dados (DRIEMEIER e CALLIGARIS, 2011).

A celulose exibe um polimorfismo considerável, apresentando várias formas polimórficas, comumente conhecidas como celulose I, II, III e IV, diferindo nas dimensões da cela unitária. A figura 11 resume alguns dados cristalográficos relevantes para a celulose nativa (celulose I) e para a celulose mercerizada (celulose II).

A estrutura cristalina da celulose nativa (celulose I) determinada através de difração de raios-X pode ser descrita por uma cela unitária monoclinica com grupo espacial $P-2_1$, a qual contém duas cadeias de celulose em orientação paralela. Nos anos 80, a técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono ^{13}C no estado sólido (RMN ^{13}C CP/MAS) foi usada em estudos que demonstraram que a celulose nativa encontrada em bactérias, algas e plantas consiste de duas formas cristalinas distintas chamadas de celulose I_α e I_β com estruturas cristalinas conhecidas. A razão entre I_α/I_β dependendo da origem da celulose. Estas duas formas coexistem normalmente e são denominadas conjuntamente de celulose I. Estudos de difração de elétrons, difração de raios-X e nêutrons revelaram as correspondentes estruturas cristalinas da celulose I_α e I_β como sendo descritas por

uma cela unitária triclínica e por uma monoclínica, respectivamente. As dimensões dessas celas bem como as de outros polimorfos são mostradas na tabela 6.

Figura 11 - Algumas distâncias referentes ao arranjo dos átomos no plano para celulose I (nativa) e celulose II (mercerizada) relevantes para modificação química (KRÄSSIG, 1993). Notações da distribuição dos átomos no plano de acordo com Meyer, Mark e Misch.
Fonte: Klemm et al. (1998), p.17.

Tabela 6 - Dimensões da cela unitária de vários alomorfos de celulose

Eixo a (Å)	Eixo b (Å)	Eixo c (Å)	γ (deg)	Polimorfo	Referência
6,72	5,96	10,40	80,4	celulose I _{α}	Nishiyama et al. (2003)
7,78	8,20	10,38	96,5	celulose I _{β}	Nishiyama et al. (2002)
9,08	7,92	10,34	117,3	celulose II	Krässig (1993)
9,9	7,74	10,3	122	celulose III	Krässig (1993)
7,9	8,11	10,3	90	celulose IV	Krässig (1993)

Em todos os quatro polimorfos da celulose a unidade repetitiva, celobiose, ao longo do eixo da fibra tem a mesma dimensão, 1,03 nm. A figura 12 apresenta as projeções das estruturas cristalinas da celulose I _{α} e I _{β} . Na figura 12 é possível a

semelhança entre as estruturas cristalinas da celulose I_α e I_β . Como a projeção perpendicular ao eixo das cadeias e no plano das ligações de hidrogênio mostra a principal diferença entre I_α e I_β é o deslocamento relativo dos planos na direção das cadeias. Em ambas I_α e I_β , o plano secundário, designado por II, é deslocado para cima por uma distância de cerca de $c/4$ em relação ao plano designado por I. O terceiro plano designado por III é similarmente deslocado com relação ao II por uma distância de cerca de $c/4$ em relação a I_α , mas em relação a I_β ele é deslocado por uma cerca de $c/4$ na direção inferior. Portanto, existe uma diferença relativa de cerca de $c/2$ na posição de III com relação a II em I_α e I_β .

Figura 12 - Projeções das estruturas cristalinas da celulose I_α (à esquerda) e I_β (à direita) na parte inferior aos eixos das cadeias (parte superior)

Fonte: Nishiyama et al. (2003), p.14305.

2.3.2.3. A estrutura morfológica

A morfologia da celulose pode ser entendida como uma arquitetura bem organizada de elementos fibrilares. Em celulosas nativas foi encontrada uma hierarquia de entidades fibrilares, usualmente organizada em camadas, diferindo em textura fibrilar.

Para vários autores, a então chamada fibrila elementar tem sido considerada como a menor unidade morfológica (MÜHLETHALER, 1965; HEYN, 1966). Uma fibrila elementar de cerca de 3,5 nm de diâmetro é algumas vezes assumida (FENGEL e WEGENER, 1984). Contudo esse dado parece ser questionável com relação às investigações de microscopia eletrônica (CHANZY et al., 1986), dados de difração de raios-X e de microscopia de transmissão eletrônica (FINK e WALENTA, 1994). Uma não uniformidade de diâmetro na faixa de 3 a 20 nm, dependendo da fonte de celulose, pode ser considerada como sendo mais provável.

Micro- e microfibrilas representam as unidades de construção da arquitetura da parede celular. Essa morfologia da parede da célula é caracterizada por diferentes camadas em textura fibrilar, como é mostrado esquematicamente na figura 13 para uma fibra de algodão e uma polpa de fibra de Abeto deslignificada.

Apesar da função e origem diferentes dessas células de fibra, algumas similaridades gerais da arquitetura morfológica podem ser reconhecidas. Ambas as fibras consistem de diferentes camadas com a disposição da fibrila dando diferentes densidades e texturas. A camada mais externa, chamada parede primária (P), consiste de fibrilas de cerca de 10 nm de diâmetro que estão posicionadas transversalmente a uma camada de cerca de 50 nm de espessura. Esse posicionamento transversal possivelmente impede um inchamento da parede

secundária interior. A parede secundária (S) consiste de duas camadas S1 e S2. A espessura da camada S1 é, no caso do algodão, cerca de 100 nm, no caso da polpa de fibra Abeto, cerca de 300 nm. As fibrilas são alinhadas em paralelo e densamente empacotadas em uma hélice plana, sendo que a direção pode ser oposta em subseqüentes camadas S1. A camada S1 pode impedir fortemente o inchaço da camada S2 abaixo dela, e sua espessura chega a vários micrômetros e assim contém a maioria da massa de celulose. As fibrilas são bem alinhadas em uma hélice. Na fibra de algodão, a estrutura em camadas S2 existe devido a flutuações de densidade durante o crescimento, com uma distância média de 100 a 200 nm, que se torna visível após tratamento adequado de inchamento. A camada externa mais próxima do lúmen, isto é, a camada terciária (T) no caso de fibras de madeira e a camada S3 no caso do algodão é, comparativamente, fina e possui fibrilas alinhadas em uma hélice plana (KLEMM et al., 1998).

Figura 13 - Esquema da arquitetura morfológica de uma fibra de algodão (A) e uma fibra de madeira de Abeto (B) (KRÄSSIG, 1993); C - cutícula (rica em pectinas e ceras), L - lúmen, ML - lamela média (lignina), P - parede primária, R - reversão da fibrila espiral, S1 - parede secundária (camada de enovelamento), S2 - parede secundária (corpo principal), T - parede terciária, W - camada verrugosa
Fonte: Klemm et al. (1998), p. 25.

Nos estudos com cana-de-açúcar, Shijun (1983) propôs um modelo laminar para as camadas das fibras formadas por lamelas, lamelas elementares de aproximadamente 70 Å de largura e fibrilas elementares, o material que une as chamadas lamelas elementares constituídas por hemiceluloses (polioses); enquanto que as folhas são unidas para formar uma camada da parede celular com lignina e hemiceluloses (TRIANA et al., 1990).

A parede celular das fibras do bagaço é formada pela parede primária e a secundária, constituída por duas camadas, S1 e S2, onde a camada S2 ocupa cerca de 80% do volume da parede. A parede primária está intimamente relacionada à lamela média (TRIANA et al., 1990).

2.4. Hemiceluloses (Polioses)

As hemiceluloses ocorrem em associação íntima com a celulose e a lignina e contribuem para a rigidez da parede celular das plantas em tecidos lignificados. As hemiceluloses constituem cerca de 20 a 30% do total de massa seca dos tecidos de xilema e têm uma composição heterogênea de várias unidades de açúcares, dependendo do tipo de planta, sendo classificadas como xilanas, unidades de β -1,4-D-xilose ligadas, mananas, unidades de β -1,4-D-manose ligadas, arabinanas, unidades de α -1,5-L-arabinose ligadas e galactanas, unidades de β -1,3-D-galactose ligadas (SPIRIDON e POPA, 2008).

A tabela 7 mostra as principais hemiceluloses de madeiras folhosas e coníferas.

Tabela 7 - As principais hemiceluloses em folhosas e coníferas

Hemiceluloses	Folhosa	Conífera
Metilglicuronoxilana	80-90	5-15
Arabinometilglicuronoxilana	0,1-1	15-30
Glicomanana	1-5	1-5
Galactoglicomanana	0,1-1	60-70
Arabinogalactana	0,1-1	1-15
Outras galactanas	0,1-1	0,1-1
Pectinas	1-5	1-5

Fonte: Spiridon e Popa (2008), p. 290.

De acordo com Ebringerova e Heinze (2000) a xilana é um dos maiores constituintes dos materiais lignocelulósicos (25-35%). Sua estrutura tem um esqueleto linear consistindo de resíduos de β -1,4-D-xilanopirranose ligados. Esses podem ser substituídos com ramificações contendo grupos acetila, arabinosila e glicoronosila, dependendo da fonte botânica (SPIRIDON e POPA, 2008).

Em plantas anuais, as principais hemiceluloses são representadas por xilanas (figura 14), que são mais heterogêneas do que as xilanas de tecidos de madeira (ASPINALL, 1980). Estas plantas contêm ambos ácidos glicurônico e/ou 4-O-metil-éter e arabinose ligadas aos carbonos C-2 e C-3 das unidades de xilose. Ambas xilana e glicomananas podem estar parcialmente acetiladas (WILKIE, 1979).

Figura 14 - Estrutura de xilana de plantas anuais
Fonte: Spiridon e Popa (2008), p. 291.

Em plantas perenes como a cana-de-açúcar as principais hemiceluloses também são representadas pelas xilanas como pode ser visualizado através dos dados mostrados na tabela 8.

A média do grau de polimerização das cadeias de hemiceluloses pode variar razoavelmente dependendo da espécie e do modo de isolamento. A tabela 9 mostra alguns valores de massa molar ponderal e numérica média para a fração de hemiceluloses (polioses) de bagaço de cana-de-açúcar (SUN et al., 2004).

Tabela 8 - Conteúdo de açúcares neutros (massa seca relativa, m/m) e ácidos urônicos (massa seca relativa, m/m) isolados em frações hemicelulósicas do bagaço de cana-de-açúcar (SUN et al., 2004)

Açúcares (%)	$S_{H_2O,1,a}$	$S_{NaOH,1,b}$	Concentração de H_2O_2 (%)					$S_{NaOH,2,c}$
			0,5 ^d	1,0 ^d	1,5 ^d	2,0 ^d	3,0 ^d	
Ramnose	1,84	0,48	1,03	1,12	0,46	0,16	Tr	ND
Arabinose	10,73	11,93	12,76	14,77	15,63	15,07	14,16	8,65
Xilose	55,20	81,37	76,56	70,38	69,28	68,60	69,82	85,02
Manose	4,13	0,47	0,34	0,24	0,18	0,12	Tr	Tr
Galactose	7,68	1,78	1,93	2,71	2,89	3,02	2,89	0,46
Glicose	20,42	3,97	7,39	10,78	11,56	13,04	13,13	5,87
Ácidos urônicos	6,95	3,50	3,52	4,50	4,75	4,83	3,84	1,75

Notas: ^a abreviatura para hemiceluloses solúveis em água;

^b abreviatura para hemiceluloses solúveis em álcali;

^c a fração obtida pela extração com NaOH 2 mol/L a 55°C por 2 horas de bagaço tratado com H_2O_2 3,0%;

^d fração obtida através de extrações sucessivas de bagaço tratado com NaOH 0,5 mol/L com diferentes concentrações de H_2O_2 a 55°C por 2 horas sob pH 11,5;

Tr: traço; ND: não detectável

Tabela 9 - Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numérica média (M_n) e polidispersividade (M_w/M_n) das frações hemicelulósicas do bagaço de cana-de-açúcar

Parâmetro	$S_{H_2O,1,a}$	$S_{NaOH,1,b}$	Concentração de H_2O_2 (%)					$S_{NaOH,2,c}$
			0,5 ^d	1,0 ^d	1,5 ^d	2,0 ^d	3,0 ^d	
M_w	7380	45370	34070	34330	38820	38890	23340	18960
M_n	4890	5600	5800	5870	6210	6020	4720	4330
M_w/M_n	1,51	8,10	5,87	5,85	6,25	6,46	4,94	4,38

Fonte: Sun et al. (2004), p. 200

Notas: ^a abreviatura para hemiceluloses solúveis em água;

^b abreviatura para hemiceluloses solúveis em álcali;

^c a fração obtida pela extração com NaOH 2 mol/L a 55°C por 2 horas de bagaço tratado com H_2O_2 3,0%;

^d fração obtida através de extrações sucessivas de bagaço tratado com NaOH 0,5 mol/L com diferentes concentrações de H_2O_2 a 55°C por 2 horas sob pH 11,5.

2.5. Lignina

A lignina é um componente químico característico dos tecidos das plantas superiores, tanto pteridófitas quanto espermatófitas (gimnospermas e angiospermas), onde ela ocorre nos tecidos vasculares especializados em transporte de líquidos e também na lamela média. A quantidade de lignina presente nas diferentes plantas é bastante variável. Enquanto em espécies de madeira o seu conteúdo varia entre 20 a 40%, em angiospermas aquáticas e herbáceas esse conteúdo pode ser próximo ou menor que 20% (FENGEL e WEGENER, 1984).

2.5.1. Síntese das unidades monoméricas

O crescimento da macromolécula de lignina na planta envolve um complicado sistema bioquímico e químico que tem sido estudado extensivamente e repetidamente revisto (BRAUNS e BRAUNS, 1960; NEISH, 1968; SARKANEN, 1971; GLASSER, 1980; FENGEL e WEGENER, 1984).

Inúmeros estudos com carbono radiativo (^{14}C) têm confirmado que os alcoóis p-cumarílico (I), coniferílico (II) e sinapílico (III) são os principais precursores e, portanto, as unidades de crescimento de todas as ligninas (figura 15). Essas unidades chamadas de fenilpropânicas têm sua origem na polimerização desidrogenativa destes três alcoóis (MARABEZI, 2009).

Figura 15 - Unidades precursoras da lignina: alcoóis cumarílico (I), coniferílico (II) e sinapílico (III) e principais núcleos aromáticos encontrados na lignina: *p*-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S)

2.5.2. Formação das moléculas de lignina

A biossíntese de lignina através das unidades monoméricas fenilpropânicas pode ser descrita como sendo uma polimerização desidrogenativa. As principais contribuições sobre o caminho pelo qual a lignina é construída foram propostas por Freudenberg e colaboradores (FREUDENBERG, 1968).

A primeira etapa do caminho bioquímico para a formação das macromoléculas de lignina é a desidrogenação enzimática dos alcoóis *p*-hidroxicinâmicos, produzindo sistemas de anéis aromáticos mesoméricos com a ausência de um hidrogênio. A figura 16 mostra a formação dos radicais fenoxila estabilizados por ressonância para o álcool coniferílico.

Somente quatro radicais fenoxila (I-IV, figura 16) estão envolvidos na biossíntese de lignina, o radical V é estericamente impedido e termodinamicamente desfavorável (GLASSER, 1980). Os principais modos de acoplamento dos radicais são mostrados na tabela 10. A densidade eletrônica nos diferentes sítios determina a frequência dos diferentes acoplamentos. Através de cálculos de mecânica quântica foi deduzido que todos os radicais fenoxila têm altas densidades eletrônicas (π) nos átomos de oxigênio fenólico, favorecendo assim a formação de ligações aril éter como as ligações β -O-4, a ligação mais freqüente em ligninas de madeira de folhosas e coníferas (GLASSER, 1980).

Tabela 10 - Modos de acoplamento dos radicais fenoxila dos alcoóis p-hidroxicinâmicos

	I	II	III	IV
I	Peróxido instável	β -O-4	4-O-5	1-O-4*
II	β -O-4	β - β	β -5	β -1
III	4-O-5	β -5	5-5	1-5*
IV	1-O-4*	β -1*	1-5*	1-1*

Fonte: Fengel e Wegener (1984), p. 137.

Figura 16 - Desidrogenação enzimática do álcool coniferílico produzindo radicais fenoxila
Fonte: (FENGEL e WEGENER, 1984), p. 136.

A polimerização dos precursores monoméricos é realizada por reações de acoplamento. A primeira etapa da polimerização é a formação de estruturas diméricas, denominadas então dilignóis. As etapas seguintes da polimerização são

chamadas de polimerização terminal, envolvendo um acoplamento de monolignóis com os grupos finais fenólicos de di- ou oligolignóis ou um acoplamento de dois radicais de grupo final, rendendo uma macromolécula entrecruzada via tri-, tetra-, penta- e oligolignóis (FENGEL e WEGENER, 1984).

Na formação da lignina é evidente que essas macromoléculas não são formadas por uma genética prescrita, por um mecanismo regular, mas por um acoplamento randômico de lignóis para formar uma macromolécula não linear. A construção final da lignina é, portanto, determinada principalmente pela reatividade e frequência das unidades de crescimento envolvidas na polimerização. Além disso, em uma mesma planta é possível encontrar diferentes distribuições de precursores em diferentes tecidos ou células, e a estrutura tridimensional da lignina também se altera entre a parede celular e a lamela média. Partindo de um ponto de vista morfológico, o crescimento das moléculas de lignina é forçado para preencher os espaços entre os elementos polissacarídicos fibrilares pré-formados da parede celular. A incorporação da lignina hidrofóbica provoca uma ocupação dos espaços das paredes celulares (FENGEL e WEGENER, 1984).

2.5.3. Modelos estruturais de lignina

Como a macromolécula de lignina não pode ser descrita por uma simples combinação de uma ou poucas unidades monoméricas, por um ou poucos tipos de ligação como no caso da celulose ou das polioses, a estrutura da lignina ainda é matéria de estudos e modelos vêm sendo propostos.

Embasado em dados de diversas análises químicas de ultravioleta (UV), infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) e de

carbono (RMN ^{13}C), um esquema estrutural foi proposto por Nimz (1974) para a lignina de faia (figura 17). Ele consiste de vinte e cinco unidades fenilpropânicas incluindo seis unidades que podem ser substituídas por estruturas modificadas. A composição pode ser descrita pela fórmula $\text{C}_9\text{H}_{7,16}\text{O}_{2,44}(\text{OCH}_3)_{1,36}$ que é bem próxima a fórmula correspondente da lignina da madeira de faia moída e isolada (FENGEL e WEGENER, 1984).

Figura 17 - Modelo estrutural de lignina de faia de acordo com Nimz (NIMZ, 1974)
Fonte: Fengel e Wegener (1984), p. 148

2.5.4. Heterogeneidade das ligninas

A classificação das ligninas em ligninas de madeira de folhosa, de conífera e de gramíneas não satisfaz todos os resultados obtidos para as inúmeras ligninas, então um sistema de classificação mais confiável foi estabelecido, no qual todas as ligninas são divididas em três grandes grupos: ligninas guaiacila (ligninas-G),

siringila-guaiacila (ligninas-GS) (dicotiledôneas) e siringila-guaiacila-p-hidroxifenila (ligninas-GSH) (gramíneas ou monocotiledôneas) (FENGEL e WEGENER, 1984).

Os diferentes tipos de lignina bem como as suas respectivas ligações determinam a escolha do método e das condições experimentais que serão usadas para o isolamento, caracterização e estudo das propriedades químicas das ligninas (FENGEL e WEGENER, 1984; CURVELO, 1992).

A estrutura química da lignina e a sua distribuição de massa molar dependem da idade e também do tipo de planta, ou seja, madeira de conífera, de folhosa ou gramínea. Existem vários métodos de isolamento e fracionamento de lignina que podem ser usados para obter frações de polidispersividade reduzida como também de grande heterogeneidade (BOTARO e CURVELO, 2009).

Botaro e Curvelo (2009) realizaram experimentos de polpação acetossolve de fibra de bagaço de cana-de-açúcar e precipitaram a lignina recuperada do licor negro. Essa lignina foi fracionada em uma coluna preparativa GPC. A tabela 11 mostra a massa molar ponderal e numérica média das diversas frações obtidas (BOTARO e CURVELO, 2009).

O fracionamento da lignina organossolve do bagaço de cana em uma coluna preparativa de GPC resultou em dezenove frações, as quais foram caracterizadas. A massa molar e a polidispersividade mostraram um perfil descontínuo e não homogêneo de separação. Essa grande heterogeneidade da lignina é devido à variabilidade do processo biossintético entre as espécies de plantas, e também ao método de isolamento utilizado (BOTARO e CURVELO, 2009).

Tabela 11 - Massa molar ponderal e numérica média de dezenove frações de lignina acetossolve obtidas por GPC preparativa

Fração	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	Massa (%)
Acetossolve	14320	1250	11,4	100
1d	50000	1740	28,7	5,2
2d	28970	1360	21,3	11,2
3d	26300	1200	21,8	9,1
4d	19900	1370	14,5	15,1
5d	8000	1160	6,9	17,7
6d	2170	860	14,0	11,4
7d	3900	720	5,4	9,0
8d	920	490	1,9	7,8
9d	3180	720	4,4	4,5
10d	740	460	1,6	3,3
11d	950	470	2,0	2,6
12d	810	410	2,0	0,7
13d	630	290	2,2	0,7
14d	570	330	1,7	0,5
15d	1580	310	5,1	0,2
16d	700	330	2,1	0,2
17d	14260	270	51,9	0,1
18d	1190	370	3,2	0,1
19d	3830	340	11,0	0,8

Fonte: Botaro e Curvelo (2009), p. 3804.

Na literatura encontram-se vários dados sobre fracionamento de ligninas técnicas de várias espécies de madeira obtidas por outros métodos de isolamento como Kraft, sulfito e explosão a vapor e suas respectivas caracterizações por GPC que possibilitam ao leitor visualizar essa heterogeneidade (GELLERSTEDT e HENRIKSSON, 2008).

2.6. Biorrefinaria

2.6.1. Conceito e tecnologias

De acordo com o Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL) dos Estados Unidos da América (EUA), uma biorrefinaria é um complexo fabril que

integra processos de conversão de biomassa e equipamentos para produzir combustíveis, energia, e vários insumos químicos. As biorrefinarias industriais têm sido consideradas como o caminho mais promissor para a criação de novas indústrias domésticas biobaseadas (HETTENHAUS, 2006; ORTS; HOLTMAN e SEIBER, 2008).

Atualmente três sistemas de biorrefinaria estão em pesquisa e desenvolvimento. A primeira é a biorrefinaria que usa como matérias-primas cereais e/ou milho, a segunda é biorrefinaria verde que usa biomassa úmida como grama, alfafa e cereal não maduro e a terceira é a biorrefinaria de matéria-prima lignocelulósica (*Lignocellulosic Feedstock Biorefinery*, LCF) que usa biomassa contendo celulose e/ou resíduos agroindustriais como, por exemplo, bagaço de cana-de-açúcar, casca e serragem de madeira (KAMM e KAMM, 2004a).

A indústria do papel e polpa celulósica tem mostrado interesse no desenvolvimento da biorrefinaria lignocelulósica através do estudo do potencial de integração da biomassa e da gaseificação do licor negro em seus processos produtivos (BLANCO-ROSETE e WEBB, 2008; HUANG et al., 2009). A figura 18 mostra um diagrama de bloco do processo produtivo de uma biorrefinaria lignocelulósica integrada. A biorrefinaria lignocelulósica integrada (*Integrated Forest Biorefinery*, IFBR) é uma das prioridades devido a ela oferecer a maior expectativa de comercialização em um futuro próximo. Através do diagrama mostrado na figura 18 é possível perceber como o projeto da biorrefinaria pode ser facilmente integrado a indústria de papel e polpa celulósica, visto que os principais produtos, celulose e lignina, são produzidos em larga escala por esse tipo de indústria, e essa possui todo o *know-how* para modificar a tecnologia existente para uma biorrefinaria integrada (HUANG et al., 2009). As equações gerais de conversão da biomassa em

uma biorrefinaria lignocelulósica (LCF) propostas por Kamm e Kamm (2004a) são apresentadas na figura 19.

Figura 18 - Diagrama de bloco do processo de uma biorrefinaria lignocelulósica integrada (adaptado de Huang et al. (2009), p. 208.

Figura 19 - Equações gerais de conversão da biomassa em uma biorrefinaria lignocelulósica (LCF) (KAMM e KAMM, 2004a)

Este trabalho pretende focar o terceiro tipo de biorrefinaria, a biorrefinaria lignocelulósica, e como matéria-prima o bagaço de cana-de-açúcar. Nesse tipo de biorrefinaria a celulose e a lignina podem ser separadas das polioses através de processos de pré-hidrólise ou pré-tratamento. Esse processo de pré-hidrólise pode ser realizado em uma ampla faixa de pH, e por isso pode ser denominado ácido, neutro (auto-catalisado) ou básico. A pré-hidrólise neutra ou auto-catalisada tem a vantagem de não produzir efluente excessivamente ácido ou básico, e em

decorrência disso os equipamentos não sofrem tanto com problemas ligados à corrosão, porém existe a necessidade de uma etapa posterior de hidrólise dos oligômeros liberados a xilose. Tanto a pré-hidrólise ácida quanto à básica tem a vantagem de ocorrerem mais rapidamente devido à presença de catalisadores efetivos, um ácido ou base, enquanto a hidrólise em pH próximo a neutralidade é promovida devido à presença do ácido acético proveniente da hidrólise dos grupos acetila das polioses. No caso da pré-hidrólise ácida a fração de xilana é totalmente convertida a xilose, o que elimina a necessidade de etapa posterior de hidrólise.

A xilose e a glicose provenientes do pré-hidrolisado podem ser fermentadas a etanol usando *Escherichia Coli* FBR5, um microorganismo geneticamente modificado e estável na presença de fenóis (QURESHI et al., 2006). Esse microorganismo foi desenvolvido para produzir etanol em altas quantidades usando fibra de milho hidrolisada e outros resíduos agrícolas (DIEN et al., 2000). Alternativamente a produção de bioetanol, esse pré-hidrolisado pode ser utilizado em outras plataformas da biorrefinaria para produzir uma ampla faixa de produtos como em uma refinaria de petróleo. A lista de produtos complementares ao bioetanol contempla, por exemplo: (a) ácido lático e seus derivados lactato de etila, ácido acrílico e polímeros acrílicos, poli(ácido lático), ésteres acrílicos, acrilamida e hidroxiamidas (ORTS; HOLTMAN e SEIBER, 2008); (b) ácido 3-hidroxipropanóico e seus derivados ácido malônico e 1,3-propanodiol (ORTS; HOLTMAN e SEIBER, 2008); (c) ácido succínico e seus derivados N-metilpirrolidona, 2-pirrolidona, γ -butirolactona, 1,4-butanodiol, náilons e poliésteres, succinidiamida e 1,4-diaminobutano (ORTS; HOLTMAN e SEIBER, 2008).

A celulose pode ser separada das matérias-primas lignocelulósicas através de processos de polpação como soda antraquinona, Kraft, sulfito (ácido, neutro e

básico) e organossolve. Desta forma a celulose obtida pode ser classificada em fibras longas e curtas, sendo que ambas podem ser usadas com sucesso tanto na fabricação de papel quanto ser hidrolisadas, e conseqüentemente convertidas à glicose através de hidrólise ácida diluída, concentrada e/ou enzimática (HUANG et al., 2009). No processo de hidrólise ácida de celulose, a celulose amorfa e cristalina são hidrolisadas em diferentes velocidades, então ao final do processo haverá um resíduo celulósico mais cristalino resistente ao ataque ácido que pode ser novamente hidrolisado em condições mais severas (XIANG; KIM e LEE, 2003a; XIANG et al., 2003b) ou usado em aplicações de celulose e celulose microcristalina ou em biocompósitos (HUANG et al., 2008). A glicose proveniente pode ser fermentada a etanol de segunda geração ou utilizada em outras plataformas da biorrefinaria para produção de produtos de potencial valor de mercado (KAMM e KAMM, 2004b), em particular, o 2-furfuraldeído (furfural) e o hidroximetil-2-furfuraldeído (HMF). O furfural é o material de partida para a produção do náilon 6,6 e o náilon 6. O processo original para a produção de náilon 6,6 foi desenvolvido a partir de furfural (KAMM e KAMM, 2004b). Ele pode também ser usado para produzir politetrametileno éter glicol (PTMEG) para a produção de Lycra® e Spandex, lubrificantes, adesivos, plásticos, resinas de fundição e moldes para componentes de metal fundido como também para conversão a ácido levulínico (ARATO; PYE e GJENNESTAD, 2005).

O etanol hidratado pode ser usado como combustível automotivo e o etanol anidro como aditivo, como no caso do Brasil onde ele é adicionado à gasolina na proporção de 25% (v/v). O etanol ainda pode ser convertido em eteno por métodos químicos como é bem conhecido, e em uma série de todos químicos de larga escala para a produção de importantes produtos como, por exemplo, polietileno e poli-

(acetato de vinila). Alternativamente, a glicose pode ser convertida por microorganismos a produtos como hidrogênio, metano, propanol, acetona, butanol, butanodiol, ácido succínico, láctico e itacônico dentre vários outros produtos de interesse comercial (ZEIKUS; JAIN e ELANKOVAN, 1999; KAMM e KAMM, 2004b).

A lignina dissolvida no licor negro após o processo de polpação pode ser posteriormente recuperada e gaseificada a fim de se produzir gás de síntese, rico em hidrogênio e monóxido de carbono. O gás de síntese resultante precisa ser submetido a operações de limpeza para quebrar o alcatrão e óleos formados e remover os particulados (LASER et al., 2009). De acordo com Wright e Brown (2007), Stöcker (2008) e Laser et al. (2009), o gás de síntese pode ser usado mais adiante tanto em sínteses do tipo Fischer-Tropsch (F-T) com o objetivo de produzir produtos como parafinas (C_nH_{2n+2}) e olefinas (C_nH_{2n}) que podem variar de metano a compostos de alta massa molar, quanto combustíveis e insumos químicos valiosos, e também para produzir eletricidade e vapor para o processo (HUANG et al., 2008). Os compostos fenólicos de baixa massa molar presentes no licor negro também podem ser usados para a produção de resinas fenólicas.

A lignina recuperada após o processo de polpação ainda pode ser usada em diversas aplicações incluindo aplicações específicas como em adesivos, emulsificante de concreto, materiais de fricção de freio, antioxidantes de asfalto e em revestimentos (ARATO; PYE e GJENNESTAD, 2005).

2.7. Hidrólise ácida de celulose

Os processos de hidrólise de celulose podem ser classificados em duas categorias distintas: ácido diluído (concentração do ácido menor do que 5% m/v) ou

concentrado (concentração do ácido maior do que 5% m/v) e enzimático. Dentre as duas categorias de hidrólise apresentadas, este trabalho pretende dar especial atenção a primeira, e mais especificamente à hidrólise ácida diluída. A hidrólise ácida de celulose pode ser representada por uma série de reações como é mostrado a seguir pelo esquema (1):

A maioria dos dados publicados na literatura tem sido sobre pesquisa baseada em hidrólise ácida diluída e os ácidos mais comumente empregados são o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico (XIANG, 2002). O maior interesse na pesquisa em hidrólise ácida diluída é resultado de que esse processo é economicamente mais favorável para produção de bioetanol, visto que ele é baseado em baixo consumo de ácido o que diminui os custos com matéria-prima e equipamentos devido à menor corrosividade do processo. Embora esse processo possua suas vantagens econômicas, nenhum dado sustentável em longo prazo para desenvolvimento do processo em escala comercial tem sido apresentado.

Quando o ácido diluído é usado, o processo requer altas temperaturas e pressões para alcançar taxas aceitáveis de hidrólise à glicose em tempos razoavelmente curtos devido à inacessibilidade dos cristalitos de celulose (SAEMAN, 1981). Devido à natureza seqüencial da reação, o rendimento de glicose é limitado. Na prática, o rendimento máximo alcançável não excede 50-60% quando a reação é feita em batelada, o que se torna a primeira preocupação acerca desse processo. Um lado positivo é que a quantidade de ácido utilizada é geralmente tão pequena que a recuperação não se faz necessária (ABASAEED, 1987).

De acordo com Saeman foi observado que ao contrário da hidrólise ácida diluída, a hidrólise empregando ácidos concentrados resulta em um intumescimento disruptivo com conseqüente solubilização da celulose e insignificante destruição do carboidrato. Este efeito diminui a razão k_2/k_1 . O produto solúvel em água provindo de tal hidrólise primária é prontamente hidrolisado a glicose com alto rendimento (SAEMAN, 1981). Portanto, em contraste ao processo ácido diluído o processo ácido concentrado pode dar rendimentos maiores de glicose em baixas temperaturas. Por outro lado, o custo do ácido é relativamente alto e esse deve ser recuperado para tornar o processo viável. Avanços na separação da solução ácida contendo os açúcares com a habilidade de recuperar o ácido têm permitido a renovação do interesse no processo de hidrólise ácida concentrada (ABASAEED, 1987). Contudo, a recuperação do ácido é um processo relativamente lento e o custo efetivo dos sistemas de recuperação de ácido é alto e eles também têm sido difíceis de desenvolver. Sem a recuperação do ácido, grandes quantidades de cal (Ca(OH)_2) devem ser usadas para neutralizar o ácido na solução contendo os açúcares. Essa neutralização forma grandes quantidades de sulfato de cálcio, o que requer disposição e cria custo adicional (BADGER, 2002). Outra desvantagem desse processo é a necessidade de equipamento resistente a corrosão ácida o que também contribui para o alto custo do processo, caso contrário o processo tem um rendimento pobre em glicose devido a muitas reações laterais que degradam a mesma gerando impurezas (ABASAEED, 1987).

2.7.1. Histórico do desenvolvimento da pesquisa em hidrólise ácida diluída

A sacarificação de biomassa celulósica via hidrólise ácida diluída tem uma história tão longa quanto o processo enzimático. A sacarificação de madeira catalisada por ácido iniciou-se na Alemanha no início dos anos 40 (FAITH, 1945). Uma série de investigações em escala piloto para produção de açúcares de madeira foi realizada nos Estados Unidos pelo Laboratório de Produtos Florestais (*Forest Product Laboratory*, USA) logo após a Segunda Grande Guerra Mundial (PLOW et al., 1945; GILBERT; HOBBS e LEVINE, 1952). Um grande número de plantas em escala comercial para obtenção de açúcares e produção de etanol e outros produtos como, por exemplo, furfural e leveduras, também entraram em operação em várias partes da antiga União Soviética. Nos anos recentes, contudo, o tratamento de biomassa lignocelulósica com ácido sulfúrico diluído tem sido primeiramente usado como meio de pré-tratamento para hidrólise enzimática de celulose. A hidrólise de celulose convencional baseada em ácido diluído tem sido impopular desde que ela possui problemas técnicos inerentes. Esse processo tem o inconveniente dos açúcares serem decompostos sob condições severas suficientes para promover a hidrólise de celulose, ou seja, alta temperatura e baixo pH (XIANG, 2002).

Apesar disto diminuir o interesse na tecnologia ácida, os esforços na pesquisa baseada nesta tecnologia continuaram. Um número de diferentes configurações de reatores têm sido proposto e estudado, incluindo reatores de “*plug-flow*” (THOMPSON e GRETHLEIN, 1979), reatores de percolação (CAHELA; LEE e CHAMBERS, 1983), reatores de percolação progressiva em batelada (WRIGHT; BERGERON e WERDENE, 1987), e reatores de contra-corrente e co-corrente (SONG e LEE, 1982; LEE; WU e TORGET, 2000). Novos desenvolvimentos em estudos cinéticos também têm surgido. O ímpeto para novos trabalhos cinéticos tem

vindo da exploração de uma larga faixa de condições de reação em termos de temperatura e concentração de ácido (MOK; ANTAL e VARHEGYI, 1992). O trabalho de desenvolvimento de reatores tem sido continuamente perseguido para ambas as hidrólises de hemiceluloses (KIM; LEE e TORGET, 1993; 1994; TORGET e TEH-AN, 1994) e celulose (CHEN; LEE e TORGET, 1996; TORGET et al., 1996). Novas idéias têm sido desenvolvidas e incorporadas em um novo conceito de reator e estudos de simulação. Esses estudos fundamentais têm permitido uma série de estudos de processos em escala de laboratório no NREL, *National Renewable Energy Laboratory*. Desenvolvimentos recentes ao longo destas linhas têm progredido ao ponto onde a tecnologia de hidrólise ácida tem agora tornado-se uma alternativa viável no processo de sacarificação de biomassa (XIANG, 2002).

Desde a década de 40 vários pesquisadores têm desenvolvido novos processos baseados em hidrólise ácida diluída, como por exemplo, fracionamento em dois estágios desenvolvido por Conner e colaboradores (1985) (CONNER et al., 1985).

2.7.2. Mecanismo de hidrólise de celulose

A celulose é um polímero linear composto por unidades de β -D-glicopirranose unidas por ligações glicosídicas do tipo 1,4. Essas ligações glicosídicas são susceptíveis a hidrólise catalisada por ácido. O mecanismo dessa reação de hidrólise foi investigado durante muitos anos por diversos pesquisadores e o principal mecanismo molecular de hidrólise ácida que foi confirmado através de vários estudos é apresentado na figura 20 (FENGEL e WEGENER, 1984). De acordo com a hipótese de Zucker-Hammett (LAIDLER, 1965) para um mecanismo

unimolecular um gráfico do logaritmo da constante de velocidade, k , contra a função de acidez de Hammett (H_0) deve ser linear, enquanto para um mecanismo bimolecular, o gráfico de $\log k$ contra $\log C_{H^+}$ deve ser linear (LIN, 1992).

Figura 20 - Mecanismo de hidrólise ácida do tipo A-1, unimolecular, das ligações glicosídicas da celulose
Fonte: Fengel e Wegener (1984), p. 269

O mecanismo de hidrólise ácida que leva a quebra das ligações glicosídicas procede-se em três etapas. A primeira etapa começa com um próton de um catalisador ácido que interage rapidamente com o oxigênio glicosídico que une as unidades de β -D-anidroglicose (I), formando o ácido conjugado (II). A segunda etapa é a quebra da ligação C-O do ácido conjugado com a formação do íon carbônio cíclico que adota uma conformação de meia cadeira (III). Em uma terceira etapa, uma unidade de β -D-anidroglicose e um próton são liberados após uma rápida adição de água (XIANG, 2002). O íon carbônio intermediário é formado mais rapidamente no final da cadeia polissacarídica do que no meio, assim o rendimento

de monossacarídeos após hidrólise parcial é maior do que o calculado com base em uma quebra aleatória das cadeias (FENGEL e WEGENER, 1984).

2.7.3. Fatores que influenciam a hidrólise ácida

Embora os princípios de clivagem de ligações glicosídicas pela reação ácida catalisada sejam conhecidos em geral, os dados cinéticos específicos e o curso geral de degradação são influenciados tanto pelo meio ácido aplicado quanto pelas características da celulose (FENGEL e WEGENER, 1984; XIANG, 2002).

O meio hidrolisante pode ser caracterizado por: (1) tipo de ácido; (2) concentração do ácido; (3) força do ácido; (4) temperatura e pressão.

Com relação à celulose, os fatores importantes são: (1) se a reação ocorre em fase homogênea, ácido concentrado, ou em fase heterogênea, ácido diluído, e (2) a acessibilidade no caso de hidrólise heterogênea (FENGEL e WEGENER, 1984; SJÖSTROM, 1993).

Os ácidos são caracterizados pelos seus valores de força ácida (pK_a) (ver tabela 12). A atividade hidrolítica, expressa pelo valor de pH, e a força ácida, expressa pela função de acidez de Hammett ($H_0 = pK_a + \log [B]/[BH^+]$), também influenciam na taxa geral de hidrólise das ligações glicosídicas. Os parâmetros adicionais são a temperatura e a pressão. Geralmente, um aumento da temperatura e da pressão aumenta a velocidade de hidrólise em alguma extensão, dependendo das características do ácido em questão (VINK, 1966).

Tabela 12 - Valores de pK_a para vários ácidos

Tipo de ácido	pK_a
HCl	-6
H ₂ SO ₄	-3
HNO ₃	-1,32
CF ₃ COOH	0,23
H ₃ PO ₄	1,96
HCOOH	3,7
CH ₃ COOH	4,8

Fonte: Fengel e Wegener (1984), p. 271.

Altos rendimentos de glicose e altas taxas de reação não são simplesmente alcançados pela remoção de lignina e hemiceluloses da matéria-prima lignocelulósica. Mesmo materiais celulósicos que nunca tenham tido lignina e hemiceluloses associados a eles, por exemplo, o algodão, são difíceis de hidrolisar sem pré-tratamento (COWLING e KIRK, 1976; MILLETT; BAKER e SATTER, 1976). Esta dificuldade de hidrolisar a celulose é devido a ela consistir de regiões amorfas e cristalinas, e processos de hidrólise ácida que rompam a celulose compreendida nessas duas regiões são necessários para que ocorra reação. As condições requeridas são relativamente brandas para intumescer as regiões amorfas, mas processos drásticos são requeridos para afetar as regiões cristalinas. Isso consiste no maior problema para a hidrólise ácida, a celulose amorfa é rapidamente hidrolisada a glicose e essa a produtos de degradação, enquanto a celulose cristalina leva um tempo maior para ser convertida a uma forma prontamente hidrolisada, portanto, processos seletivos são necessários a fim de aumentar o rendimento de glicose (MILLETT; BAKER e SATTER, 1976).

2.7.4. Hidrólise heterogênea de celulose

Ao contrário do que ocorre na hidrólise ácida concentrada, na hidrólise ácida diluída as regiões cristalinas da celulose não são penetradas pela solução ácida e a hidrólise ocorre em fase heterogênea. Saeman (1945) usou concentrações de ácido que variaram de 0,4 a 1,6% (H_2SO_4) e temperaturas na faixa de 170°C a 190°C na hidrólise de madeira de Pinheiro de Douglas, enquanto Millett et al. (1954) usaram HCl 6,1 mol/L e 108°C para investigar a cinética de hidrólise da reação de vários materiais celulósicos. A seguir as técnicas utilizadas para acompanhar a cinética de reação de hidrólise de celulose em fase heterogênea serão apresentadas e discutidas.

2.7.4.1. Estudos cinéticos por análise de perda de massa

Existem muitas técnicas que podem ser usadas para estudar a cinética de hidrólise da celulose, por exemplo, medidas de perda de massa, viscosidade e grau de polimerização. Entre estas, a medida de perda de massa durante a hidrólise é o método mais direto e simples. Altas temperaturas (150°C-240°C) são normalmente empregadas em estudos de reação heterogênea de hidrólise em meio ácido diluído. Em altas temperaturas, os produtos de hidrólise, glicose solúvel e oligossacarídeos parcialmente solúveis, degradam para formar subprodutos, os quais são insolúveis em meio ácido. Se a glicose e os oligossacarídeos não são removidos rapidamente esses subprodutos são formados e acumulam-se no meio reacional. Essa deposição de substâncias insolúveis sob a celulose é um fator complicador da medida de perda de massa.

Bouchard et al. (1989) encontraram que na hidrólise ácida diluída o potencial de produção de glicose referente ao resíduo celulósico não convertido diminui a medida que a despolimerização aumenta. Esse decréscimo do potencial gerador de glicose é mais pronunciado em altas temperaturas. Bouchard et al. (1989) concluíram que a celulose não convertida é modificada durante a hidrólise e que ela não pode ser quimicamente identificada como celulose quando a reação prossegue. Com base em resultados das análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e infravermelho por refletância difusa (DRIFTS), eles sugeriram que as modificações são mais relacionadas a rearranjos estruturais do que modificações químicas propriamente ditas. Essas modificações dos resíduos de celulose não convertidos observadas por Bouchard et al. (1989) são provavelmente causadas pela deposição de substâncias insolúveis sob a celulose não convertida, ocasionando o escurecimento da mesma (LIN, 1992).

Para a reação de hidrólise ácida diluída, a massa de celulose decresce muito rapidamente no início, e então a velocidade com que se perde massa diminui. A perda de massa inicial rápida é atribuída à hidrólise da fração amorfa da amostra de celulose que é mais susceptível ao ataque ácido. A reação mais lenta é associada com a hidrólise da mais ordenada, ou seja, a fração cristalina do sólido, difícil de atacar. Como mencionado anteriormente, Saeman (1945) foi o primeiro a estudar quantitativamente a hidrólise de celulose em ácido diluído em altas temperaturas. De acordo com os estudos de Saeman (1945), a reação de hidrólise obedece a uma cinética de ordem um. A energia de ativação encontrada para a hidrólise de Pinheiro de Douglas foi de 42,9 kcal/mol. Philipp et al. (1947) hidrolisaram vários materiais celulósicos em ácido clorídrico 6 mol/L e também observaram uma cinética de ordem um após serem feitas correções relativas a presença de subprodutos de

decomposição sobre a celulose. A energia de ativação encontrada nesse estudo foi de 35 kcal/mol.

Empregando uma técnica de percolação, Foster e Wardrop (1951) hidrolisaram algodão e holocelulose em H_2SO_4 2% e temperaturas de 150°C, 160°C e 170°C para diferentes tempos. Estes autores também observaram uma cinética de ordem um. Millet (1954) hidrolisou várias celulosas nativas, mercerizadas e regeneradas com ácido clorídrico em ebulição constante (108,54°C, 1 atm) em um reator de percolação. Em todos os casos a cinética da reação de hidrólise pode ser correlacionada em termos de ordem um até uma extensão de reação correspondente a 90% de perda de massa.

Ant-Wuorinen e Lehtinen (1957) apud Lin (1992) observaram que a hidrólise heterogênea da fração cristalina da celulose nativa obedeceu a uma cinética de ordem um, mas que a fibra mercerizada obedeceu a uma cinética de ordem dois. A fibra regenerada foi caracterizada por uma cinética de reação de ordem intermediária entre 1 e 2. Daruwalla e Shet (1962) analisaram os dados de perda de massa obtidos para a hidrólise heterogênea de algodão Sudanês em HCl 2, 4 e 6 mol/L a 30°C, 60°C e 90°C. Estes autores indicaram que a hidrólise de ambas as frações, amorfa e cristalina, pode ser mais bem descrita por uma cinética de ordem um. As velocidades de hidrólise da região amorfa foram 85 a 190 vezes maiores do que aquelas da região cristalina. As energias de ativação aparentes para a hidrólise heterogênea de ambas as frações foram de aproximadamente 27-28 kcal/mol. Shinouda (1976) apud Lin (1992) relatou que a reação envolvida é de ordem um em ambos os estágios iniciais e finais da hidrólise. Contudo, Shinouda também indicou que existem questões sobre a validade da conclusão que a primeira porção do gráfico da perda de massa contra o tempo provê uma medida da cinética da

hidrólise da região amorfa, enquanto a porção final está associada com a hidrólise apenas dos cristalitos originais.

Nelson (1960) submeteu línter de algodão e viscose rayon à hidrólise drástica e branda. Nelson também hidrolisou algodão mercerizado e descristalizado sob condições drásticas. Em um gráfico do logaritmo da porcentagem do resíduo não hidrolisado contra o tempo, a parte linear da curva indicou que a hidrólise da porção cristalina da celulose obedeceu a uma cinética de ordem um. A fração cristalina do resíduo hidrolisado em qualquer tempo também pode ser calculada por extrapolação. A subtração da fração cristalina da massa original que resta provê uma boa estimativa da fração amorfa presente em qualquer tempo reacional. Os valores obtidos por esse método podem ser usados para determinar a cinética de hidrólise da fração amorfa (LIN, 1992).

As energias de ativação calculadas através dos dados de perda de massa relatados por Nelson variaram de 31,4 a 35,1 kcal/mol para a fração cristalina e de 31,5 a 33,0 kcal/mol para a região amorfa (ver tabela 13). Desde que a fração representada pela região amorfa contém uma combinação de materiais caracterizados por vários graus de ordem lateral (ver seção 2.7.4.2), que podem também cristalizar durante a hidrólise, então esta não seria mais amorfa ou tão amorfa quanto antes. Desta forma, a validade dos valores relatados para a energia de ativação associados com a região amorfa é ainda uma questão em aberto.

Lin et al. (1992) hidrolisaram treze amostras de celulose em reatores de batelada usando como catalisador H_2SO_4 1% e 1,5% nas temperaturas de 160°C, 170°C e 180°C. Nesse estudo a celulose foi hidrolisada até uma perda de massa maior do que 70%. Os dados obtidos indicaram que a velocidade na qual a celulose

é hidrolisada obedece a uma cinética de ordem um. As energias de ativação obtidas a partir das constantes de velocidade de reação para cada amostra de celulose são apresentadas na tabela 14.

Tabela 13 - Energias de ativação aparentes para a hidrólise heterogênea calculadas a partir dos dados de perda de massa

Material	Energia de ativação aparente (kcal/mol)	
	Fração amorfa	Fração cristalina
Línter de algodão	33,0 ± 2,4	33,8 ± 0,6
Algodão mercerizado	31,5 ± 1,4	35,1 ± 0,9
Algodão descristalizado	32,2 ± 1,5	31,4 ± 2,5
Rayon viscase	20,1 ± 1,2	33,4 ± 0,5

Fonte: Nelson (1960), p. 359.

A partir dos dados da tabela 14, Lin et al. (1992) concluíram que a mercerização aumenta a velocidade de hidrólise e que conseqüentemente as energias de ativação para esses materiais foram menores, exceto para α -celulose.

A tabela 15 sumariza algumas energias de ativação relatadas na literatura para a hidrólise de celulose sob diferentes condições reacionais.

Tabela 14 - Dados de amostras de celulose hidrolisadas em H₂SO₄ a 160°C, 170°C e 180°C

Material	Energia de ativação (kcal/mol)	
	H ₂ SO ₄ (1%)	H ₂ SO ₄ (1,5%)
Algodão	42,0	42,0
Rami	41,4	41,2
Linho	40,9	43,9
α -celulose	39,8	42,7
Línter de algodão 1	37,6	-
Línter de algodão 2	38,8	-
Celulose microcristalina	43,8	-
Celulose de abeto	41,5	-
Algodão mercerizado	40,2	36,3
Rami mercerizada	38,5	43,3
Linho mercerizado	38,1	36,4
α -celulose mercerizada	41,5	43,0
Rayon	43,4	38,2

Fonte: adaptada de Lin et al. (1992), p. 1812, 1813.

Tabela 15 - Algumas energias de ativação relatadas na literatura para a hidrólise de celulose e materiais lignocelulósicos

Autor	Catalisador	Temperatura (°C)	Material	Energia de ativação (kcal/mol)
Saeman (1945)	H ₂ SO ₄ (0,4-1,6%)	170-190	Pinheiro de Douglas	42,9
Bhandari et al. (1984)	H ₂ SO ₄ (0,49-1,47%)	155-240	Resíduo de milho	45,3
Foster e Wardrop (1951)	H ₂ SO ₄ (2%)	150-170	Holocelulose	38
Philipp et al. (1947)	HCl (6 mol/L)	~ 100	Línter de algodão e rayon Fortisan	35
Nelson (1960)	HCl (6 mol/L)	80-100	Línter de algodão, rayon viscose e algodão mercerizado e descristalizado	31,4-35,1
Daruwalla e Narsian (1966)	HCl e H ₂ SO ₄ (1 mol/L)	30-70	Algodão e celulose regenerada	27-28
Marx-Figini (1983) apud Lin et al. (1991)	KHSO ₄ (0,5 N)	40-60	Algodão	24

Fonte: Lin, Conner e Hill Jr (1991), p. 422.

A partir dos valores apresentados na tabela 15 fica evidente que as energias de ativação para a hidrólise de celulose são dependentes das condições reacionais. Os valores das energias de ativação relatados por Nelson e Philipp et al. são próximos, desde que esses autores usaram condições reacionais similares. O mesmo pode ser observado para as energias de ativação obtidas por Daruwalla e Narsian e Marx-Figini que empregaram temperaturas de reação similares, embora os catalisadores usados tenham sido diferentes.

2.7.4.2. Conceito de distribuição de ordem lateral

A celulose é formada por longas cadeias que consistem de unidades repetitivas de celobiose. Essas longas cadeias agregam-se para formar a

superestrutura da celulose nativa na planta. O modo pelo qual as cadeias de celulose se agregam está intimamente relacionado com a acessibilidade da celulose, que é um fator importante que controla a reatividade química e o fenômeno de absorção dos substratos de celulose. A acessibilidade da celulose literalmente significa a susceptibilidade da estrutura da celulose ao ataque de reagentes químicos. A ambigüidade desta definição é imediatamente compreensível, desde que o grau de susceptibilidade pode variar com os tipos de reagentes químicos, métodos de medida e condições experimentais (LIN, 1972).

Para explicar a falta de conformidade entre os vários métodos de determinação de cristalinidade e de acessibilidade para os materiais celulósicos, o conceito de distribuição de ordem lateral foi introduzido por Marchessault e Howsmon (1957). De acordo com esse conceito, a celulose contém cristalitos, regiões amorfas e algumas estruturas de ordem intermediária. Como mostrado na figura 21, a celulose é composta de regiões de ordem crescente, $\bar{o}_1$, $\bar{o}_2$, $\bar{o}_3...$, associadas com as quantidades q_1 , q_2 , $q_3...$, respectivamente. Se um volume V é tomado em algum ponto na estrutura como uma origem, este volume passará a abranger um determinado número de moléculas de celulose para o qual é possível definir um grau de ordem de acordo com a equação (2):

$$\bar{O} = \frac{[OH_c]}{[OH_t]} \quad (2)$$

onde $[OH_c]$ é o número total de ligações de hidrogênio na região e $[OH_t]$ é o número total possível de ligações de hidrogênio se todas as moléculas estão perfeitamente cristalizadas. Assim $\bar{O}$ representa o grau de perfeição do empacotamento da celulose em um volume V com limite de $0 < \bar{O} < 1$. Se o volume é bem escolhido e é representativo em todas as direções através da fibra, ele passará a abranger outras

ordens $\bar{o}_1, \bar{o}_2, \bar{o}_3 \dots \bar{o}_n$ com a repetição estatística de ordens idênticas, e toda a estrutura pode ser representada como um espectro de ordem como mostrado na figura 21. A quantidade q_t representa a fração do total de celulose que existe em regiões tendo uma ordem $\bar{o}_t$, e é evidente que determinadas quantidades de celulose, $q_1, q_2, q_3 \dots q_n$, podem ser associadas com ordens $\bar{o}_1, \bar{o}_2, \bar{o}_3 \dots \bar{o}_n$. Se Q_n é a quantidade de celulose com ordem superior a e incluindo $\bar{o}_n$, então:

$$Q_n = \sum_{i=0}^{i=n} q_i \quad (3)$$

na qual Q_n torna-se a quantidade de celulose presente na amostra que tem uma ordem até e incluindo $\bar{o}_n$.

Figura 21 - Distribuição de ordem lateral da celulose. $\bar{o}$ representa a ordem e q representa a quantidade de celulose em cada ordem
Fonte: Lin (1972), p. 312.

Se valores apropriados de Q são colocados em um gráfico contra os correspondentes valores de $\bar{o}$, uma curva somatória como mostrado na figura 22a é

obtida como resultado. A diferenciação da curva somatória rende a curva de distribuição mostrada na figura 22b que dá a fração de material com ordem $\bar{o}_n$. As diferenças observadas nos valores de cristalinidade podem então ser interpretadas como devido ao fato de que vários métodos de medida não definem cristalinidade no mesmo nível de ordem. Assim, uma fibra altamente cristalina com regiões amorfas relativamente limitadas seria consistente com a curva 2, enquanto uma fibra rica em material desordenado seria consistente com a curva 1.

Figura 22 - (A) Curva somatória de massa-ordem para ordem lateral em celulose; (B) Curva de distribuição esquemática de ordem lateral para celulose: (1) baixa ordem lateral; (2) alta ordem lateral
Fonte: Marchessault e Howsmon (1957), p. 32.

2.7.4.3. Cinética de hidrólise ácida de celulose

O estudo cinético da hidrólise de celulose foi primeiramente realizado por Saeman (1945). Baseado em experimentos usando madeira de Pinheiro de Douglas em um reator de baletada, a hidrólise ácida diluída foi descrita usando duas reações de ordem um homogêneas consecutivas, representadas pelo esquema de reação (4) a seguir.

Este modelo considera a hidrólise de celulose para produzir glicose, a qual pode ser transformada em outros produtos. Ambas as reações (de produção e decomposição de glicose) são consideradas irreversíveis (AGUILAR et al., 2002; RODRIGUEZ-CHONG et al., 2004; GAMEZ et al., 2006). A hidrólise das ligações glicosídicas normalmente segue uma reação de ordem um (DARUWALLA e SHET, 1962; SPRINGER, 1966). A taxa individual de hidrólise depende dos parâmetros do ácido e da amostra como discutido anteriormente na seção 2.7.3. As equações de velocidade de reação que descrevem a hidrólise de celulose e a concentração de glicose no meio reacional são:

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 C \quad (5)$$

$$\frac{dG}{dt} = k_1 C - k_2 G \quad (6)$$

Integrando a equação (5) entre os limites C_0 a C_t e 0 a t , tem-se com resultado a equação (7):

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -k_1 t \quad (7)$$

A equação (7) pode ser então reescrita na seguinte forma:

$$C = C_0 e^{(-k_1 t)} \quad (8)$$

Substituindo o termo C na equação (6) pela igualdade mostrada na equação (8), tem-se a equação (9) a seguir:

$$\frac{dG}{dt} = C_0 e^{(-k_1 t)} - k_2 G \quad (9)$$

Esta equação é linear de primeira ordem e pode ser resolvida por uma variedade de métodos. Rearranjando a equação (9) e obtendo a soma das soluções homogênea e particular, essa equação pode ser reescrita na forma apresentada mais adiante pela equação (11).

As constantes de velocidade de reação, k_1 e k_2 , seguem uma dependência com a temperatura de acordo com o postulado por Arrhenius, com um termo adicional indicando o efeito do ácido na seguinte forma:

$$k_i = A_i C^{m_i} e^{\left(\frac{-E_i}{RT}\right)} \quad (10)$$

onde k_i é a constante de velocidade de ordem um (min^{-1}), A_i é o fator pré-exponencial de Arrhenius (min^{-1}), C é a concentração do ácido (% m/v), m_i é o expoente que indica a ordem de reação com relação ao ácido, E_i é a energia de ativação de Arrhenius (J/mol) com i igual a 1 para a hidrólise de celulose e 2 para a decomposição de glicose, R é a constante dos gases (8,3144 J/K·mol) e T é a temperatura absoluta (K). Esses quatro parâmetros são determinados experimentalmente e têm variado de acordo com o tipo de ácido e o substrato celulósico utilizado. O rendimento de glicose, o foco da maioria dos estudos de hidrólise, é avaliado de acordo com a equação (11) abaixo, já em sua forma integrada:

$$G = C_0 \left[\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right] (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) + G_0 e^{-k_2 t} \quad (11)$$

onde G é a concentração de glicose (g/L), C_0 e G_0 são as concentrações iniciais (g/L) de celulose (expressa como glicose potencial) e de glicose, respectivamente, k_1 e k_2 são as constantes de velocidades para as duas reações consecutivas de ordem um

(min.⁻¹) e t é o tempo (min.). Assumindo $G_0 \approx 0$, a equação (11) pode ser simplificada para a forma apresentada pela equação (12) (GAMEZ et al., 2006):

$$G = C_0 \left[\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right] (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (12)$$

A quantidade de celulose presente diminui constantemente e a quantidade de produtos de decomposição aumenta também constantemente. A quantidade de glicose produzida alcança um máximo e o tempo no qual esse máximo é alcançado é dado pela equação (13):

$$t_{\max} = \left(\frac{1}{k_2 - k_1} \right) \ln \frac{k_2}{k_1} \left(1 + \frac{G_0}{C_0} - \frac{k_2 G_0}{k_1 C_0} \right) \quad (13)$$

Quando a concentração inicial de glicose é zero, $G_0 = 0$, a equação (13) pode ser simplificada a forma mostrada a seguir pela equação (14).

$$t_{\max} = \left(\frac{\ln k_2 - \ln k_1}{k_2 - k_1} \right) \quad (14)$$

O rendimento máximo de glicose pode ser calculado através da equação (15) aproximada:

$$G_{\max} = C_0 \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\left(\frac{k_2}{k_1 - k_2} \right)} \quad (15)$$

onde $G_{\max}$ (g/L) é a concentração máxima de glicose, C_0 (g/L) é a concentração inicial de celulose convertida em glicose potencial e k_1 e k_2 são as constantes de velocidade de ordem um para a reação de hidrólise de celulose e decomposição de glicose, respectivamente.

Essas equações cinéticas são geralmente usadas para descrever as reações em fase homogênea. Portanto, no exato sentido, elas se aplicam apenas a glicosídeos, oligômeros e polissacarídeos que estejam prontamente ou totalmente solúveis no meio hidrolisante. Uma reação totalmente heterogênea acontece no caso de hidrólise parcial com ácidos altamente diluídos, rendendo a então chamada hidrocélulose, um produto com grau de polimerização reduzido, mas altamente cristalino (NELSON, 1960; FENGEL e WEGENER, 1984). A taxa de hidrólise heterogênea de celulosas, a qual é 1 a 2 ordens de magnitude menor do que aquela para a hidrólise homogênea, é influenciada principalmente pelo grau de cristalinidade e pelo estado de intumescimento da celulose. Ambas as características podem ser influenciadas pela desintegração mecânica e/ou por procedimentos de descristalização (MILLETT; EFFLAND e CAULFIELD, 1979; PHILIPP et al., 1979).

Existem várias modificações do modelo cinético originalmente proposto por Saeman (1945). O modelo proposto por Saeman não contempla um importante fator relacionado à fração de celulose amorfa mais facilmente hidrolisável. A celulose amorfa é hidrolisada mais rapidamente a glicose, de modo que a concentração inicial de glicose deveria ser assumida. Um novo modelo foi proposto por Conner et al. (1986) (figura 23). Este modelo incorpora o efeito da capacidade neutralizante do substrato, a presença de celulose prontamente hidrolisável e as reações de reversão e decomposição de glicose em meio ácido. Entende-se por reações de reversão de glicose aquelas que levam a formação de oligossacarídeos ou açúcares anidros.

O modelo foi desenvolvido especificamente para aplicação em hidrólise de madeira pré-hidrolisada em ácido sulfúrico diluído. Ele pode ser usado ainda para prever a concentração de glicose, de compostos de reversão, a quantidade de

celulose residual e a degradação de glicose devido à desidratação como uma função da concentração de ácido, temperatura e tempo de reação.

Figura 23 - Modelo de hidrólise de celulose e das reações de reversão e decomposição de glicose proposto por Conner et al. (1986)

Outra modificação importante no desenvolvimento do modelo cinético de hidrólise ácida de celulose foi à descrição de rotas preferenciais durante a hidrólise. Usando análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia por refletância difusa de infravermelho, Bouchard et al. (1989) detectaram algumas mudanças significativas na estrutura química da celulose não hidrolisada e Mok et al. (1992) confirmaram esses resultados. As condições de hidrólise estavam dentro da faixa de temperatura de 200°C-240°C e concentrações de ácido sulfúrico de 0,2 a 1,0% foram usadas. Ambos os estudos relataram que existe uma porção de celulose, ou oligômeros não hidrolisáveis, que não podem ser hidrolisados a glicose mesmo após posterior tratamento, e essa poderia ser a maior razão para os limites aparentes dos rendimentos de glicose situarem-se em torno 60-65%. O esquema de reação hipotético inclui rotas paralelas para a degradação de celulose (figura 24).

Esta teoria implica que menores rendimentos de glicose não são necessariamente devidos somente a degradação de glicose ou reações de reversão

e que rotas paralelas deveriam ser incorporadas em qualquer modelo cinético que visa prever com precisão os rendimentos de glicose. Um resultado secundário desse estudo é a proposição de que processos de maior severidade induzem a rearranjos estruturais que afetam as propriedades térmicas da celulose. Assim, as modificações da celulose durante as reações de maior severidade são mais estruturalmente do que quimicamente relacionadas (JACOBSEN e WYMAN, 2000; XIANG, 2002).

Figura 24 - Proposta de rota de reações de hidrólise de celulose de acordo com Mok e Antal (1992)

Várias modificações têm sido aplicadas ao modelo de hidrólise de celulose e alguns estudos encontraram que é mais importante incluir a capacidade neutralizante do substrato na cinética (CAHELA; LEE e CHAMBERS, 1983; BOUCHARD et al., 1989; ESTEGHLALIAN et al., 1997). A capacidade neutralizante foi correlacionada com o conteúdo de cinzas do material por Saeman (1945). Maloney et al. (1985) levaram em conta não somente a capacidade neutralizante da biomassa, mas também a dissociação reduzida do ácido sulfúrico em altas temperaturas. Corrigindo o rendimento por ambos os fatores, a capacidade de neutralização de 3,5 g de ácido sulfúrico/kg de biomassa (bétula branca) foi encontrada por esses pesquisadores. Cahela et al. (1983) relataram que minerais contidos no substrato poderiam neutralizar até 70% do ácido, fazendo-se, portanto, necessário incluir um fator de correção relativo a capacidade de neutralização do ácido no modelo cinético. Harris et al. (1985) propuseram cálculos detalhados de

acidez e capacidade neutralizante para encontrar a concentração molar do íon H^+ ($[H^+]$), que deve ser usada na equação de velocidade no lugar do termo C na equação de Arrhenius, a qual é expressa em porcentagem.

$$k_i = A_i [H^+]^n e^{\left(\frac{-E_i}{RT}\right)} \quad (16)$$

Da mesma maneira, Conner et al. (1986) correlacionaram constantes usando a $[H^+]$, a qual foi efetivamente determinada através da capacidade neutralizante do substrato, da quantidade e da concentração do ácido aplicado. Foi então assumido que todos os cátions no substrato estavam imediatamente disponíveis e ativos de tal maneira que:

$$[H^+] = \text{molalidade do ácido adicionado} - \text{molalidade dos cátions} \quad (17)$$

Além do efeito neutralizante exercido pelos minerais contidos na biomassa, os experimentos com celulose e hemiceluloses trazem evidências a favor da ocorrência de oligômeros intermediários (XIANG; KIM e LEE, 2003a). Kim e Lee (1987) relataram aumento no rendimento de glicose após hidrólise secundária, a qual foi conduzida em H_2SO_4 4% a $121^\circ C$ por 1 hora. Entende-se por hidrólise secundária aquela aplicada a um hidrolisado obtido em um determinado reator, na qual a concentração de H_2SO_4 é corrigida para 4% e a hidrólise é feita em condições de temperatura mais baixa, proporcionando a hidrólise dos oligômeros a glicose e evitando a degradação da glicose já existente no meio reacional. Os oligômeros também foram encontrados por serem particularmente significantes em um estudo de pré-tratamento hidrotérmico realizado por Kubikova et al. (1996), os quais observaram que a concentração máxima de material solubilizado pode ser maior que o triplo através da recirculação dos eluentes.

Abatzoglou et al. (1990) observaram a presença de oligômeros durante a hidrólise de α -celulose sob condições de temperatura dentro da faixa de 200°C-240°C e baixa concentração de ácido (0,2-1%). Foram observadas quantidades significantes de oligoderivados no hidrolisado nos estágios mais precoces da hidrólise. Estes autores detectaram a presença de oligômeros usando a técnica de GPC. A mais simples extensão do modelo clássico de Saeman (1945) requer a adição de uma reação relacionada à formação dos oligoderivados como segue:

Então três novos modelos foram derivados das seguintes condições:

1. A reação de oligoderivados a glicose está em equilíbrio, $\beta k_1 = \gamma k_1$;
2. A reação de oligoderivados a glicose não está em equilíbrio, $\beta k_1 \neq \gamma k_1$;
3. Sem reações de repolimerização, $\gamma = 0$.

O terceiro modelo foi encontrado como sendo o mais preciso na predição dos resultados experimentais, e foi relatado que para conversão de celulose até 30%, os oligoderivados são os produtos mais abundantes. Devido à conversão de oligômeros a glicose ser de duas a três vezes mais rápida do que a hidrólise de celulose a oligômeros solúveis, a formação de oligômeros não foi reconhecida previamente. Esse resultado permitiu sugerir o uso de um processo de duas etapas para a obtenção ideal de glicose na qual a reação de celulose a oligômeros ocorreria em um primeiro estágio, seguido pela reação de oligômeros a glicose sob condições mais brandas em um segundo estágio, sendo ambas as reações ácido-catalisadas. Esse conjunto de condições experimentais diminuiria a produção de produtos de degradação, aumentando conseqüentemente o rendimento de glicose.

2.7.4.4. Dependência dos parâmetros cinéticos com o mecanismo de catálise (catálise ácida geral e específica)

O efeito que os catalisadores ácidos e básicos produzem na velocidade de reação pode ser estudado quantitativamente por técnicas cinéticas. É possível reconhecer dois tipos distintos de catálise por ácidos e bases. O termo catálise ácida específica é usado quando a velocidade de reação é dependente do equilíbrio de protonação de um reagente. Esse tipo de catálise é independente da estrutura dos vários doadores de prótons presentes em solução. A catálise ácida é governada pela concentração do íon hidrogênio, ou seja, pelo pH da solução (CAREY e SUNDBERG, 2007). A expressão cinética para essa reação inclui o termo para a concentração do íon hidrogênio, $[H^+]$, mas não para qualquer outro doador de prótons. Na catálise ácida geral a natureza e a concentração dos doadores de prótons presentes em solução afetam a velocidade da reação. A expressão cinética para essas reações incluem os termos para cada doador de próton (CAREY e SUNDBERG, 2007).

Para a catálise ácida geral temos,

$$v = k_1[H^+][X][Y] + k_2[HA]^2[X][Y] + \dots + k_n[HA]^n[X][Y] \quad (19)$$

onde HA^2 , HA^3 , ..., HA^n são doadores de prótons significantes cineticamente, $[H^+]$ é a concentração do íon hidrogênio, $[X]$ e $[Y]$ são as concentrações dos reagentes, e k_1 , k_2 e k_n são as constantes de velocidade de reação associadas a cada doador de próton.

Para a catálise ácida específica temos,

$$v = k_1[H^+][X][Y] \quad (20)$$

A detecção experimental da catálise ácido-base é feita pela medida das velocidades em pH constante, mas diferindo a concentração do tampão ou composição. A observação de uma mudança na velocidade é evidência de catálise ácida geral. Se a velocidade permanece constante, a reação é dependente somente da $[H^+]$ e exibe catálise ácida específica.

A catálise ácida específica é observada quando a reação procede através de um intermediário protonado que está em equilíbrio com sua base conjugada. A catálise ácida específica descreve uma situação onde o reagente está em equilíbrio com relação à transferência de próton e a essa transferência não é determinante para a velocidade da reação. Aplicando-se esse modelo à hidrólise ácida de celulose pode-se verificar que a mesma trata-se de catálise ácida específica, onde a etapa lenta da reação, a qual é determinante da velocidade de reação, é a formação de um íon carbônio cíclico, sendo que a protonação e adição de uma molécula de água, etapas 1 e 3, respectivamente são as etapas rápidas (ver seção 2.7.2, figura 20) (CAREY e SUNDBERG, 2007).

Desde que a posição desse equilíbrio é uma função da concentração dos prótons solvatados, somente um termo simples ácido dependente aparece na expressão cinética. Designando o catalisador como C e o substrato como S, o mecanismo pode ser escrito como segue (ARNAUT; FORMOSINHO e BURROWS, 2007):

Para um processo que se passa na ausência de catalisadores, ou seja, para reação não catalisada com uma constante de velocidade, k_0 , a reação geral ácido-base catalisada segue a seguinte expressão de velocidade abaixo:

$$v = (k_0 + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-] + k_{HA}[HA] + k_{A^-}[A^-])[S] \quad (23)$$

a qual envolve a soma das velocidades para todos os caminhos alternativos. Nessa expressão (23), k_{H^+} e k_{OH^-} são as constantes de velocidade para a catálise por próton e íon hidroxila, e k_{HA} e k_{A^-} são as constantes catalíticas de velocidade para o ácido HA e para a base conjugada A^- (ARNAUT; FORMOSINHO e BURROWS, 2007).

No mecanismo catalítico geral representado pelas equações (21) e (22), uma catálise ácida corresponde à substituição de X por SH^+ , o catalisador C pelo ácido HA e Y pela base conjugada do ácido, ou seja, A^- . Em uma segunda etapa, SH^+ transfere um próton para as espécies, W, por exemplo, uma molécula de água, dando um produto P (ARNAUT; FORMOSINHO e BURROWS, 2007).

onde W é uma molécula solvente, e corresponde a uma transferência protolítica.

Para uma catálise ácido-base específica em pH baixo, a equação (23) pode ser simplificada a:

$$v = (k_0 + k_{H^+}[H^+]^n)[S] \quad (26)$$

É conveniente definir uma constante de ordem um como sendo:

$$k_{\psi} = \frac{v}{[S]_T} \quad (27)$$

onde $[S]_T$ é a concentração total do substrato, k_{ψ} é a constante de velocidade de reação observada (k_{obs}). A constante de velocidade de reação observada pode ser expressa em termos de:

$$k_{\psi} = k_0 + k_{H^+} [H^+]^n + k_{OH^-} [OH^-]^m \quad (28)$$

Em soluções aquosas, o equilíbrio a ser considerado é:

onde $[H^+][OH^-] = k_w$,

$$k_{\psi} = k_0 + k_{H^+} [H^+]^n + \frac{k_{OH^-} k_w}{[H^+]^n} \quad (30)$$

Normalmente é possível considerar uma região de pH suficientemente baixo onde a catálise é dominada pelos íons H^+ , então $k_0 \ll k_{H^+}$, e a equação (28) pode ser simplificada a:

$$k_{\psi} = k_{H^+} [H^+]^n \quad (31)$$

Aplicando o logaritmo de ambos os lados da equação (31) e considerando que $-\log [H^+] = \text{pH}$, tem-se, portanto que:

$$\log k_{\psi} = \log k_{H^+} - n\text{pH} \quad (32)$$

Um gráfico de k_{ψ} ou $\log k_{\psi}$ contra pH para a equação (32) rende um gráfico chamado de U ou V como mostrado na figura 25. A análise desse gráfico permite a determinação do parâmetro ordem de reação, n (CONNORS, 1990).

Desta forma em uma região de pH suficientemente baixo o gráfico de $\log k_{\text{obs}}$ contra pH resulta em uma linha reta com inclinação igual a $-n$, sendo possível obter a ordem com relação ao íon hidrônio (H^+). Normalmente $n = 1$ (CONNORS, 1990).

Figura 25 - Perfil de velocidade de reação versus pH, curva ascendente correspondente a mudança de mecanismos de não catalisado para ácido e base catalisados
Fonte: Carey e Sundberg (2007), p. 352

2.7.4.5. Dependência dos parâmetros cinéticos com a temperatura

2.7.4.5.1. Postulado de Svante Arrhenius

As velocidades de reação dependem fortemente da temperatura, e quase sempre aumentam quando a temperatura é aumentada. Os primeiros estudos quantitativos da dependência das constantes de velocidade em relação à temperatura foram publicados na última metade do século dezanove, e várias fórmulas empíricas foram propostas. A relação de Arrhenius, a qual foi proposta em

1889, é amplamente usada devido a estar baseada em ilustração física de processos elementares e porque se ajusta muito bem aos dados experimentais (MORTIMER, 2008).

Arrhenius postulou que somente moléculas ativadas, ou seja, aquelas com energia suficiente poderiam reagir e que o número dessas moléculas com energia suficiente seria governado pela distribuição de probabilidade de Boltzmann. Assumir essa relação permitiu a Arrhenius chegar à seguinte equação:

$$k = Ae^{\left(-\frac{\varepsilon_a}{k_B T}\right)} \quad (33)$$

A quantidade ε_a é a energia que as moléculas devem ter para reagir e é chamada de energia de ativação. O fator independente da temperatura, A , é chamado de fator pré-exponencial. A equação(33) pode ser escrita na forma de:

$$k = Ae^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (34)$$

onde $E_a = N_a \varepsilon_a$ é a energia de ativação molar, $R = k_B N_a$ é a constante ideal dos gases (8,314 J/K·mol) e N_a é o número de Avogrado ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) (MORTIMER, 2008).

A equação (34) ainda pode ser escrita em sua forma linearizada, mais comumente usada no tratamento dos dados experimentais:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (35)$$

Um gráfico de $\ln k$ contra $1/T$ deve dar uma linha reta com inclinação igual a $-E_a/R$ e intercepto igual a $\ln A$.

2.7.4.5.2. Postulado de Henry Eyring

De acordo com Eyring, a constante de velocidade de reação depende de uma pseudo constante de equilíbrio, $K^\ddagger$, relacionando a formação de um complexo de estado de transição, TS. Claramente, $K^\ddagger$ sempre será virtualmente infinitesimal (MONK, 2004). A figura 26 apresenta um gráfico que relaciona a energia de reação como uma função da coordenada de reação.

Figura 26 - Perfil de energia de reação contra coordenada de reação. A energia de ativação E_a é obtida como sendo a diferença entre a energia dos reagentes e do estado de transição - TS
Fonte: Monk (2004), p. 411.

Os valores de k e $K^\ddagger$ são relacionados pela equação (36):

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \quad (36)$$

onde T é a temperatura termodinâmica (K), k_B é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$), h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J·s), $K^\ddagger$ é uma pseudo constante de equilíbrio e k é a constante de velocidade de reação. É possível relacionar a

constante de equilíbrio com a variação da energia livre de Gibbs através da equação (37):

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \quad (37)$$

onde $\Delta G^\ddagger$ é a variação da energia livre de Gibbs especificamente associada com a formação do complexo do estado de transição. Após um rearranjo é possível obter:

$$K^\ddagger = e^{\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT} \right)} \quad (38)$$

e pela substituição de $K^\ddagger$ a equação (38) torna-se:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (39)$$

Considerando a segunda lei da termodinâmica que relaciona a variação da energia livre de Gibbs com variação da entalpia e da entropia multiplicada pela temperatura termodinâmica, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Por analogia direta, tem-se:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (40)$$

onde $\Delta H^\ddagger$ é a entalpia de formação do complexo do estado de transição (semelhante a energia de ativação, E_a) e $\Delta S^\ddagger$ é a entropia de formação do complexo do estado de transição (MONK, 2004).

Através de especiação é possível prever que $\Delta S^\ddagger$ será negativo para reações bimoleculares desde que dois componentes se associam para formar apenas um, e que $\Delta S^\ddagger$ será positivo para reações unimoleculares desde que um componente pode se decompor dando origem a outro componente. A dependência das velocidades de reação em relação à temperatura permite a avaliação dos componentes entalpia e entropia através da energia livre de Gibbs de ativação.

A substituição de $\Delta G^\ddagger$ na equação (39) dá:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (41)$$

onde, pela divisão de ambos os lados por T, obtêm-se:

$$\frac{k}{T} = \frac{k_B}{h} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (42)$$

Aplicando o logaritmo de ambos os lados da equação (42) obtêm-se a equação de Eyring:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) \quad (43)$$

O fator pré-exponencial de Arrhenius é $A = (k_B T/h) e^{(\Delta S^\ddagger/R)}$. Essa equação pode ser tratada como uma forma mais quantitativa do que a equação de Arrhenius. Como uma implicação posterior, $\Delta H^\ddagger$ não pode ser o mesmo que E_a . De fato a teoria de Eyring associa $\Delta H^\ddagger$ a energia de ativação de Arrhenius através da seguinte relação:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (44)$$

Essa equação explica porque os valores de $\Delta H^\ddagger$ não são constantes, mas dependentes da temperatura. Portanto, E_a é uma constante de verdade (MONK, 2004).

Um gráfico de $\ln(k/T)$ contra $1/T$ deve ser linear e a inclinação dessa linha reta é $-\Delta H^\ddagger/R$ e o intercepto $\Delta S^\ddagger/R + \ln(k_B/h)$. O logaritmo neperiano do termo (k_B/h) vale 23,76.

A magnitude de $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$ reflete a estrutura do estado de transição. As posições atômicas no estado de transição não correspondem as suas posições no estado fundamental. Em particular, as ligações que participam da reação são parcialmente formadas ou quebradas. A energia requerida para reorganização da ligação é refletida no alto conteúdo de energia do complexo ativado e corresponde a entalpia de ativação $\Delta H^\ddagger$. A entropia de ativação, $\Delta S^\ddagger$, é uma medida do grau de organização resultante da formação do complexo ativado (CAREY e SUNDBERG, 2007).

2.7.4.6. Estudos cinéticos envolvendo medidas na mudança no grau de polimerização (GP)

Em adição as medidas de perda de massa, a determinação do grau de polimerização é outro método útil empregado para análise da cinética de hidrólise de celulose, especialmente quando a hidrólise é limitada a pequenas extensões de reação. Frequentemente a perda de massa inicial pode ser pequena e arbitrária, enquanto a diminuição no grau de polimerização é normalmente grande. Portanto, é aceito que uma investigação da velocidade de cisão da cadeia durante a hidrólise pode prover um meio mais sensível para estudar a cinética de reação do que a taxa de perda de massa (LIN, 1992).

Battista (1950) estudou o efeito do tempo na perda de massa e no grau de polimerização de dez amostras representativas de celulose usando condições de hidrólise brandas (HCl 5 mol/L a 18°C e 40°C) e drásticas (HCl 2,5 e 5 mol/L), em seus respectivos pontos de ebulição. Os resultados indicaram que a cristalinidade e o valor do grau de polimerização mínimo (LODP) são dependentes das condições de

hidrólise empregadas: branda, drástica ou branda seguida de drástica. Battista (1950) concluiu que as condições ótimas para medir a perda de massa ou as cristalinidades relativas e o LODP envolvem o uso de HCl 2,5 mol/L a 105°C por 15 minutos. Com base nos dados de perda de massa e no grau de polimerização, Battista propôs um mecanismo no qual a recristalização da celulose acompanha a reação de hidrólise. O mecanismo de cristalização durante a hidrólise será comentado em um item posterior e os resultados comparados com os obtidos neste trabalho. O efeito da cristalização na hidrólise foi mais significativo para celulosas regeneradas do que para celulosas nativas (LIN, 1992).

Para a hidrólise homogênea de celulose, a cinética de quebra das ligações glicosídicas pode ser descrita pela seguinte equação (45):

$$\frac{1}{DP_{n_t}} - \frac{1}{DP_{n_0}} \cong kt \quad (45)$$

Contudo, para a correspondente reação de hidrólise heterogênea, nem todas as ligações podem ser alcançadas pelo ácido diluído. Nesse caso a equação acima deve ser modificada para fornecer (SHARPLES, 1954a; b):

$$\frac{1}{DP_{n_t}} - \frac{1}{DP_{n_0}} = k\alpha t \quad (46)$$

onde α é a fração das ligações disponíveis para a hidrólise, DP_{nt} e DP_{no} são os graus de polimerização em um tempo t qualquer e no início da reação e k é a constante velocidade de reação. Os dados do estudo de Sharples (1954a; b) indicaram que os valores de DP_w/DP_n (polidispersividade) não desviam significativamente de 2. Se DP_n é substituído por $DP_w/2$ à equação (46) pode ser reescrita como:

$$\frac{2}{DP_{w_t}} - \frac{2}{DP_{w_0}} = k\alpha t \quad (47)$$

A análise dos dados experimentais para o algodão Egípcio indicou que a fração das ligações disponíveis para a hidrólise (α) foi de 0,108, enquanto para a celulose bacteriana sintetizada a partir de *A. acetigenum* foi de 0,03. Contudo, um gráfico de $1/DP_w$ contra o tempo para a hidrólise de algodão Egípcio mostrou um desvio significativo da linearidade. A diminuição na inclinação da curva indicou que uma recristalização considerável deve ter ocorrido. A acessibilidade diminuiu de 10,8% para 5% durante a hidrólise. Os dados indicaram que a recristalização começou em um ponto onde aproximadamente 1/8 dos segmentos de cadeia intercrystalina tenham sido hidrolisados.

Millett et al. (1954) observaram que o comprimento médio das cadeias decresceu rapidamente a um valor relativamente pequeno durante o estágio inicial da hidrólise, e então continuou decrescendo lentamente. Os valores do grau de polimerização na meia vida da fração resistente foram característicos de cada material (LIN, 1992).

Daruwalla e Shet (1962) encontraram uma relação linear entre o grau de hidrólise ($[1-(1/DP_{no})]/[1-(1/DP_{nt})]$) e o tempo durante os estágios iniciais da hidrólise. Contudo, ocorreu um desvio significativo da linearidade nos graus de hidrólise mais avançados. Estes pesquisadores atribuíram o desvio a recristalização que ocorreu durante a hidrólise. A evidência citada para suportar essa hipótese incluiu o fato que o desvio foi mais severo para ácidos pouco concentrados. A interpretação dos dados do grau de polimerização permitiu concluir que existem cerca de quatro ligações susceptíveis a hidrólise para cada 10.000 ligações. O grau de polimerização tende a

alcançar um valor mínimo após um decréscimo acentuado durante os estágios iniciais da hidrólise. O valor do grau de polimerização mínimo não foi influenciado nem pela concentração do ácido nem pela temperatura. Daruwalla e Shet interpretaram o valor do grau de polimerização mínimo (LODP) como uma medida tanto do comprimento periódico da cadeia passando através de uma região cristalina a uma amorfa ou comprimento do cristalito obtido após a hidrólise.

Daruwalla e Narsian (1966) geraram um gráfico dos dados de hidrólise na forma de $\ln [1-(2/DP_{wo})]/[1-(2/DP_{wt})]$ contra o tempo ao invés de $[(2/DP_{wt})-(2/DP_{wo})]$ contra o tempo, desde que a última forma pode ser linear para ambas as reações de ordem zero e de ordem um com relação a celulose. Os resultados foram consistentes com uma descrição do processo na qual duas reações ocorrem em série, ambas obedecendo a uma cinética de ordem um. A velocidade aparente da reação de hidrólise inicial foi 1600-2300 vezes maior que a da reação de hidrólise lenta subsequente. A energia de ativação para a reação rápida foi de 20-22 kcal/mol, enquanto para a reação lenta foi de 27-29 kcal/mol. Estes autores discutiram vários possíveis mecanismos que poderiam levar a dois estágios diferentes de hidrólise para sólidos diferentes e indicaram que a explicação mais provável para os dois estágios de hidrólise foi que algumas ligações β -glicosídicas estivessem sob tensão. Essas ligações β -glicosídicas tensionadas seriam mais susceptíveis ao ataque ácido do que as correspondentes ligações não tensionadas.

Harris (1975) apud Lin (1992) atribuiu a resistência da estrutura cristalina à hidrólise ácida à rigidez dos anéis na estrutura do cristal. Atalla (1979) postulou que as diferenças na reatividade são causadas pelas diferenças no ambiente estérico da ligação glicosídica. Este autor também indicou que na celulose nativa o oxigênio glicosídico é protegido pelos hidrogênios metilênicos do carbono C-6. Portanto, a

orientação do grupo C-6 é fixa. Acredita-se que isso seja responsável pela alta resistência ao ataque hidrolítico. Se o grupo C-6 tem mais liberdade para girar, como na estrutura da celulose II, o impedimento estérico que surge dos hidrogênios metilênicos pode ser reduzido. Ele concluiu que essas considerações indicam que a celulose II mostra grande susceptibilidade ao ataque hidrolítico.

2.7.4.7. Mecanismo de hidrólise de celulose cristalina proposto por Sharples

Para obter um mecanismo que fosse consistente com a cinética de ordem um observada para o processo de perda de massa, Sharples (1957) propôs quatro possíveis modelos pelos quais os cristalitos de celulose podem ser degradados: (1) ataque lateral, (2) ataque pelas pontas, (3) ataque nos agregados das partículas cristalinas e (4) um processo de difusão controlado. O modelo (4) foi rapidamente excluído das demais considerações devido à alta energia de ativação para a reação e pelo fato de que a agitação não mudou a velocidade de reação. O fato que a velocidade de hidrólise não mudou após um tratamento projetado para quebrar os agregados dos cristalitos indicou que o ataque ocorreu nas partículas cristalinas individuais. Dessa forma o modelo (3) também foi excluído.

Sharples resumiu as condições necessárias para o mecanismo ser consistente com uma cinética de ordem um:

- (a) O ataque pode ocorrer em qualquer par de faces opostas;
- (b) As distâncias entre essas faces são exponencialmente distribuídas;
- (c) A velocidade da perda de massa é proporcional a área atacada.

De acordo com o proposto por Sharples (1957; 1958), termo x_0 representa o tamanho dos cristalitos, o qual é decrescente com o tempo e é exponencialmente distribuído, e a_0 é uma constante de distribuição. O número de distribuição no tempo $t = 0$, n_0 , é então dado pela equação (48):

$$n_0 = a_0 e^{(-bx_0)} \quad (48)$$

onde b é uma constante.

Sharples (1957; 1958) também assumiu que todos os cristalitos de celulose têm área da seção transversal constante (θ) e que a hidrólise dos cristalitos ocorre somente através da cisão das ligações nos finais das cadeias de celulose. Sob essas condições (LIN; CONNER e HILL JUNIOR, 1991) a variação da massa com o tempo de reação é:

$$-\frac{dw}{dt} = 2B\theta \quad (49)$$

onde w é a massa total da amostra e B é uma constante de velocidade intrínseca. A integração da equação (49) entre os limites de tempo, $t = 0$ e $t = t$ resulta em:

$$w_0 - w_t = 2B\theta t \quad (50)$$

onde é assumido que θ não muda com o tempo. Desde que a massa da região cristalina é $\rho\theta x_t$, onde ρ é a densidade do cristalito e x_t é o tamanho dos cristalitos em um tempo t , a equação (50) pode ser escrita como (LIN; CONNER e HILL JUNIOR, 1991):

$$x_0 - x_t = 2 \frac{Bt}{\rho} \quad (51)$$

Assim, em um tempo t , cada cristalito decresce de tamanho segundo a relação $2Bt/\rho$ até que o limite de solubilidade S seja alcançado. Esse limite de solubilidade representa o grau de polimerização abaixo do qual a celulose torna-se solúvel. Numericamente ele é igual ao número de monômeros de glicose que constituem o oligômero de celulose no limite de solubilidade.

O número de distribuição de x em um tempo t , n_t , é dado como:

$$n_t = a_t e^{(-bx_t)} \quad (52)$$

Desde que $a_t = a_0 e^{(-2bBt/\rho)}$, então:

$$n_t = a_0 e^{\left(\frac{-2bBt}{\rho}\right)} e^{(-bx_t)} \quad (53)$$

A massa total dos cristalitos em um tempo t é dada por:

$$w_t = \sum_{x_t=S}^{\infty} (n_t \rho \theta x_t) = a_0 \rho \theta e^{\left(\frac{-2bBt}{\rho}\right)} \int_S^{\infty} x_t e^{(-bx_t)} dx_t \quad (54)$$

e,

$$w_0 = \sum_{x_0=S}^{\infty} (n_0 \rho \theta x_0) = a_0 \rho \theta \int_S^{\infty} x_0 e^{(-bx_0)} dx_0 \quad (55)$$

Assim,

$$\frac{w_t}{w_0} = e^{\left(\frac{-2bBt}{\rho}\right)} \quad (56)$$

ou,

$$\ln\left(\frac{w_t}{w_0}\right) = -\frac{2bBt}{\rho} \quad (57)$$

Note que a equação (57) pode ser usada para explicar a cinética de perda de massa de ordem um observada. A derivação dessa equação não é limitada pelo fato de o ataque ocorrer lateralmente ou longitudinalmente. Contudo, Sharples (1957; 1958) relatou que a degradação através do ataque pelas pontas foi o modelo preferido. Immergut e Ranby (1956) relataram que essa preferência foi estabelecida com base nas distribuições de largura e no comprimento dos cristalitos de celulose (LIN; CONNER e HILL JUNIOR, 1991).

Para explicar o fato que o comprimento médio da cadeia (x_n e x_w) dos materiais cristalinos permanece aproximadamente constante durante toda a reação, Sharples (1957; 1958) usou a equação (53) como base para derivar as seguintes relações para o tamanho do cristalito ponderal e numérico médio:

$$x_n = S + \frac{1}{b} \quad (58)$$

$$x_w = S + \frac{1}{b} + \frac{1}{b^2(S + 1/b)} \quad (59)$$

onde S novamente é o limite de solubilidade.

Note que x_n e x_w são proporcionais a DP_n e DP_w , graus de polimerização numérico e ponderal médios, respectivamente. Conseqüentemente, essas equações indicam que DP_n e DP_w dependem somente de b e S . Desde que S e b são constantes para um dado material, essas equações indicam que o comprimento de cadeia permanece constante (LIN; CONNER e HILL JUNIOR, 1991).

Para dar suporte ao modelo de ataque pelas pontas, Sharples também discutiu as razões do porque das ligações não terminais na superfície acessível das cadeias serem resistentes a hidrólise. Sharples sugeriu que a razão mais provável é

que as cadeias quebradas na superfície dos cristalitos são presas por ligações de hidrogênio em posições estericamente favoráveis para recombinação. Pode existir um pequeno número de estado estacionário de quebras de cadeias que mudam de posição continuamente. Se o fragmento potencialmente solúvel é separável da superfície, duas quebras devem ser separadas por uma distância menor do que o limite de solubilidade. Essa situação é menos provável do que aquela em que um fragmento é removido do final do cristalito desde que apenas uma quebra é necessária nesse último processo (LIN; CONNER e HILL JUNIOR, 1991).

Através da equação (57), é evidente que a constante de velocidade para o processo de perda de massa de ordem um pode ser expressa como:

$$k = \frac{2bB}{\rho} \quad (60)$$

Substituindo x_w na equação (59) por DP_w , Sharples derivou a seguinte relação entre a constante de velocidade k e DP_w :

$$\frac{1}{k} = \left(\frac{\rho}{4B} \right) \left(\frac{2}{b} \right) \cong \left(\frac{\rho}{4B} \right) \left[DP_w - \frac{2S^2}{(DP_w + 2S)} \right] \quad (61)$$

Desde que $2/b$ é relacionado ao grau de polimerização da celulose cristalina, o modelo de ataque pelas pontas atribui diferenças nas velocidades de hidrólise de celulose derivadas de várias fontes através dos seus graus de polimerização (LIN; CONNER e HILL JUNIOR, 1991). Se S é assumido como sendo igual a zero na equação (61), isto é, se a correção para as cadeias alcançando o limite de solubilidade é ignorada, então se obtêm uma relação recíproca entre a constante de velocidade e o comprimento de cadeia. Sharples apresentou um gráfico de $1/k$ contra os valores correspondentes de $2/b$ para uma variedade de amostras de

celulose como pode ser visualizado através da figura 27. A partir deste gráfico, Sharples excluiu o mecanismo de ataque lateral com base no fato que as constantes de velocidade de hidrólise para diferentes amostras de celulose variaram consideravelmente (17 vezes), enquanto as áreas superficiais correspondentes determinadas por experimentos de sorção de umidade variaram somente cerca de 30% (MILLETT; MOORE e SAEMAN, 1954; LIN, 1992).

Sharples concluiu que (1) o sistema é caracterizado por uma distribuição de comprimento de cadeia aproximadamente exponencial, (2) o comprimento médio da cadeia permanece aproximadamente constante durante toda a reação e (3) uma relação inversamente proporcional existe entre a constante de velocidade e o tamanho do cristalito. Esses fatos são consistentes com o mecanismo de ataque pelas pontas. Contudo, Sharples não verificou se existe uma diferença entre os valores de B para os conjuntos de amostras contendo estrutura de celulose I e celulose II.

Wood (1986) apud Lin (1992) preparou gráficos similares de $1/k$ contra DP_w para nove materiais celulósicos incluindo as celulosas nativas, mercerizadas e regeneradas. Para celulose II, este autor relatou que existe uma relação linear entre essas variáveis. Contudo, se uma linha reta é desenhada para as amostras de celulose I, essa linha não passa pela origem. Wood também trabalhou os dados experimentais de Millett (1954) e encontrou a mesma tendência como também em seus próprios dados. Assim, Wood sugeriu que o desvio do modelo de Sharples é real e não apenas uma consequência de um erro experimental. Como indicado por Sharples, diferentes relações lineares podem existir entre celulose I e II desde que existem diferenças na conformação de cadeia e de ligação de hidrogênio nesses diferentes poliformos. Contudo, para ser consistente como o modelo de Sharples a

linha reta traceja à direita no gráfico da figura 27 para as amostras de celulose I deveria passar pela origem. Wood também concluiu que o modelo de ataque pelas pontas não é o mecanismo correto para hidrólise de celulose I, ou então o comportamento de hidrólise de todas as amostras de celulose I não poderia ser descrito unicamente em termos de um simples modelo (LIN, 1992).

Figura 27 - Gráfico de $1/k$ contra $2/b$ dos dados de Sharples para a hidrólise ácida de celulose I e II em HCl 1 mol/L a 90°C. As linhas tracejadas indicam que os dados de Sharples podem ser separados nos subgrupos celulose I e celulose II.

Fonte: Lin, Conner e Hill Jr (1991), p. 419.

Sharples (1958) apontou que a grande incerteza na derivação da equação (61) provavelmente decorre do pressuposto de que os comprimentos médios dos cristalitos são idênticos aos comprimentos médios correspondentes ao DP_w das moléculas que compõem a cadeia. Os dois comprimentos são exatamente equivalentes somente quando todos os cristalitos de uma dada amostra contêm o

número idêntico de unidades de glicose na cadeia. Desde que as amostras de celulose II normalmente têm distribuições de massas molares mais nítidas do que as amostras de celulose I, o pressuposto de equivalência do tamanho médio do cristalito e comprimento de cadeia é provavelmente mais preciso para amostras de celulose II do que é para as amostras de celulose I. Esse fator poderia ser uma das razões para os dados das amostras de celulose II obedecerem ao modelo de Sharples, enquanto os dados das amostras de celulose I não o fazem (LIN, 1992).

Morehead (1950) relatou que o comprimento mínimo do cristalito para o algodão hidrolisado foi de 910 Å ou DP de 180. Immergut e Ranby (1956) hidrolisaram madeira nativa e celulose de algodão e não encontraram cristalitos com DP_n menor do que 50. Watanabe (1974) e Schurz e John (1975) apud Lin (1992) investigaram o grau de polimerização mínimo (LODP) de algumas celulosas regeneradas, e encontraram que todos os materiais apresentaram, uniformemente, um valor de LODP de 40, que corresponde a um comprimento de cadeia de 200 Å como uma unidade básica do comprimento do cristalito para várias celulosas. Nenhum dos relatos de pesquisadores acima foi consistente como o modelo de Sharples que prediz que as partículas mais abundantes deveriam ter um comprimento próximo do limite de solubilidade. Esse limite corresponde a um DP_n de 8 ou um comprimento de cadeia de 40 Å (LIN, 1992).

De acordo com Isogai e Yanagisawa (2008) o comportamento do LODP tem refletido os tamanhos dos cristais ao longo da direção longitudinal das cadeias de celulose presentes nas amostras de celulosas originais antes da hidrólise ácida diluída em altas temperaturas. Essa hipótese é baseada na afirmação razoável que as regiões desordenadas são preferencialmente hidrolisadas, enquanto as regiões cristalinas têm uma maior resistência à hidrólise ácida. Segundo Isogai e

Yanagisawa (2008) baseado no comportamento do LODP, os cristais ao longo das direções das cadeias de celuloses de plantas nativas superiores, mercerizada e regenerada têm apresentado diferentes tamanhos, com graus de polimerização de 200-300, 40-90 e 30-60, respectivamente. Tais estruturas periódicas de regiões cristalinas de celulose ou inversamente, a presença de distribuição periódica de regiões desordenadas em celuloses, são passíveis de exibir o comportamento LODP, não somente através de hidrólise ácida diluída em altas temperaturas, mas também em outras condições, tais como a hidrólise alcalina, clivagem radicalar e degradação térmica, onde as ligações glicosídicas da celulose podem ser hidrolisadas ou clivadas (ISOGAI; YANAGISAWA e ISOGAI, 2008).

2.7.4.8. Modelamento cinético da degradação de celulose com autocatálise

A degradação química da celulose através de catálise ácida é um processo heterogêneo que tem várias etapas de cisão da cadeia macromolecular para formar produtos de baixa massa molar (XIANG; KIM e LEE, 2003a; XIANG et al., 2003b; STEPHENS et al., 2008). Os aspectos físicos e químicos controlam a velocidade geral e a eficiência do processo de despolimerização. É bem conhecido que a estrutura da fibra de celulose, determinada por fortes ligações de hidrogênio entre as cadeias provê sua alta estabilidade química. Assim, a quebra de suas ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$ dependerá criticamente da interação do catalisador ácido e da água com a estrutura da cadeia de celulose. As regiões cristalinas da celulose são menos acessíveis a espécies reativas, e, portanto, são mais difíceis de hidrolisar. As regiões amorfas por outro lado são facilmente penetradas por espécies químicas

devido à desordem local das cadeias que dá a essa fração uma velocidade maior de despolimerização.

Vários modelos fenomenológicos têm sido sugeridos para descrever a cinética de degradação de celulose além dos já citados anteriormente (EKENSTAM, 1936; EMSLEY e STEVENS, 1994; ZOU; UESAKA e GURNAGUL, 1996; EMSLEY et al., 1997; XIANG; KIM e LEE, 2003a; XIANG et al., 2003b; ZERVOS e MOROPOULOU, 2005; CALVINI; GORASSINI e MERLANI, 2007; 2008; DING e WANG, 2008). O modelo mais simples é o de Ekenstam onde a degradação inicial da celulose é considerada um processo de pseudo-ordem zero. Contudo, os resultados experimentais têm indicado que estágios avançados do processo de degradação partem de uma cinética de ordem zero, e nesse caso mesmo uma cinética de pseudo-primeira ordem pode fracassar. Algumas evidências de que uma etapa auto-catalítica pode ocorrer são baseadas em curvas sigmóides ou em formato de S do rendimento da despolimerização como uma função do tempo.

A reação em vasos selados sem controle de pH (OJUMU e OGUNKUNLE, 2005; ZERVOS e MOROPOULOU, 2005; CALVINI; GORASSINI e MERLANI, 2007; 2008), ou degradação em condições de ácido extremamente diluído (ELA) (KIM; LEE e TORGET, 2001; OJUMU e OGUNKUNLE, 2005) são situações onde a própria formação de compostos ácidos pode acelerar a hidrólise de celulose. A baixa concentração de ácido reduz a conversão da glicose em hidroximetil-2-furfuraldeído que é um produto indesejado na hidrólise ácida de celulose que visa a obtenção exclusiva de glicose (GEHLEN, 2010).

Calvini et al. (2007, 2008) foram os primeiros a introduzir um modelo cinético com a suposição de que o mecanismo de degradação hidrolítica de celulose contém

uma contribuição positiva de produção de ácido através de celulose degradada. Contudo, a não linearidade das equações do modelo cinético não permitem uma solução analítica em uma forma próxima de ser encontrada, e somente soluções aproximadas ou casos especiais foram considerados (CALVINI; GORASSINI e MERLANI, 2007; 2008). Recentemente, Gehlen (2010) derivou uma solução aproximada do modelo auto-catalítico na qual a degradação de celulose segue um processo de decaimento exponencial com uma dependência linear e cúbica do tempo. Nessa contribuição, o modelo auto-catalítico é estendido a uma situação mais geral onde, as frações cristalina e amorfa da celulose estão presentes, cada uma com sua constante de velocidade de hidrólise específica. Além disso, o efeito da liberação de compostos ácidos produzidos através da hidrólise de celulose foi analisado dentro desse modelo cinético. De acordo com Gehlen (2010), o uso do modelo em experimentos será um desafio por causa da complexidade e quantidade de parâmetros, todavia ele representa um avanço interessante no campo da hidrólise ácida de celulose.

O modelamento cinético da degradação de celulose com auto-catálise e suas demais considerações pode ser entendido pelo leitor através da consulta aos respectivos trabalhos publicados por Calvini et al. (2007; 2008) e Gehlen (2009; 2010).

2.7.5. Hidrólise empregando ácido extremamente diluído (ELA)

Até os anos 60, as condições de hidrólise que eram comumente aplicadas para a hidrólise ácida eram, em geral, ácido sulfúrico com concentração variando entre 0,5% a 2,0% e temperaturas entre 170°C a 200°C, e então, esse processo foi

denominado como “processo ácido diluído”. Com o interesse renovado no processo no começo dos anos 80, temperaturas acima de 200°C foram exploradas em várias investigações de laboratório. Isso foi talvez uma reflexão dos avanços nas técnicas experimentais que permitiram aos pesquisadores controlar precisamente tempos curtos de reação, altas pressões e condições de corrosão. Desde o final dos anos 80 têm aparecido investigações de cinética cobrindo temperaturas de até 230°C. Essas investigações acompanharam níveis de concentração de ácidos extremamente baixos. O baixo valor de concentração de ácido é compensado pelas condições de alta temperatura, mantendo o tempo de reação dentro de uma faixa controlável. Baseado nessas condições, Baugh e McCarty (1988) encontraram um importante comportamento cinético. A decomposição de açúcar é basicamente pH-dependente. Xiang et al. (2004) fizeram uma importante observação com relação ao comportamento de decomposição de glicose nestas condições. Estes autores observaram que a decomposição de glicose alcança um mínimo próximo de pH 2,0-2,5. Em pH mais alto a velocidade de decomposição aumenta novamente indicando que a reação não é somente dependente da acidez do meio reacional. De acordo com estes autores é possível que outros fatores possam começar a ter efeito, como por exemplo, a reação induzida por OH^- . Um nível extremamente baixo de ácido 0,05% a 0,1% foi aplicado para manter o pH próximo de 2,2. A maioria das fontes de biomassa exibe certo nível de capacidade tamponante (MALONEY; CHAPMAN e BAKER, 1985; KIM e LEE, 1987), então o pH real não corresponde exatamente ao do ácido de entrada quando submetido a altas temperaturas. Um estudo de acompanhamento da cinética sob concentração de ácido extremamente diluído (ELA) foi feito por Mok et al. (1992). O comportamento não usual da reação de decomposição no que diz respeito ao pH foi ainda verificado experimentalmente. O

rendimento de glicose “projetado” a 212°C em um fluxo através de um reator foi maior do que 80% em uma concentração de ácido sulfúrico de 5 mM, equivalente a 0,05%. Em concentrações de ácido maiores que essa, o rendimento de glicose diminuiu. O rendimento máximo de glicose observado neste estudo com reatores de fluxo foi de 60-70% a 215°C. Esse rendimento é substancialmente maior do que aquele obtido usando condições mais tradicionais de reação. Os experimentos neste estudo foram feitos com celulose pura (papel de filtro Whatman) e os resultados não seguiram o padrão cinético normal de uma reação seqüencial de duas etapas. Portanto, o processo designado ELA foi amplamente investigado no Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL) dos Estados Unidos da América, em uma série de estudos de cinética e de desenvolvimento de processos empregando como substratos madeira de conífera ou folhosa (TORGET et al., 1997). Não obstante, esses estudos representam um marco no trabalho de cinética, revelando que uma condição de reação previamente inexplorada pode dar origem a uma melhoria substancial no processo de hidrólise ácida.

2.7.6. Reatores e processos na hidrólise ácida de lignocelulósicos

2.7.6.1. Reatores de batelada

As pesquisas anteriores têm empregado freqüentemente reatores de batelada em investigações cinéticas de hidrólise ácida de celulose. A figura 28 mostra um perfil de rendimentos de glicose baseado nos parâmetros cinéticos clássicos de Saeman (1945). Baseado na cinética de uma simples reação em cadeia: celulose → glicose → produtos de degradação, os perfis calculados refletem o fato que o rendimento máximo de açúcar aumenta com a temperatura para uma dada

concentração de ácido. O rendimento máximo em um reator de batelada para as condições experimentais empregadas por Saeman (1945) foi cerca de 50% a 210°C. Esse rendimento máximo é mesmo mais baixo em condições de temperatura mais baixa. Isso está de acordo com o estudo cinético que mostrou que a energia de ativação para a reação de hidrólise de celulose (42,9 kcal/mol) é mais alta do que para a reação de decomposição de glicose (32,8 kcal/mol). A aplicação de temperaturas mais altas, embora aumente o rendimento (em teoria), dificulta os estudos cinéticos devido a dificuldades operacionais provenientes das rápidas velocidades de reação. Como a obtenção de um rendimento de glicose superior a 70-80% não seria alcançável nessas condições, outros tipos de reatores foram testados ao longo dos anos.

Figura 28 - Rendimento de glicose calculado para a hidrólise de Pinheiro de Douglas livre de hemiceluloses nas temperaturas de 170°C, 180°C e 190°C e concentrações de ácido sulfúrico de 0,4%, 0,8% e 1,6% (gráfico construído a partir dos dados de Saeman (1945))

A figura 28 mostra os rendimentos de glicose calculados por Saeman (1945) para a hidrólise de Pinheiro de Douglas. A altura máxima dessas curvas é uma

função da razão k_1/k_2 . O tempo no qual essa altura é alcançada é uma função da magnitude de k_1 e k_2 .

2.7.6.2. Reatores alternativos

Alguns tipos de reatores alternativos aos reatores de batelada foram desenvolvidos ao longo dos anos, dentre os quais podem ser citados: reatores de “*Plug Flow*” (PFR), reatores de percolação (*Flow-Through*), e reatores de leito móvel de percolação ou “*Bed-Shrinking Flow-Through*” (BSFT).

Um reator de *Plug Flow* é a versão contínua de um reator em batelada. Nesse, uma solução ácida pré-aquecida passa através do reator em uma determinada direção e velocidade. Embora a operação e o *design* do PFR sejam bem diferentes daqueles reatores de batelada, o modelamento do processo de um PFR é idêntico. As equações do reator de batelada podem, portanto, serem aplicadas diretamente a um PFR se a variável tempo (t) é substituída pelo tempo de residência (τ) e $\tau = L/u$, com L sendo o comprimento do reator e u a velocidade do fluxo de ácido.

Baseado na cinética de hidrólise de duas reações simples de ordem um, a alta temperatura aplicada aos PFRs oferece vantagens devido a esses serem contínuos e, portanto, terem tempos curtos de residência. A condição de alta temperatura aumenta o rendimento de glicose de um reator de batelada. Enquanto, a melhoria de rendimento de 10% (de ~50% para 60%) é significativa, ela é ainda demasiadamente baixa em comparação ao processo enzimático (~ 90%). Existem dois fatores principais que explicam o baixo rendimento, e estes estão baseados no

conhecimento sobre a cinética de hidrólise: (1) a dificuldade de controlar o tempo de residência na faixa de poucos segundos, especialmente para um sistema reator grande e (2) as limitações da transferência de calor levam a uma reação desigual dentro das partículas de biomassa, reduzindo o rendimento de glicose (TILLMAN et al., 1989; XIANG, 2002). Devido a estes problemas inerentes, é incerto se um reator do tipo PFR terá mesmo um papel relevante como um reator de processo para a hidrólise de celulose.

O reator de percolação ou reator “*flow-through*” é um leito empacotado por onde passa um fluxo de solução ácida. Existem vantagens para esse tipo de reator em comparação a um reator de batelada ou um PFR. Primeiro, o açúcar produzido é removido assim que ele é formado. Essa rápida remoção provê um importante benefício, a redução no tempo de residência da solução contendo o açúcar liberado, o que diminui enormemente a decomposição, especialmente nos estágios iniciais do processamento. Segundo, um reator de leito empacotado pode ser operado em altas razões sólido/líquido. Portanto, uma concentração relativamente alta de açúcar pode ser obtida. Terceiro, a menos que o material esteja em partículas extremamente finas, o líquido contendo o açúcar é separado do sólido residual assim que ele deixa o reator. A etapa de separação sólido/líquido não é necessária, como seria em um reator de batelada ou em um PFR. Esse reator é também relativamente fácil de operar, desde que um mecanismo para mover o leito dentro do reator não é necessário.

Reatores de percolação têm sido usados extensivamente por várias décadas. Por exemplo, o reator de percolação foi geralmente usado na maioria dos processos antigos de produção de açúcar usando madeira, como o processo Scholler (FAITH, 1945), o processo Madison (HARRIS e BEGLINGER, 1946) e alguns processos

Soviéticos (XIANG, 2002). Em todos os processos, o rendimento de açúcar informado e as concentrações de açúcar estavam na faixa de 45-55% e 2-4%, respectivamente, de acordo com as predições feitas por Cahela et al. (1983), que foi quem introduziu primeiro um modelo teórico para esse reator em 1983.

Uma grande porção da biomassa celulósica sólida é convertida a produtos solúveis durante a hidrólise ácida, causando assim um colapso ou um aumento na porosidade do leito. Esse foi um dos maiores problemas associados com a operação de um reator de percolação como mencionado por Wright et al. (1987). Para tomar vantagem do reator de leito móvel (BSFT) é necessário que a densidade da massa sólida ou razão sólido/líquido no reator seja relativamente constante. Nesse conceito, um único reator empacotado de fluxo foi projetado por Torget et al. (1997). O reator tem a parte inferior fixa e um pistão móvel fixado a ela, dessa forma uma depleção gradual da biomassa ocorre, tornando o leito menos denso. Um dos parâmetros de dimensionamento do reator de percolação é $\tau = ut/L$, onde u é a velocidade do fluxo de ácido e L é o comprimento do reator. Como o parâmetro τ aumenta, o rendimento aumenta, mas a concentração decresce. Contudo, em um reator BSFT, este parâmetro pode ser simplesmente aumentado através da diminuição da profundidade do leito (L) sem aumentar a entrada de líquido. O efeito líquido é que se pode aumentar o rendimento sem diminuir a concentração. Tal melhoria no reator foi verificada experimentalmente por Torget et al. (1998) apud Xiang (2002).

Lee et al. (2000) desenvolveu um modelo matemático para o reator de leito móvel de contra-corrente projetado por Torget et al. (1997) com o objetivo de investigar o pré-tratamento e hidrólise da biomassa lignocelulósica em ácido diluído. Os resultados indicaram que esse reator provê um efeito positivo em ambas as

reações de hidrólises (hemiceluloses e celulose) resultando em um alto rendimento e concentração de produto. O efeito desse reator foi mais pronunciado na hidrólise de celulose do que de hemiceluloses. Com ácido sulfúrico 0,08% e com ajuste ótimo dos outros parâmetros de operação, o modelo projeta que uma recuperação próxima do quantitativo para os açúcares de hemiceluloses (97-99%) é viável. O modelo também estabelece que o rendimento de 80-90% com concentração de produto de 2-4% é alcançável para a hidrólise de celulose de madeira de folhosa (LEE; WU e TORGET, 2000).

2.8. Reações de reversão e mecanismo de decomposição de glicose em meio ácido

As reações de reversão de glicose em meio ácido catalisado resultam na formação de oligossacarídeos ou açúcares anidros (THOMPSON et al., 1954; SMITH; GRETHLEIN e CONVERSE, 1982; HELM; YOUNG e CONNER, 1989; XIANG; LEE e TORGET, 2004; PILATH et al., 2010). Essas reações de reversão são importantes na conversão da biomassa celulósica a açúcares e insumos químicos (HELM; YOUNG e CONNER, 1989). Tais reações resultam em uma perda de glicose, que é o produto desejado nestes processos. Vários trabalhos relativos à formação de produtos de reversão foram realizados e publicados antes de 1965 e envolveram as reações de glicose de amido durante o processamento de milho. A hidrólise ácido-catalisada, tanto de hemiceluloses como de celulose, pode ser empregada para obtenção de monossacarídeos, os quais podem ser usados como matéria-prima para fermentação ou como material de partida para um processamento adicional. Nesses processos é freqüentemente vantajoso usar

grandes cargas de biomassa no reator e, então soluções muito concentradas de açúcar são produzidas, isto é, concentrações de glicose maiores do que 200 mg/mL. Infelizmente, sob essas condições, as reações auto-catalisadas dos monômeros, isto é, reações denominadas reações de reversão são possíveis. Os oligossacarídeos resultantes das reações de reversão são freqüentemente difíceis de processar, e como um resultado disso é de grande interesse entender a cinética dessas reações com o objetivo de otimizar a hidrólise e a produção de monossacarídeos (PILATH et al., 2010).

O mecanismo de reação para as reações de reversão envolve a formação de um intermediário carbocátion no átomo de carbono C1 da glicose. A figura 29 mostra a reação de formação do carbocátion através da protonação do grupo hidroxila ligado ao carbono C1 e a subsequente perda de uma molécula de água. O carbocátion resultante é estabilizado por ressonância e íon oxônio é um dos possíveis híbridos de ressonância. O grupo hidroxila de outra molécula de açúcar pode então ser adicionado ao carbocátion para formar um dissacarídeo. Devido ao carbocátion ser essencialmente plano, o grupo hidroxila pode ser adicionado em ambos os lados e a estereoquímica do carbono anomérico C1 pode ser mudada. Se o ataque ocorrer do mesmo lado a estereoquímica permanece inalterada. A adição de α -glicose leva à formação da neotrealose e a de β -glicose a formação de isotrealose. A adição de outros grupos hidroxila leva a formação de outros isômeros na forma α - ou β - como 1,6-, 1,4-, 1,3-, 1,2- e 1,1- em um total de 11 dissacarídeos diferentes resultantes de apenas duas unidades de glicopirranose (PILATH et al., 2010).

Devido a essas reações serem bimoleculares espera-se que essa reação seja de ordem dois em termos da concentração de glicose. Dessa forma, essas reações

tornam-se mais importantes quando o processamento é conduzido em grandes cargas de substrato.

Em adição as reações de reversão bimoleculares, o carbocátion formado na figura 29 pode também sofrer um fechamento interno do anel para formar açúcares anidros, os quais podem constituir uma significativa fração dos produtos de decomposição formados. Essa reação é mostrada na figura 30, onde o carbocátion reage formando a 1,6-anidroglicose. A reação de formação da 1,6-anidroglicose é uma reação unimolecular e, portanto, de ordem um em relação à concentração de glicose segundo Pilath et al. (2010).

Figura 29 - Formação do íon oxônio e dos isômeros neotrealose (4) e isotrealose (5) a partir da glicose

Fonte: Pilath et al. (2010), p. 6132 e p. 1, S1.

Pilath et al. estudaram as reações de reversão de glicose em meio ácido em uma faixa de temperatura de 100°C a 180°C e concentração de H_2SO_4 de 0,2% a 1,2%. Segundo Pilath et al. a concentração de dissacarídeos aumentou com o

tempo em temperaturas inferiores a 140°C até alcançar o equilíbrio e permaneceu constante com o aumento do tempo de reação, enquanto a quantidade de HMF formada foi muito pequena. Porém, em temperaturas maiores do que 140°C a concentração dos dissacarídeos diminuiu com o tempo devido à reação de desidratação da glicose ser favorecida. Em temperaturas maiores do que 170°C a concentração de HMF alcançou um patamar em longos tempos de reação. Pilath e colaboradores concluíram que isso se deve a decomposição de HMF a ácido fórmico e levulínico (figura 30). Estes autores também observaram o aparecimento de subprodutos particulados na cor marrom, indicando a formação de material insolúvel no meio reacional.

Figura 30 - Formação da 1,6-anidroglicose (3) a partir do íon oxônio (2) e do hidroximetil-2-furfuraldeído (HMF) (6), ácido levulínico (7) e ácido fórmico (8) a partir da β -D-glicose (1)

Segundo Pilath et al. (2010) em baixas concentrações de glicose a formação de 1,6-anidroglicose é favorecida, enquanto em altas concentrações (200 mg/mL), condições processuais relevantes, a formação de dissacarídeos é favorecida. A tabela 16 mostra alguns parâmetros cinéticos publicados na literatura para a decomposição de glicose a hidroximetil-2-furfuraldeído (HMF) e para a formação de dois dissacarídeos, a neotrealose e a isotrealose.

De acordo com os dados da tabela 16 é possível visualizar que as energias de ativação para a formação da neotrealose e isotrealose são menores do que para a formação de HMF e essa última é menor do que para a formação de 1,6-anidroglicose. Portanto, isso explica porque em baixas temperaturas a formação dos dissacarídeos é favorecida em detrimento a desidratação de glicose à HMF. Como a energia de ativação para a formação de 1,6-anidroglicose é superior a energia de ativação para a formação de HMF, isso sugere fortemente que o caminho para a formação do HMF não passa pelo intermediário 1,6-anidroglicose e sim por uma isomerização da glicose a frutose seguida de desidratações consecutivas para formar o HMF como proposto por Conner et al. (1986) apud Xiang et al. (2004).

Tabela 16 - Parâmetros cinéticos para algumas reações de decomposição de glicose em meio ácido

Reação	H ₂ SO ₄ (%)	Ordem <i>n</i>	A ₂ (s ⁻¹)	E _{a,2} (kJ/mol)	Referência
Glicose → HMF + 3H ₂ O	1,2	-	3,4 x 10 ¹²	133,0	Pilath et al. (2010)
Glicose → HMF + 3H ₂ O	0,5-2,0 ^a	0,61 ^a	3,07 x 10 ^{10a}	101,7 ^a	Baek et al.(2008)
Glicose → HMF + 3H ₂ O	0,4-1,6	1,02	2,38 x 10 ¹⁴	137,4	Saeman (1945)
Glicose → HMF + 3H ₂ O	0,12-3,8	0,86	1,83 x 10 ¹⁴	135,9	McKibbins et al. (1962)
Glicose → HMF + 3H ₂ O	0,5-2,0	0,69	3,80 x 10 ¹⁴	136,8	Thompson et al. (1954)
Glicose → 1,6-anidroglicose + H ₂ O	0,2-1,2	-	3,6 x 10 ¹⁷	170,0	Pilath et al. (2010)
Glicose → Neotrealose + H ₂ O	0,2-1,2	-	1,9 x 10 ¹¹	124,0	Pilath et al. (2010)
Glicose → Isotrealose + H ₂ O	0,2-1,2	-	1,1 x 10 ¹²	125,0	Pilath et al. (2010)

^a Parâmetros cinéticos obtidos através de reação de decomposição de glicose em reator de aço inox 316

No capítulo 2, revisão da literatura, foram fornecidos todos os conceitos e fundamentos necessários para que o leitor possa compreender as reações de hidrólise de celulose e de degradação de glicose. Nos capítulos seguintes,

principalmente no capítulo 4, resultados e discussão, serão apresentados os resultados obtidos e os conceitos apresentados no capítulo 2 serão de grande valia na interpretação e discussão dos resultados obtidos. A seguir, no capítulo 3, materiais e métodos, serão apresentados todos os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho.

Capítulo 3

3. Materiais e métodos

3.1. Materiais

O bagaço de cana-de-açúcar foi coletado na Usina Ipiranga em Setembro de 2007, sendo o mesmo pertencente à safra 2007/2008. Essa usina está situada no Município de São Carlos, São Paulo, Brasil.

Os reagentes utilizados na polpação soda antraquinona foram hidróxido de sódio (expresso como álcali ativo, Na_2O , 326,74 g/L) e antraquinona. Ambos foram cedidos pela Lwarcel Celulose LTDA e apresentavam grau de pureza industrial.

Os reagentes utilizados nos experimentos de hidrólise ácida foram ácido sulfúrico PA 95-98% (QUEMIS, HX0269-00008) e ácido clorídrico PA ACS 37% (QUEMIS, HX0269-00005).

Os reagentes utilizados na análise dos hidrolisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foram ácido sulfúrico (H_2SO_4 , MERCK CHEMICALS, CAS 7664-93-9), acetonitrila (TEDIA, CAS 75-05-8) e ácido acético glacial (MERCK CHEMICALS). Os padrões utilizados foram celobiose, D-glicose (SIGMA-ALDRICH CAT No G8270), D-xilose (SIGMA-ALDRICH CAT No 95729), L-arabinose (SIGMA-ALDRICH CAT No 10839), ácido acético (49-51%, SIGMA-ALDRICH CAT No 45754), ácido fórmico (49-51%, SIGMA-ALDRICH CAT No 09676), hidroximetil-2-furfuraldeído (HMF, SIGMA-ALDRICH CAT No W501808) e 2-furfuraldeído (furfural, SIGMA-ALDRICH CAT No 319910), sendo todos de grau cromatográfico.

3.1.1. Purificação de solventes e reagentes

3.1.1.1. *N,N*-Dimetilacetamida

Em um balão de fundo chato de 1000 mL foram adicionados cerca de 800 mL de *N,N*-dimetilacetamida e 50 g de peneira molecular MERCK 4Å. O balão foi mantido sob agitação durante 4 horas. Após este período a *N,N*-dimetilacetamida foi destilada utilizando uma montagem de destilação fracionada apropriada com coluna de Vigreux de 50 cm e coletada em frasco âmbar contendo peneira molecular MERCK 4Å também previamente ativada em estufa à 110°C por 2 horas. A *N,N*-dimetilacetamida foi utilizada para solubilizar as amostras de celulose para as análises de GPC.

3.1.1.2. Soluções para os experimentos de hidrólise ácida

Foram preparadas soluções de ácido sulfúrico e ácido clorídrico de concentrações 50,61 g/L e 52,45 g/L, respectivamente. Essas soluções foram padronizadas com hidróxido de sódio previamente padronizado com biftalato ácido de potássio na presença de fenolftaleína como indicador.

3.2. Métodos

3.2.1. Preparação do bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar foi submetido a um processo de lavagem com água destilada a 70°C por um período de 1 hora sob agitação mecânica constante.

Esse procedimento visou à remoção dos açúcares residuais do processo de moagem da cana-de-açúcar feito pela usina.

3.2.2. Desmedulamento do bagaço de cana-de-açúcar

Ao final do processo de lavagem, o bagaço de cana-de-açúcar foi submetido a um processo de desmedulamento por via úmida. O desmedulamento foi feito utilizando-se um sistema de peneiras de 16 e 60 mesh e visou separar a fração fibra da fração medula. Esse procedimento também serviu para eliminar açúcares, extrativos solúveis em água, bem como alguns compostos inorgânicos presentes no bagaço de cana. Após a separação das frações, a fração fibra foi submetida a um processo de centrifugação realizado em centrífuga da marca ARNO visando reduzir o teor de umidade. Então, a fração fibra foi seca à temperatura ambiente até que o teor de umidade atingisse cerca de 10%.

3.2.3. Pré-hidrólise da fração fibra do bagaço de cana-de-açúcar

A pré-hidrólise da fração fibra foi realizada em um reator PARR de 1L (PARR Instrument Company, CAT No 4541) onde colocaram-se aproximadamente 60 g de fibra contendo 10,0% de umidade e 720 mL de água destilada. A razão sólido-líquido utilizada foi de 1:12. O reator contendo a suspensão foi aquecido até 160°C. Para atingir a temperatura programada o reator gastou cerca de 1 hora e 20 minutos. Depois de atingida essa temperatura deixou-se a mistura reagir durante 1 hora. Após o término da reação o reator foi rapidamente resfriado e a válvula de pressão aberta lentamente. A fração pré-hidrolisada foi transferida para um funil de Büchner

e lavada abundantemente com água e seca à temperatura ambiente até que atingisse cerca de 10% de umidade.

3.2.4. Polpação soda antraquinona

A polpação soda antraquinona da fração fibra pré-hidrolisada foi realizada em um reator de 1L onde colocaram-se aproximadamente 130 g de fibra pré-hidrolisada contendo 65,0% de umidade juntamente com 16% de álcali ativo expresso como Na_2O e 0,15% em massa de antraquinona. A razão sólido-líquido utilizada foi de 1:13. O reator contendo a suspensão foi aquecido até 160°C. Para atingir a temperatura programada o reator gastou cerca de 1 hora e 20 minutos. Depois de atingida essa temperatura deixou-se a mistura reagir durante 1 hora. Após o término da reação o reator foi rapidamente resfriado e a válvula de pressão aberta lentamente. A polpa celulósica foi transferida para um desfibrador da REGMED (DSG-2000) e desfibrada a 200 rpm por 1 minuto e lavada abundantemente com água em um funil de Büchner. Esse procedimento foi repetido por 3 vezes. Após a remoção da soda, a polpa foi centrifugada em centrífuga da ARNO e armazenada em freezer (-20°C) para evitar o crescimento de fungos.

3.3. Caracterização da matéria-prima e da polpa celulósica

3.3.1. Determinação do teor de umidade

A determinação dos teores de umidade das amostras foi realizada em balança OHAUS modelo MB200. Cerca de 1 g de amostra foi pesada na balança

termogravimétrica. O equipamento aqueceu a amostra até 105°C por um período de 180 minutos. O teor de umidade foi calculado através da equação (62):

$$U, \% = \left(\frac{m_{total} - m_{seca}}{m_{total}} \right) \times 100 \quad (62)$$

onde U é a umidade da amostra (%), m_{seca} é a massa (g) seca obtida após o teste e m_{total} é a massa (g) total utilizada no teste.

3.3.2. Determinação do teor de inorgânicos

O teor de inorgânicos da amostra foi determinado segundo a Norma TAPPI T211 om-02. Os cadinhos e suas respectivas tampas foram calcinados em mufla a 525°C por 4 horas e depois resfriados à temperatura ambiente em dessecador e tarados. Cerca de 1 g de amostra (40-60 mesh) livre de umidade foi pesada em um cadinho previamente tarado. Esse procedimento foi realizado em triplicata. Os cadinhos foram aquecidos a 100°C e nessa temperatura permaneceram por 1 hora. Após esse tempo a temperatura foi aumentada gradualmente de 50 em 50°C a cada 40 minutos (rampa de 1,25°C/min.) a fim de carbonizar a amostra suavemente para que não houvesse projeções. Os cadinhos foram mantidos a 525°C por 4 horas e resfriados a temperatura ambiente em dessecador. O teor de inorgânicos foi determinado gravimetricamente e calculado segundo a equação (63):

$$Inorgânicos, \% = \left(\frac{m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad (63)$$

onde m_f é a massa (g) final após a calcinação e m_i é massa (g) inicial de amostra livre de umidade.

3.3.3. Determinação do teor de lignina

3.3.3.1. Determinação do teor de lignina Klason (lignina insolúvel)

O teor de lignina Klason da amostra foi determinado segundo a Norma TAPPI T222 om-02. Pesou-se cerca de 2 g de polpa celulósica (40-60 mesh) livre de umidade e transferiu-se para um frasco erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 40 mL de ácido sulfúrico 72% ($d = 1,6338 \text{ g/mL}$) e deixou-se sob agitação magnética por 2 horas. Após o término da chamada fase de condensação diluiu-se a suspensão adicionando-se 1500 mL de água destilada e transferiu-se a suspensão diluída para um balão de fundo chato 3 L. Aqueceu-se a suspensão até o refluxo mantendo-se esse por 4 horas. Nesta fase chamada de fase de hidrólise o ácido é diluído a uma concentração de 3% (p/v). A mistura foi filtrada a quente em funil de placa sinterizada do tipo ASTM 10-15M previamente seco em estufa a 105°C por 1 hora e tarado. A lignina insolúvel foi seca em estufa a 80°C por cerca de 24 horas e resfriada em dessecador até peso constante. O procedimento foi realizado em duplicata. O teor de lignina Klason foi determinado gravimetricamente e calculado segundo a equação (64):

$$\text{Lignina, \%} = \left(\frac{m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad (64)$$

onde m_f é a massa (g) de lignina residual e m_i é a massa (g) inicial de amostra livre de umidade.

3.3.4. Determinação do teor de celulose e polioses por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

O teor de celulose e polioses foi determinado pela análise cromatográfica dos componentes da solução resultante do método de determinação do teor de lignina Klason (ver item 3.3.3.1). Essa determinação foi realizada através da detecção dos seguintes compostos no hidrolisado: celobiose, glicose, arabinose, ácido fórmico, ácido acético, 2-furfuraldeído e hidroximetil-2-furfuraldeído (HMF).

A análise dos compostos celobiose, glicose, arabinose, ácido fórmico, ácido acético foi realizada em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) modelo SHIMADZU equipado com detector de índice de refração (RID-6A SHIMADZU) e coluna Aminex HPX 87H (300 x 7,8 mm BIO-RAD). A mistura eluente foi composta de ácido sulfúrico 0,005 mol/L e o fluxo no qual o eluente foi bombeado para o sistema foi de 0,6 mL/min. A temperatura do forno (CTO-10A SHIMADZU) na qual a coluna foi fixada foi mantida a 45°C e a pressão da bomba (LC-10AD SHIMADZU) foi de 58 kgf/cm². As amostras foram previamente filtradas em filtros SEP PAK C₁₈ da marca Waters com a finalidade de reter partículas e lignina ácido solúvel e outros produtos de degradação das amostras. Esses filtros foram ativados com etanol PA e lavados duas vezes com água milli-Q. O volume de amostra injetado foi de 20 µL (PASQUINI et al., 2005; MARABEZI, 2009).

A análise dos compostos 2-furfuraldeído e hidroximetil-2-furfuraldeído (HMF) foi realizada em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) modelo SHIMADZU equipado com detector espectrofotométrico UV-Vis (SPD-10AV SHIMADZU) com comprimento de onda fixo em 274 nm e coluna µBondapakTM C₁₈ (Waters). A mistura eluente foi uma solução de acetonitrila/água milli-Q na proporção

de 1:8 (v/v), contendo 1% (v/v) de ácido acético glacial e o fluxo no qual a mistura eluente foi bombeada para o sistema foi de 0,8 mL/min. A temperatura de análise foi ambiente (25-28°C) e a pressão da bomba (LC-10AD SHIMADZU) foi de 68 kgf/cm². As amostras foram previamente filtradas em filtros MILLEX 0,45 µm da marca Millipore com a finalidade de reter material em suspensão. O volume de amostra injetado foi de 20 µL (PASQUINI et al., 2005; MARABEZI, 2009).

Os demais equipamentos utilizados foram o processador de dados Cromatopac (CR-7A) e o software para tratamento dos dados CLASS-LC10 ambos da SHIMADZU.

Os componentes do hidrolisado celobiose, glicose, arabinose, ácido fórmico, ácido acético, 2-furfuraldeído e hidroximetil-2-furfuraldeído (HMF) foram identificados por comparação através da injeção dos respectivos padrões de grau de pureza cromatográfico e quantificados através das áreas de seus picos (ver anexo I).

As áreas dos picos de cada padrão e suas respectivas concentrações foram usadas para gerar gráficos de área do pico versus concentração. Através de regressões lineares foram obtidas equações que possibilitaram converter a área do pico de cada componente em concentração. Essas concentrações foram usadas para calcular o teor de celulose e polioses na referida amostra. As séries de equações que simplificam este raciocínio são apresentadas a seguir.

O esquema de reações representado pela equação (65) mostra a hidrólise da celulose a glicose e a decomposição da glicose a HMF que em seguida é decomposto a ácido fórmico e ácido levulínico.

O esquema de reações representado pela equação (66) mostra a hidrólise da xilana e arabinana a xilose e arabinose e a decomposição desses monossacarídeos a 2-furfuraldeído (furfural).

A conversão dos componentes do hidrolisado em celulose foi feita de acordo com a equação (67):

$$\text{Celulose, \%} = \left\{ \frac{\left[\left(\frac{324}{342} C_{\text{celobiose}} \right) + \left(\frac{162}{180} C_{\text{glicose}} \right) + \left(\frac{162}{46} C_{\text{ácido fórmico}} \right) + \left(\frac{162}{126} C_{\text{HMF}} \right) \right] V_{H_2O+H_2SO_4}}{m_i} \right\} \times 100 \quad (67)$$

Simplificando a equação (67) obtemos a equação (68):

$$\text{Celulose, \%} = \left\{ \frac{I(0,95C_{\text{celobiose}}) + (0,9C_{\text{glicose}}) + (3,52C_{\text{ácido fórmico}}) + (1,29C_{\text{HMF}}) V_{H_2O+H_2SO_4} I}{m_i} \right\} \times 100 \quad (68)$$

A conversão dos componentes do hidrolisado em polioses foi feita de acordo com a equação (69):

$$\text{Polioses, \%} = \left\{ \frac{\left[\left(\frac{132}{150} C_{\text{xilose}} \right) + \left(\frac{132}{150} C_{\text{arabinose}} \right) + \left(\frac{132}{96} C_{\text{furfural}} \right) \right] V_{H_2O+H_2SO_4}}{m_i} \right\} \times 100 \quad (69)$$

Simplificando a equação (69) obtemos a equação (70):

$$\text{Polioses, \%} = \left\{ \frac{\left[0,88C_{\text{xilose}} + 0,88C_{\text{arabinose}} + 1,375C_{\text{furfural}} \right] V_{H_2O+H_2SO_4}}{m_i} \right\} \times 100 \quad (70)$$

3.3.5. Balanço de massa

O balanço de massa para os componentes de uma polpa celulósica pode ser calculado como mostrado a seguir pela equação (71):

$$\text{Balanço de massa, \%} = C + P + L_{(\text{insolúvel})} + I \quad (71)$$

onde C é o teor de celulose (%) obtido por CLAE, P é o teor de polioses (%) obtido por CLAE, L é o teor de lignina insolúvel (%) obtido pelo método Klason e I é o teor de inorgânicos (%).

3.3.6. Experimentos de hidrólise ácida

A polpa celulósica pré-hidrolisada obtida da fração fibra do bagaço de cana-de-açúcar foi usada como material de partida para vários estudos de hidrólise, sendo esses estudos em função da concentração do ácido (sulfúrico ou clorídrico), do tempo de reação, da temperatura e da razão sólido-líquido. As hidrólises foram realizadas em reatores tubulares de aço inox 316L (figura 31) com capacidade de 16,5 cm³ (8,28 x 1,59 x 0,25 cm) com boa resistência ao ataque de ácidos minerais. Um banho termostatizado de 25 L com agitação mecânica contendo glicerina bidestilada como fluido de aquecimento foi utilizado nos experimentos de hidrólise. Foram construídas rampas de aquecimento para as temperaturas de trabalho com auxílio de um termopar.

Figura 31 - Reator de aço inox 316L usado nos experimentos de hidrólise ácida da polpa celulósica de fibra de bagaço de cana-de-açúcar. D = diâmetro interno, LP = largura da parede, P = profundidade

3.3.6.1. Ácido sulfúrico como catalisador da hidrólise

Os estudos de hidrólise ácida da polpa celulósica pré-hidrolisada obtida da fração fibra do bagaço de cana-de-açúcar empregando ácido sulfúrico como catalisador foram realizados primeiramente em função do tempo e da temperatura. A concentração de ácido sulfúrico foi mantida em 0,07% (p/v) enquanto foram usadas as temperaturas de 180°, 190°, 200°, 210°, 215°, 220°, 225° e 230°C. A razão sólido-líquido também foi inicialmente mantida em 1:20 (m/v) de acordo com dados obtidos da literatura (XIANG, 2002). Aproximadamente 0,6 g de polpa celulósica em base seca foram carregadas em cada reator juntamente com 12 mL de ácido sulfúrico 0,07% (p/v). Para cada uma das temperaturas foram feitas seis reações de hidrólise empregando diferentes intervalos de tempo.

Posteriormente estudos em função da concentração do catalisador ácido sulfúrico também foram realizados. As concentrações de ácido sulfúrico empregadas nesses estudos foram 0,14% e 0,28% (p/v), o dobro e o quádruplo da concentração inicial. As temperaturas usadas foram 190°, 200°, 210° e 220°C. A razão sólido-líquido foi mantida em 1:20 (m/v). Aproximadamente 0,6 g de polpa celulósica em base seca foram carregadas em cada reator juntamente com 12 mL de ácido sulfúrico 0,14% e 0,28% (p/v), respectivamente. Novamente para cada uma das temperaturas foram feitas seis reações de hidrólise empregando diferentes intervalos de tempo.

Por último um estudo variando a razão sólido-líquido foi realizado. As razões sólido-líquido empregadas foram 1:10, 1:15, 1:20 e 1:30 (m/v). A concentração de ácido sulfúrico foi mantida em 0,07% (p/v) e a temperatura em 215°C. Para cada uma das razões sólido-líquido foram feitas seis reações de hidrólise.

Ao final de cada reação os reatores foram rapidamente retirados do contato com a glicerina e submergidos em um banho de gelo triturado a fim de parar a reação de hidrólise e de degradação o mais rápido possível.

3.3.6.2. Ácido clorídrico como catalisador da hidrólise

Os estudos de hidrólise ácida da polpa celulósica pré-hidrolisada obtida da fração fibra do bagaço de cana-de-açúcar empregando ácido clorídrico como catalisador foram realizados primeiramente em função do tempo e da temperatura. A concentração de ácido clorídrico foi mantida em 0,05% (p/v) enquanto foram usadas as temperaturas de 190°, 200°, 210°, 215°, 220° e 230°C. A razão sólido-líquido também foi mantida em 1:20 (m/v) de acordo com dados obtidos experimentalmente

no item 3.3.6.1. Aproximadamente 0,6 g de polpa celulósica em base seca foram carregadas em cada reator juntamente com 12 mL de ácido clorídrico 0,05% (p/v). Para cada uma das temperaturas foram feitas seis reações de hidrólise empregando diferentes intervalos de tempo.

Posteriormente estudos em função da concentração do catalisador ácido clorídrico também foram realizados. As concentrações de ácido clorídrico empregadas nesses estudos foram 0,10% e 0,20% (p/v), o dobro e o quádruplo da concentração inicial. As temperaturas usadas para a concentração de 0,10% foram 190°, 200°, 210° e 215°C e para 0,20% foram 190°, 200°, 205° e 210°C. Aproximadamente 0,6 g de polpa celulósica em base seca foram carregadas em cada reator juntamente com 12 mL de ácido clorídrico 0,10% e 0,20% (p/v), respectivamente. Novamente para cada uma das temperaturas foram feitas seis reações de hidrólise empregando diferentes intervalos de tempo.

Ao final de cada reação os reatores foram rapidamente retirados do contato com a glicerina e submergidos em um banho de gelo triturado a fim de parar a reação de hidrólise e de degradação o mais rápido possível.

3.3.6.3. Determinação da fração de polpa celulósica hidrolisada

Após resfriado o reator, a suspensão contendo o hidrolisado e a fração de polpa celulósica não hidrolisada foi transferida para um funil de placa sinterizada do tipo ASTM 10-15M e filtrado a vácuo. A fração de polpa celulósica não hidrolisada retida na placa porosa foi lavada em abundância e o hidrolisado diluído até um volume final de 200,0 mL. Uma alíquota de 20 mL deste hidrolisado diluído foi armazenada em frasco âmbar sob resfriamento para posterior análise por CLAE

como descrito no item 3.3.4. A fração de polpa celulósica não hidrolisada foi previamente seca em estufa de secagem e esterilização a 60°C por 6 horas e em seguida em estufa a vácuo modelo SalvisLab VacuoCenter da marca RENGLLI a 60°C por mais 18 horas sob pressão reduzida (100 mbar). A fração não hidrolisada foi transferida para um dessecador, resfriada até peso constante e determinada gravimetricamente. Então a fração hidrolisada foi calculada de acordo com a equação (72).

$$\text{Fração hidrolisada, \%} = \left(\frac{m_{cel_i} - m_{cel_f}}{m_{cel_i}} \right) \times 100 \quad (72)$$

onde m_{cel_i} é a massa (g) inicial de polpa celulósica e m_{cel_f} é a massa (g) de polpa celulósica não hidrolisada.

3.3.7. Experimentos de degradação de glicose

Os estudos de decomposição de glicose foram realizados em reatores tubulares de aço inox 316L (8,28 x 1,59 x 0,25 cm) com capacidade 16,5 cm³. Os reatores foram carregados com 5,0 mL de uma solução de glicose 20 g/L (0,110 mol/L). Na preparação das soluções de glicose foram adicionados volumes de solução estoque de ácido sulfúrico e/ou clorídrico tal qual as concentrações de H₂SO₄ alcançassem 0,07%, 0,14% e 0,28% e de HCl 0,05%, 0,10% e 0,20%. Os reatores foram transferidos para um banho termostatizado de 25 L de capacidade com agitação mecânica contendo glicerina bidestilada como fluido de aquecimento. Foram construídas rampas de aquecimento para as temperaturas de trabalho com auxílio de um termopar. Após a reação os reatores foram resfriados em um banho de gelo triturado e as soluções contendo glicose e seus produtos de degradação

foram coletadas e diluídas para 50,0 mL. Uma alíquota de 10 mL foi transferida para um frasco âmbar e esse foi armazenado sob resfriamento para posterior análise por CLAE.

As amostras foram previamente filtradas em unidades filtrantes Millex com 0,45 µm de porosidade e 13 mm de diâmetro da marca Millipore (JBR610245) com o objetivo de reter material insolúvel formado durante a reação para posterior análise por CLAE.

3.3.8. Métodos de caracterização

3.3.8.1. Difração de raios-X

A estrutura cristalina da polpa celulósica não-hidrolisada e hidrolisada foi analisada por difração de raios-X em um difratômetro universal de raios-X da marca CARL ZEISS JENA modelo URD-6 (Grupo de cristalografia do Instituto de Física de São Carlos, USP) operando com uma fonte geradora de raios-X de cobre equipada com um monocromador de grafite na potência de 40 kV e em uma corrente de 20 mA e comprimento de onda λ (Cu $k\alpha$) de 1,5406Å. A varredura foi feita de 3 a 50° com uma velocidade de 2°/min. A geometria utilizada foi a de Bragg, 2 θ . A amostra foi fixada em um porta amostra de vidro (10 x 10 x 0,3 mm). As amostras foram previamente secas em estufa sob vácuo (100 mbar) a 60°C por 24 horas.

O índice de cristalinidade (I_c) foi calculado através da equação (73) proposta por Segal et al. (1959) como mostrado a seguir:

$$I_c = 1 - \frac{I_1}{I_2} \quad (73)$$

onde I_1 é a intensidade em um mínimo entre 2θ igual a 18° e 19° e I_2 é a intensidade do pico cristalino 002 em um máximo entre 2θ igual a 22° e 23° para celulose I.

3.3.8.2. Caracterização por cromatografia de permeação em gel (GPC)

3.3.8.2.1. Celulose

A polpa celulósica de fibra de bagaço de cana-de-açúcar obtida através de polpação soda antraquinona bem como as amostras resultantes do processo de hidrólise em ácido sulfúrico e em ácido clorídrico foram caracterizadas por GPC.

A técnica de GPC promove o fracionamento das cadeias poliméricas a partir do volume hidrodinâmico que cada uma delas ocupa em solução. Ela também é uma técnica extensamente utilizada na caracterização de polímeros, pois fornece simultaneamente as massas molares numérica (M_n) e ponderal (M_w) médias, bem como a polidispersividade (M_w/M_n) e a curva de distribuição de massas molares.

Em um balão de fundo redondo de 25 mL pesou-se 10 mg de celulose triturada (0,6%) juntamente com 0,25 g de cloreto de lítio (4,7%) e adicionou-se 5 mL de N,N-dimetilacetamida anidra (94,7%) recém destilada. A concentração da suspensão foi de 2 mg/mL. A amostra foi aquecida a 160°C sob agitação magnética por 90 minutos em um banho de óleo termostatizado. Ao término desse tempo o aquecimento foi desligado e o banho de óleo foi resfriado lentamente. A reação prosseguiu por mais 22 horas e 30 minutos. A amostra dissolvida ao final da reação apresentava aspecto viscoso e foi armazenada em frasco âmbar, e posteriormente filtrada em filtro Acrodisc Glass Fiber 1 μm -25 mm (Waters) e injetada no cromatógrafo líquido.

As análises de massa molar foram feitas em um equipamento de GPC da marca SHIMADZU equipado com bomba modelo LC-10AD (SHIMADZU), controlador de sistema modelo SCL-10A (SHIMADZU), detector de índice de refração diferencial modelo RID-6A (SHIMADZU), forno para coluna modelo CTO-10A (SHIMADZU). O sistema de colunas em série foi composto de pré-coluna Plgel 10 μm , Plgel 10 μm Mixed-B (7,5 mm DI x 300 mm), Plgel 10 μm Mixed-B (Waters). A mistura eluente foi N,N-dimetilacetamida (grau CLAE TEDIA) contendo 0,5% de cloreto de lítio (grau Spectrum). Essa mistura foi previamente filtrada em filtro de fibra de vidro 1,2 μm (47 mm, Glasfaser Mikrofilter-GMF 3). O cloreto de lítio foi seco em estufa a 150°C por 48 horas. As demais condições foram fluxo 0,6 mL/min., pressão 68 kgf/cm², temperatura do forno de 60°C e o volume de injeção de 100 μL .

A calibração foi feita com o padrão Pullulan (Polymer Laboratories) e as massas molares usadas foram: 1600000, 380000, 200000, 107000, 48000, 23700, 12200, 5800, 738, 342 (celobiose), 180 (glicose) e 150 g/mol (xilose). Os padrões foram preparados um dia antes e como não haviam dissolvido completamente foram aquecidos em banho-maria a 60°C por 5 minutos sob agitação, filtrados em filtro Acrodisc Glass Fiber 1 μm -25 mm (Waters) e injetados.

Os demais equipamentos utilizados foram o processador de dados Cromatopac (CR-7A) e o software para tratamento dos dados de CPG (CLASS-LC10) ambos da SHIMADZU.

O pullulan, padrão cromatográfico escolhido para calibração, é um polissacarídeo produzido através do cultivo do fungo *Aureobasidium pullulans* (*Pullularia pullulans*). O Pullulan é um α -glicano que consiste principalmente de maltoriose como unidade repetitiva, e estas unidades são ligadas através de

ligações glicosídicas do tipo α -(1 $\rightarrow$ 6) (figura 32). Através de estudos de hidrólise ácida e também de enzimática com pullulanase concluiu-se que o pullulan não apresenta ramificações na cadeia (KAWAHARA e OHTA, 1984).

Figura 32 - Estrutura molecular do Pullulan

A massa molar numérica média é definida como sendo a massa molar de todas as cadeias, dividido pelo número total de cadeias, ou seja, uma média numérica. A relação matemática que expressa esse conceito é mostrada pela equação (74):

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (74)$$

onde N_i é o número da cadeia i e M_i é a massa molar da cadeia i .

A massa molar ponderal média é estabelecida a partir da contribuição em massa de cada uma das frações que compõem a amostra. De outra forma, é possível dizer que a massa molar de cada fração contribui de maneira ponderada

para o cálculo da média total. Matematicamente essa relação poder ser expressa como:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i (M_i)^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i w_i M_i}{w} \quad (75)$$

onde w_i é a massa da fração i e w é a massa total.

Se todas as cadeias tiverem a mesma massa molar, os valores de massa molar numérica média e ponderal média serão iguais ($M_n = M_w$) e o polímero é denominado monodisperso. A razão M_w/M_n é conhecida como polidispersividade e indica o quão disperso é um polímero. Quanto maior o valor dessa razão, maior o número de cadeias com massas molares diferentes (RAMIRES, 2010).

Para celulose, as relações entre as massas molares e os graus de polimerização numérico e ponderal médios são:

$$DP_n = \frac{\overline{M}_n}{162} \quad (76)$$

$$DP_w = \frac{\overline{M}_w}{162} \quad (77)$$

onde 162 é a massa molar (g/mol) de uma unidade de anidroglicopirranose (SJÖSTROM, 1993).

Capítulo 4

4. Resultados e discussão

Existem várias estratégias para obter açúcares fermentescíveis a partir de biomassa para produção de etanol celulósico. Portanto, é muito importante investigar a melhor estratégia para processar a biomassa com a finalidade de minimizar os custos de produção e obter os melhores resultados. A melhor estratégia depende da disponibilidade e tipo, madeira ou não-madeira, e composição da biomassa a ser processada. No Brasil, a fonte de biomassa mais abundante é a cana-de-açúcar. Como mencionado no capítulo 2, revisão da literatura, o bagaço de cana é composto de duas frações, a fração fibra e a fração medula. A fração medula contém um teor de inorgânicos maior, cerca de 2,48%, do que a fração fibra que contém cerca de 0,34% (MARABEZI, 2009). De acordo com os estudos realizados por Saeman (1945) e outros pesquisadores foi comprovado que os compostos inorgânicos exibem capacidade de neutralizar parte do ácido. Além disso, a fração medula requer razões sólido-líquido inferiores a fração fibra tanto na pré-hidrólise (1:17 contra 1:12) quanto na polpação (1:18 contra 1:13) devido à capacidade de intumescimento desta célula vegetal, que tem a função de armazenamento da sacarose na planta. Portanto, separar a fração fibra da fração medula possibilita obter uma matéria-prima mais homogênea para estudar a cinética de sacarificação de celulose.

A fração medula não foi descartada. Esta fração juntamente com a palha da cana-de-açúcar foram pré-hidrolisadas e deslignificadas, e as polpas celulósicas da

fração medula e da palha também foram hidrolisadas em meio ácido empregando o método ELA. Estes resultados não serão apresentados neste trabalho de tese.

O bagaço de cana foi desmedulado e a composição química da fração fibra foi analisada de acordo com as normas TAPPI. Essa fração contém 49,49% de celulose, 24,34% de hemiceluloses, 22,69% de lignina, 0,34% de inorgânicos e 1,8% de extrativos (MARABEZI, 2009). Após a pré-hidrólise aquosa a composição da fração fibra também foi determinada de acordo com as normas TAPPI. A fração fibra pré-hidrolisada contém 55,22% de celulose, 17,54% de hemiceluloses, 24,08% de lignina e 0,59% de inorgânicos.

As hemiceluloses são mais facilmente hidrolisadas em meio ácido e em altas temperaturas do que a celulose. Além disso, os açúcares provenientes das hemiceluloses, xilose, arabinose e glicose, são convertidos em furfural e HMF, contaminando o hidrolisado com quantidades excessivas de produtos de degradação que inibem a fermentação da glicose a etanol (MAMMAN et al., 2008). Se a biomassa também não é previamente deslignificada, fragmentos de lignina podem ser liberados para o hidrolisado durante a hidrólise. Os fragmentos de lignina solúveis em ácido podem condensar com produtos de degradação de glicose, reações essas que levam a diminuição da concentração de glicose no hidrolisado (XIANG et al., 2003b). Portanto, para investigar a cinética de sacarificação da celulose também é necessário remover a fração de hemiceluloses e a lignina do material de partida. Neste sentido, a fração fibra do bagaço de cana foi submetida a um processo de extração de hemiceluloses. Nesse processo a fração fibra foi pré-hidrolisada a 160°C por 1 hora em um reator de 1L. Uma razão sólido-líquido de 1:12 foi utilizada na pré-hidrólise. Essas condições experimentais escolhidas são brandas o suficiente para não afetar a fração celulósica do material. Após a pré-

hidrolise, a fração fibra com teor de hemiceluloses reduzido foi submetida a uma polpação soda antraquinona visando à deslignificação do material. A reação também foi conduzida em reator de 1L a 160°C por 1 hora, empregando 16% de álcali ativo, 0,15% de antraquinona e uma razão sólido-líquido de 1:13. A composição da polpa celulósica da fração fibra do bagaço de cana pré-hidrolisada foi analisada de acordo com as normas TAPPI e apresentou a seguinte constituição: 86,9% de celulose, 11,1% de hemiceluloses, 1,5% de lignina e 0,5% de inorgânicos. Essa polpa com teores de hemiceluloses e lignina reduzidos foi utilizada nos estudos de cinética de sacarificação em função da razão sólido-líquido, da temperatura e da concentração de ácido sulfúrico e clorídrico.

4.1. Estudo cinético de hidrólise ácida da polpa celulósica de fibra de bagaço de cana com ácidos minerais extremamente diluídos (ELA)

4.1.1. Ácido sulfúrico como catalisador da hidrólise

4.1.1.1. Efeito da razão sólido-líquido na velocidade de hidrólise

As amostras de polpa celulósica obtidas pelo processo de polpação soda antraquinona foram hidrolisadas a 215°C em solução aquosa de ácido sulfúrico 0,07% usando razões sólido-líquido de 1:10, 1:15, 1:20 e 1:30 por vários períodos de tempo. Os resultados obtidos são apresentados na figura 33a e b. A figura 33a mostra um gráfico que relaciona a porcentagem de celulose residual após a hidrólise contra os tempos reacionais e a figura 33b mostra um gráfico das concentrações de glicose determinadas por CLAE como uma função desses tempos reacionais.

As constantes de velocidade de reação denominadas observadas, $k_{1,obs}$, para a hidrólise da polpa celulósica foram obtidas através de regressões lineares com base na equação (7) para uma reação de ordem um com relação a celulose (ver seção 2.7.4.3) para cada conjunto de pontos referentes às razões sólido-líquido utilizadas como pode ser visualizado na figura 33a, enquanto as constantes de velocidade de reação denominadas calculadas, $k_{1,calc}$ e $k_{2,calc}$, para as reações consecutivas irreversíveis de hidrólise da polpa celulósica e de degradação de glicose foram obtidas através de ajustes não lineares para cada conjunto de pontos referentes às concentrações de glicose determinadas por CLAE como pode ser visualizado na figura 33b.

Figura 33 - Hidrólise da polpa celulósica a 215°C em H₂SO₄ 0,07% variando a razão sólido-líquido. (a) Gráfico das perdas de massa versus os tempos reacionais e (b) Gráfico das concentrações de glicose em cada um desses tempos.

Para efetuar os ajustes não lineares o programa Microcal Origin™ 8.1 foi inicialmente preparado para utilizar o modelo cinético proposto por Saeman (SAEMAN, 1945), modelo esse apresentado anteriormente na seção 2.7.4.3 através

da equação (12) e que considera que as reações de hidrólise da celulose a glicose e de decomposição da glicose são reações consecutivas irreversíveis de ordem um. O parâmetro C_0 , concentração inicial de celulose, foi considerado como glicose “potencial” e estimado como sendo 48,283 g/L, e os parâmetros k_1 e k_2 receberam o valor inicial de uma unidade com base nos dados fornecidos pela literatura para o método ELA (XIANG, 2002). Então interações foram realizadas até que a função convergisse e o *Chi-Square* fosse reduzido a um valor mínimo possível. O programa também foi configurado para considerar limites e limitações para os valores de k_1 e k_2 com o objetivo de restringir os valores dessas constantes para uma faixa específica, evitando desta forma que os valores caíssem em uma região errada.

As constantes de velocidade de reação observadas, $k_{1,obs}$, e calculadas, $k_{1,calc}$, para a hidrólise da polpa são apresentadas na tabela 17, enquanto as constantes de velocidade de reação calculadas, $k_{2,calc}$, para a degradação de glicose são apresentadas na tabela 18.

Tabela 17 - Hidrólise da polpa celulósica em H_2SO_4 0,07% a 215°C empregando várias razões sólido-líquido

Razão sólido-líquido	Constante de velocidade k_1 (min. ⁻¹)				Tempo de meia vida $t_{1/2}$ (min.)	
	Observada	R ²	Calculada	R ²	Observado	Calculado
1:10	0,0204 ± 0,0029	0,9223	0,0194 ± 0,0011	0,9867	34,0 ± 4,9	35,7 ± 2,0
1:15	0,0346 ± 0,0027	0,9697	0,0349 ± 0,0018	0,9809	20,0 ± 1,6	19,9 ± 1,0
1:20	0,0443 ± 0,0006	0,9993	0,0528 ± 0,0019	0,9713	15,7 ± 0,2	13,1 ± 0,5
1:30	0,0594 ± 0,0016	0,9965	0,0614 ± 0,0009	0,9721	11,7 ± 0,3	11,3 ± 0,2

Tabela 18 - Decomposição de glicose em H_2SO_4 0,07% a 215°C empregando várias razões sólido-líquido determinada através do modelo de Saeman (SAEMAN, 1945)

Razão sólido-líquido	Constante de velocidade k_2 (min. ⁻¹)		Tempo de meia vida $t_{1/2}$ (min.)		k_2/k_1
	Calculada	R ²	Calculado	Calculado	Calculado
1:10	0,0492 ± 0,0086	0,9867	14,1 ± 2,5	2,534 ± 0,463	
1:15	0,0710 ± 0,0075	0,9809	9,8 ± 1,0	2,035 ± 0,240	
1:20	0,0707 ± 0,0035	0,9713	9,8 ± 0,5	1,337 ± 0,081	
1:30	0,0826 ± 0,0013	0,9721	8,4 ± 0,1	1,346 ± 0,028	

Devido à dificuldade de uniformizar a polpa celulósica com uma pequena quantidade de água, o estudo não foi realizado para razões sólido-líquido superiores a 1:10. Como pode ser visualizado através da tabela 17, diminuindo a razão sólido-líquido de 1:10 para 1:30 o tempo de meia vida para a reação de hidrólise diminuiu quase três vezes (2,9 vezes) e as razões entre as constantes de velocidade de reação valem $k_{1:30}/k_{1:20}$ (1,34), $k_{1:20}/k_{1:15}$ (1,28) e $k_{1:15}/k_{1:10}$ (1,69). Os valores dessas razões comprovam que a velocidade de reação aumentou quando a razão sólido-líquido foi diminuída. Para exemplificar, diminuindo a razão sólido-líquido de 1:10 para 1:20 a constante de velocidade de hidrólise aumentou cerca de 217% e de 1:10 para 1:30 cerca de 291%.

Os rendimentos de glicose para 15 minutos de reação e para as razões sólido-líquido 1:10, 1:15, 1:20 e 1:30 foram 48,3, 46,8, 55,3 e 46,7%, respectivamente. Portanto, a razão 1:20 proporcionou o maior rendimento de glicose.

Através dos resultados apresentados na tabela 18 é possível observar que quando a razão sólido-líquido foi diminuída, a razão entre as constantes k_2/k_1 diminuiu, ou seja, a reação de hidrólise foi favorecida com esse aumento, enquanto a de degradação foi desfavorecida. Por exemplo, para a razão sólido-líquido 1:10 o tempo de meia vida foi aproximadamente o dobro (2,2 vezes) quando a reação de degradação é comparada com a reação de hidrólise. Então, é possível concluir que a utilização de razões sólido-líquido menores favorecem o processo de hidrólise e a preservação da glicose formada.

Deste modo a razão de 1:20 foi escolhida para a realização dos demais experimentos de hidrólise deste trabalho. Xiang et al. (2003a; 2003b) também

empregaram esta mesma razão sólido-líquido em seus experimentos de hidrólise de α -celulose em H_2SO_4 0,07%.

4.1.1.2. Efeito da temperatura e da concentração de ácido na velocidade de hidrólise

Um estudo cinético foi realizado para determinar os fatores que afetam a velocidade de reação de hidrólise da polpa celulósica. As amostras de polpa celulósica foram hidrolisadas em solução aquosa de ácido sulfúrico nas concentrações 0,07%, 0,14% e 0,28% empregando uma razão sólido-líquido de 1:20 em temperaturas que variaram de 180°C a 230°C para a menor concentração e de 190°C a 220°C para maiores concentrações.

A figura 34a mostra um gráfico que relaciona a porcentagem de celulose residual após a hidrólise como uma função do tempo para a concentração de H_2SO_4 0,07% e a figura 34b mostra um gráfico das concentrações de glicose determinadas por CLAE correspondentes aos experimentos de hidrólise em função do tempo apresentados na figura 34a.

As constantes de reação de ordem um observadas e calculadas, $k_{1,\text{obs}}$ e $k_{1,\text{calc}}$, para a hidrólise da polpa celulósica em H_2SO_4 0,07% e os valores de tempo de meia vida são apresentados na tabela 19. A tabela 20 apresenta as constantes de velocidade de reação de ordem um calculadas, $k_{2,\text{calc}}$, para a decomposição de glicose em H_2SO_4 0,07% e também as razões $k_{2,\text{calc}}/k_{1,\text{calc}}$, calculadas de acordo com o modelo cinético de Saeman (SAEMAN, 1945).

Figura 34 - Hidrólise da polpa celulósica em H_2SO_4 0,07% em várias temperaturas e razão sólido-líquido 1:20. (a) Gráfico das perdas de massa versus os tempos reacionais e (b) Gráfico das concentrações de glicose determinadas para cada um desses tempos.

Tabela 19 - Hidrólise da polpa celulósica em H_2SO_4 0,07% em várias temperaturas empregando razão sólido-líquido 1:20

Temperatura (°C)	Constante de velocidade k_1 (min. ⁻¹)				Tempo de meia vida $t_{1/2}$ (min.)	
	Observada	R ²	Calculada	R ²	Observado	Calculado
180	0,0014 ± 0,0002	0,9500	0,0027 ± 0,0001	0,9956	488,1 ± 55,0	254,8 ± 9,4
190	0,0037 ± 0,0001	0,9980	0,0065 ± 0,0002	0,9918	188,4 ± 4,1	107,0 ± 3,6
200	0,0098 ± 0,0002	0,9981	0,0189 ± 0,0006	0,9925	70,8 ± 1,4	36,6 ± 1,2
210	0,0279 ± 0,0018	0,9833	0,0396 ± 0,0007	0,9964	24,8 ± 1,6	17,5 ± 0,3
215	0,0420 ± 0,0018	0,9905	0,0672 ± 0,0019	0,9833	16,5 ± 0,7	10,3 ± 0,3
220	0,0795 ± 0,0033	0,9933	0,0994 ± 0,0011	0,9965	8,7 ± 0,4	7,0 ± 0,1
225	0,1290 ± 0,0061	0,9911	0,1584 ± 0,0022	0,9930	5,4 ± 0,3	4,4 ± 0,1
230	0,2031 ± 0,0071	0,9951	0,2485 ± 0,0105	0,9349	3,4 ± 0,1	2,8 ± 0,1

Tabela 20 - Decomposição de glicose em H_2SO_4 0,07% e razão sólido-líquido 1:20 calculada através do modelo de Saeman (1945) para várias temperaturas

Temperatura (°C)	Constante de velocidade k_2 (min. ⁻¹)		Tempo de meia vida $t_{1/2}$ (min.)	k_2/k_1
	Calculada	R ²	Calculado	Calculado
180	0,0131 ± 0,0009	0,9956	52,8 ± 3,5	4,827 ± 0,363
190	0,0229 ± 0,0012	0,9918	30,3 ± 1,6	3,528 ± 0,222
200	0,0418 ± 0,0019	0,9925	16,6 ± 0,8	2,207 ± 0,123
210	0,0717 ± 0,0010	0,9964	9,7 ± 0,1	1,812 ± 0,040
215	0,0893 ± 0,0026	0,9833	7,8 ± 0,2	1,329 ± 0,054
220	0,1157 ± 0,0011	0,9965	6,0 ± 0,1	1,164 ± 0,017
225	0,1528 ± 0,0017	0,9930	4,5 ± 0,1	0,965 ± 0,017
230	0,2054 ± 0,0065	0,9349	3,4 ± 0,1	0,827 ± 0,044

A reação de hidrólise da celulose pode ser representada pelo esquema cinético (78) muito comum e que envolve uma série de reações de ordem um, levando em primeiro lugar a formação de um intermediário, a glicose, o produto desejado neste trabalho, que é consumida e reage subsequentemente produzindo HMF, e esse ainda pode ser decomposto a ácido levulínico e ácido fórmico como discutido anteriormente.

Como a glicose é o produto de reação desejado tem-se, quando $k_2 \gg k_1$, a concentração de glicose é baixa, enquanto para $k_2 < k_1$, a concentração de glicose é relativamente alta. A partir dos valores de $k_{1,calc}$ e $k_{2,calc}$ apresentados nas tabelas 19 e 20 e da figura 34b é possível observar a evolução dos perfis de concentração de glicose de acordo com o modelo cinético de Saeman quando: $k_{2,calc} = 4,83k_{1,calc}$ (180°C) e $k_{2,calc} = 0,83k_{1,calc}$ (230°C). Como pode ser observado na figura 34b as curvas de concentração de glicose adquiriram um formato onde um pico de concentração passou a ser melhor definido quando o valor da razão $k_{2,calc}/k_{1,calc}$ tornou-se cada vez menor. O efeito do valor da razão $k_{2,calc}/k_{1,calc}$ sobre o rendimento de glicose será discutido ainda nessa seção.

A partir dos dados apresentados na tabela 19 também é possível observar que as constantes de velocidade de ordem um observadas e calculadas, $k_{1,obs}$ e $k_{1,calc}$, para a hidrólise da polpa celulósica exibiram uma forte dependência com a temperatura. Um aumento de apenas 10°C na temperatura de hidrólise fez com que as constantes de velocidade observadas e calculadas aumentassem em média cerca de 270% e 248%. Para o intervalo de temperatura estudado de 180°C a 230°C

(50°C) e concentração de H_2SO_4 de 0,07%, as constantes de velocidade observadas e calculadas aumentaram cerca de 143 e 91 vezes, respectivamente.

Para exemplificar, aumentando a temperatura de hidrólise em apenas 30°C de 180°C para 210°C e/ou de 210°C para 230°C os tempos de meia vida obtidos a partir das constantes de hidrólise observadas e calculadas caíram cerca de 20 e 15 vezes e de 7 e 6 vezes, respectivamente. Portanto, esses resultados comprovaram que a reação de hidrólise ácida de celulose a glicose é extremamente dependente da temperatura.

Os dados apresentados nas tabelas 19 e 20 mostraram que ambas as constantes de velocidade k_1 e k_2 exibiram diferentes dependências com a temperatura. Para um aumento de 10°C na temperatura as razões $k_{1,190^\circ\text{C}}/k_{1,180^\circ\text{C}}$, $k_{1,200^\circ\text{C}}/k_{1,190^\circ\text{C}}$, $k_{1,210^\circ\text{C}}/k_{1,200^\circ\text{C}}$, $k_{1,220^\circ\text{C}}/k_{1,210^\circ\text{C}}$, $k_{1,230^\circ\text{C}}/k_{1,220^\circ\text{C}}$ observadas e calculadas foram 2,59 e 2,38, 2,66 e 2,92, 2,85 e 2,09, 2,85 e 2,51 e 2,56 e 2,51, enquanto as razões calculadas $k_{2,190^\circ\text{C}}/k_{2,180^\circ\text{C}}$, $k_{2,200^\circ\text{C}}/k_{2,190^\circ\text{C}}$, $k_{2,210^\circ\text{C}}/k_{2,200^\circ\text{C}}$, $k_{2,220^\circ\text{C}}/k_{2,210^\circ\text{C}}$, $k_{2,230^\circ\text{C}}/k_{2,220^\circ\text{C}}$ foram apenas 1,74, 1,83, 1,72, 1,62 e 1,78, respectivamente. Portanto, quando a temperatura é aumentada em 10°C as constantes de velocidade observadas e calculadas, $k_{1,\text{obs}}$ e $k_{1,\text{calc}}$, aumentaram em média cerca de 2,70 e 2,48 vezes, enquanto $k_{2,\text{calc}}$ aumentou somente cerca de 1,74. Através desses dados é possível concluir que um aumento na temperatura tem maior peso na constante de velocidade de hidrólise, k_1 , do que na constante de velocidade de degradação de glicose, k_2 . Essa conclusão é consequência dos dados apresentados na tabela 19 onde é possível visualizar que aumentando a temperatura de reação de 180°C para 230°C o tempo de meia vida observado e calculado para a reação de hidrólise da celulose diminuiu de 488 e 254 minutos para

3,4 e 2,8 minutos, enquanto o tempo de meia vida calculado para decomposição de glicose diminuiu de 52,8 para 3,4 minutos (tabela 20), respectivamente.

A tabela 20 mostra também a razão entre as constantes de velocidade de hidrólise, $k_{1,calc}$, e de degradação, $k_{2,calc}$, calculadas de acordo com o modelo proposto por Saeman. Quando a razão $k_2/k_1 < 1$ a taxa de hidrólise é maior do que a taxa de degradação e consequentemente quando $k_2/k_1 > 1$ a taxa de hidrólise é menor do que a taxa de degradação. De acordo com os dados apresentados na tabela 20 aumentando a temperatura em 50°C de 180°C para 230°C a razão entre essas constantes caiu aproximadamente de 4,83 para 0,83, ou seja, 6 vezes. Portanto, também é possível concluir que um aumento na temperatura de hidrólise além de favorecer a produção de glicose ainda ajuda a preservar a mesma.

Os rendimentos máximos de glicose observados e calculados através do modelo de Saeman (ver equações (14) e (15)) são apresentados na tabela 21.

Tabela 21 - Rendimentos máximos de glicose observados e calculados usando o modelo de Saeman (SAEMAN, 1945)

Temperatura (°C)	Observado		Calculado	
	Tempo (min.)	Rendimento (%)	Tempo (min.)	Rendimento (%)
180	120	53,6	150	54,3
190	60	60,0	77	59,4
200	30	67,6	35	67,3
210	20	54,8	19	50,2
215	10	66,4	12,9	66,9
220	10	55,6	9,3	55,9
225	6	58,6	6,4	59,5
230	4,5	60,2	4,4	59,8

Nota: Os cálculos dos rendimentos de glicose levaram em conta a porcentagem de celulose hidrolisada obtida experimentalmente e a concentração inicial de glicose potencial estimada como sendo 48,283 g/L.

De acordo com os dados apresentados na tabela 21 os rendimentos de glicose ficaram na faixa de 54% a 67%. Rendimentos superiores a 60% para a hidrólise ácida de celulose em batelada são ligeiramente maiores do que os já

apresentados na literatura (SAEMAN, 1945; ABASAEED, 1987; XIANG, 2002), o que prova o caráter inovador da hidrólise ácida extremamente diluída (ELA) em relação aos métodos de hidrólise que têm sido empregados na literatura.

A figura 35 apresenta um gráfico que relaciona os tempos de meia vida obtidos a partir das constantes de velocidade calculadas de acordo com o modelo de Saeman para as reações de hidrólise de celulose e de degradação de glicose como uma função da temperatura. Através da figura 35 é possível visualizar como a temperatura tem uma influência maior sobre a constante de velocidade de hidrólise de celulose do que sobre a de degradação de glicose. A relação k_2/k_1 tendeu a ser menor do que uma unidade em temperaturas iguais ou superiores a 225°C quando a concentração de H_2SO_4 foi 0,07%.

Figura 35 - Tempos de meia vida calculados através do modelo de Saeman para as reações de hidrólise de celulose e degradação de glicose como uma função da temperatura para H_2SO_4 0,07%

A figura 36a mostra um gráfico que relaciona a porcentagem de celulose residual como uma função do tempo de hidrólise para a concentração de H_2SO_4 0,14% e a figura 36b apresenta um gráfico da concentração de glicose determinada por CLAE como uma função do tempo de hidrólise.

Figura 36 - Hidrólise da polpa celulósica em H_2SO_4 0,14% a 190, 200, 210 e 220°C e razão sólido-líquido 1:20. (a) Gráfico das perdas de massa versus os tempos reacionais e (b) Gráfico das concentrações de glicose em cada um desses tempos

A tabela 22 apresenta as constantes de reação de ordem um observadas, $k_{1,obs}$, e calculadas, $k_{1,calc}$, a partir do modelo de Saeman para a hidrólise da polpa celulósica e também os tempos de meia vida obtidos a partir dessas constantes. A tabela 23 apresenta as constantes de velocidade de reação de ordem um calculadas, $k_{2,calc}$, para a decomposição de glicose e os tempos de meia vida, ambos calculados a partir do modelo de Saeman.

A partir dos dados apresentados na tabela 22 é possível observar que as constantes de velocidade de ordem um observadas e calculadas, $k_{1,obs}$ e $k_{1,calc}$, para

a hidrólise da polpa celulósica também exibiram forte dependência com a temperatura. Aumentando em 10°C a temperatura de hidrólise as constantes de velocidade observadas e calculadas aumentaram em média cerca de 253% e 248%. Quando a temperatura de hidrólise foi aumentada em apenas 30°C de 190°C para 220°C as constantes de velocidade observadas e calculadas aumentaram cerca de 16 e 15 vezes, e por analogia os tempos de meia vida observados e calculados caíram cerca de 16 e 15 vezes, respectivamente.

Tabela 22 - Hidrólise da polpa celulósica em H₂SO₄ 0,14% a 190, 200, 210 e 220°C empregando razão sólido-líquido 1:20

Temperatura (°C)	Constante de velocidade k_1 (min. ⁻¹)				Tempo de meia vida $t_{1/2}$ (min.)	
	Observada	R ²	Calculada	R ²	Observado	Calculado
190	0,0107 ± 0,0006	0,9832	0,0143 ± 0,0004	0,9931	64,8 ± 3,8	48,3 ± 1,4
200	0,0264 ± 0,0005	0,9985	0,0342 ± 0,0011	0,9913	26,3 ± 0,5	20,3 ± 0,7
210	0,0660 ± 0,0019	0,9958	0,0954 ± 0,0011	0,9967	10,5 ± 0,3	7,3 ± 0,1
220	0,1734 ± 0,0079	0,9897	0,2148 ± 0,0061	0,9896	4,0 ± 0,2	3,2 ± 0,1

Tabela 23 - Decomposição de glicose em H₂SO₄ 0,14% e razão sólido-líquido 1:20 a 190, 200, 210 e 220°C calculada através do modelo de Saeman (SAEMAN, 1945)

Temperatura (°C)	Constante de velocidade k_2 (min. ⁻¹)		Tempo de meia vida $t_{1/2}$ (min.)		k_2/k_1
	Calculada	R ²	Calculado	Calculado	Calculado
190	0,0322 ± 0,0018	0,9931	21,5 ± 1,2	2,248 ± 0,141	
200	0,0509 ± 0,0035	0,9913	13,6 ± 0,9	1,489 ± 0,113	
210	0,0927 ± 0,0011	0,9967	7,5 ± 0,1	0,971 ± 0,016	
220	0,1616 ± 0,0044	0,9896	4,3 ± 0,1	0,752 ± 0,030	

Através dos dados apresentados nas tabelas 22 e 23 é possível notar que as constantes de velocidade de reação, $k_{1,obs}$, $k_{1,calc}$ e $k_{2,calc}$, aumentaram com a temperatura, mas que esse aumento não foi proporcional quando as duas constantes de hidrólise da polpa celulósica e de degradação da glicose são comparadas, ou seja, cada uma delas aumentou de acordo com um múltiplo. Para

um aumento de 10°C na temperatura de reação as razões $k_{1,200^{\circ}\text{C}}/k_{1,190^{\circ}\text{C}}$, $k_{1,210^{\circ}\text{C}}/k_{1,200^{\circ}\text{C}}$, $k_{1,220^{\circ}\text{C}}/k_{1,210^{\circ}\text{C}}$ observadas e calculadas foram 2,47 e 2,39, 2,50 e 2,79 e 2,63 e 2,25, enquanto as razões $k_{2,200^{\circ}\text{C}}/k_{2,190^{\circ}\text{C}}$, $k_{2,210^{\circ}\text{C}}/k_{2,200^{\circ}\text{C}}$, $k_{2,220^{\circ}\text{C}}/k_{2,210^{\circ}\text{C}}$ foram somente 1,58, 1,82 e 1,74, respectivamente. Portanto, quando a temperatura de reação foi aumentada em 10°C os aumentos médios nas constantes de velocidade observadas e calculadas, $k_{1,\text{obs}}$ e $k_{1,\text{calc}}$, e em $k_{2,\text{calc}}$ foram de 2,53, 2,48 e 1,71, respectivamente.

A tabela 23 apresenta ainda os valores das razões entre as constantes de velocidade, $k_{2,\text{calc}}/k_{1,\text{calc}}$, calculadas de acordo com o modelo de Saeman. De acordo com esses dados, aumentando a temperatura de 190°C para 220°C a razão entre essas constantes caiu aproximadamente 3 vezes, ou seja, de 2,248 para 0,752. Então, é possível concluir que um aumento de 30°C na temperatura favoreceu mais a reação de hidrólise da polpa celulósica do que a reação de degradação da glicose, porque a velocidade da reação de hidrólise aumentou em média 2,53 e 2,48 vezes com um aumento de 10°C na temperatura enquanto a de degradação aumentou apenas 1,71 vezes.

Comparando os dados relativos à razão entre as constantes de velocidade $k_{2,\text{calc}}/k_{1,\text{calc}}$ para as concentrações de H_2SO_4 0,07% e 0,14% é possível concluir que essa razão passa a ser menor do que uma unidade em temperaturas iguais e/ou superiores a 225°C e 210°C, respectivamente (ver tabelas 20 e 23). Portanto, dobrando a concentração de H_2SO_4 foi possível alcançar um valor semelhante para a razão $k_{2,\text{calc}}/k_{1,\text{calc}}$ com 15°C a menos na temperatura de reação. As razões entre as constantes de velocidade de hidrólise observadas e calculadas, $k_{1,\text{obs}}$ e $k_{1,\text{calc}}$, para as temperaturas de 190°C e 220°C e para as concentrações de ácido 0,07% e 0,14% $k_{1,190^{\circ}\text{C},0,14\%}/k_{1,190^{\circ}\text{C},0,07\%}$ e $k_{1,220^{\circ}\text{C},0,14\%}/k_{1,220^{\circ}\text{C},0,07\%}$ foram 2,91 e 2,21, 2,18 e

2,16 e entre $k_{2,190^{\circ}\text{C},0,14\%}/k_{2,190^{\circ}\text{C},0,07\%}$ e $k_{2,220^{\circ}\text{C},0,14\%}/k_{2,220^{\circ}\text{C},0,07\%}$ foram 1,41 e 1,40, respectivamente. Através desses dados é possível concluir que dobrando a concentração de ácido a taxa de hidrólise é aumentada, mas a taxa de degradação da glicose liberada para a solução também aumenta, porém esses dados nos levam a concluir de forma preliminar que o efeito do catalisador sobre a constante de velocidade de hidrólise da celulose e sobre a de degradação da glicose é diferente, sendo o aumento mais pronunciável no primeiro caso do que no segundo. Do ponto de vista da produção de glicose, conseguiu-se alcançar condições mais favoráveis, desde que, $k_1 > k_2$.

Os rendimentos máximos de glicose observados e calculados através do modelo de Saeman (ver equações (14) e (15)) são apresentados na tabela 24.

Tabela 24 - Rendimentos máximos de glicose observados e calculados usando o modelo de Saeman (SAEMAN, 1945)

Temperatura (°C)	Observado		Calculado	
	Tempo (min.)	Rendimento (%)	Tempo (min.)	Rendimento (%)
190	40	55,9	45	56,0
200	20	63,8	24	63,7
210	10	69,8	10,6	69,1
220	4,5	63,4	5,4	64,0

Nota: Os cálculos dos rendimentos levaram em conta a porcentagem de celulose hidrolisada obtida experimentalmente e a concentração inicial de glicose potencial estimada como sendo 48,283 g/L.

A partir dos dados apresentados na tabela 24 é possível visualizar que os rendimentos máximos de glicose ficaram na faixa de 56% a 70%, e esses são ligeiramente superiores aos apresentados anteriormente para a concentração de H_2SO_4 0,07%, indicando uma melhoria na casa de três pontos percentuais, o que industrialmente onde as quantidades de matéria-prima processadas são enormes pode fazer uma diferença significativa.

A figura 37 mostra um gráfico que relaciona os tempos de meia vida obtidos através das constantes de velocidade de reação, $k_{1,calc}$ e $k_{2,calc}$, calculadas usando o modelo de Saeman para as reações de hidrólise de celulose e de degradação de glicose como uma função da temperatura. Através da figura 37 é possível visualizar que a relação $k_{2,calc}/k_{1,calc}$ tendeu a ser menor do que uma unidade em temperaturas iguais ou superiores a 210°C quando a concentração de H_2SO_4 foi 0,14%.

Figura 37 - Tempos de meia vida calculados através do modelo de Saeman para as reações de hidrólise da celulose e degradação de glicose como uma função da temperatura para H_2SO_4 0,14%

A figura 38a mostra um gráfico que relaciona a porcentagem de celulose residual após a hidrólise em H_2SO_4 0,28% em temperaturas que variaram de 190°C a 220°C como uma função do tempo de reação e a figura 38b mostra um gráfico das concentrações de glicose determinadas por CLAE para cada um desses tempos reacionais. As tabelas 25 e 26 apresentam as constantes de velocidade de reação de ordem um, $k_{1,obs}$, obtidas através de regressões lineares (figura 38a) e, $k_{1,calc}$ e $k_{2,calc}$, através do ajuste não linear do modelo de Saeman as concentrações de

glicose determinadas por CLAE (figura 38b), além dos tempos de meia vida e das razões entre as constantes $k_{2,calc}/k_{1,calc}$.

Os dados apresentados nas tabelas 25 e 26 mostraram que aumentando em 10°C à temperatura da reação as constantes de velocidade observadas e calculadas, $k_{1,obs}$ e $k_{1,calc}$, para a hidrólise da polpa celulósica e a constante de velocidade, $k_{2,calc}$, para a decomposição da glicose aumentaram em média cerca de 261%, 250% e 178%, seguindo o mesmo comportamento em relação às concentrações de H_2SO_4 0,07% e 0,14% estudadas anteriormente. Para o intervalo de temperatura estudado de 190°C a 220°C as constantes de velocidade de hidrólise observadas e calculadas, $k_{1,obs}$ e $k_{1,calc}$, aumentaram aproximadamente 18 e 15 vezes, respectivamente, enquanto a constante de velocidade de degradação calculada, $k_{2,calc}$, aumentou somente cerca de 6 vezes.

Figura 38 - Hidrólise da polpa celulósica em H_2SO_4 0,28% a 190, 200, 210 e 220°C e razão sólido-líquido 1:20. (a) Gráfico das perdas de massa versus os tempos reacionais e (b) Gráfico das concentrações de glicose em cada um desses tempos

Tabela 25 - Hidrólise da polpa celulósica em H₂SO₄ 0,28% a 190, 200, 210 e 220°C empregando razão sólido-líquido 1:20

Temperatura (°C)	Constante de velocidade k_1 (min. ⁻¹)				Tempo de meia vida $t_{1/2}$ (min.)	
	Observada	R ²	Calculada	R ²	Observado	Calculado
190	0,0226 ± 0,0017	0,9739	0,0291 ± 0,0012	0,9854	30,7 ± 2,3	23,8 ± 1,0
200	0,0601 ± 0,0022	0,9948	0,0808 ± 0,0039	0,9829	11,5 ± 0,4	8,6 ± 0,4
210	0,1469 ± 0,0077	0,9919	0,2033 ± 0,0103	0,9144	4,7 ± 0,3	3,4 ± 0,2
220	0,4006 ± 0,0114	0,9968	0,4481 ± 0,0068	0,9940	1,7 ± 0,1	1,6 ± 0,0

Tabela 26 - Decomposição de glicose em H₂SO₄ 0,28% e razão sólido-líquido 1:20 a 190, 200, 210 e 220°C calculada através do modelo de Saeman (SAEMAN, 1945)

Temperatura (°C)	Constante de velocidade k_2 (min. ⁻¹)		Tempo de meia vida $t_{1/2}$ (min.)	
	Calculada	R ²	Calculado	k_2/k_1 Calculado
190	0,0423 ± 0,0027	0,9854	16,4 ± 1,0	1,452 ± 0,108
200	0,0757 ± 0,0066	0,9829	9,2 ± 0,8	0,937 ± 0,094
210	0,1330 ± 0,0062	0,9144	5,2 ± 0,3	0,645 ± 0,045
220	0,2390 ± 0,0053	0,9940	2,9 ± 0,1	0,533 ± 0,014

Quando os dados das constantes de velocidade de reação, $k_{1,obs}$ e $k_{1,calc}$, apresentados nas tabelas 19, 22 e 25 são comparados é possível observar que $k_{1,calc} > k_{1,obs}$. Este comportamento é o reflexo de que as constantes de velocidade de reação de ordem um calculadas, $k_{1,calc}$, são obtidas a partir dos perfis de concentração de glicose determinados por CLAE de acordo com o modelo de Saeman, enquanto as constantes de reação de ordem um observadas, $k_{1,obs}$, a partir dos dados de perda de massa. Considerando a hipótese que a quebra das cadeias da celulose pode ocorrer tanto pelas pontas como de forma aleatória, e que no primeiro caso uma quebra liberaria somente uma molécula de glicose, solúvel, e que, portanto, contribuiria com perda de massa, e que no segundo caso uma quebra pode liberar um fragmento de cadeia, por exemplo, liberaria um oligossacarídeo como celobiose (esquema (79)), celotriose, celotetraose, e assim por diante, e que desta forma esses oligossacarídeos poderiam liberar mais moléculas de glicose,

mas que nem sempre a quebra de um oligossacarídeo contribui com perda de massa, visto que um fragmento com mais do que 9 unidades de glicose não é solúvel em meio ácido (SHARPLES, 1958). Portanto, a constante de velocidade de reação calculada, $k_{1,calc}$, através do modelo de Saeman pode carregar contribuições de diversas constantes de velocidade de hidrólise, $k_{1,calc}^n$, ligadas à liberação de oligossacarídeos e que gerem glicose em velocidade maior como mostrado no esquema (79). Então, supostamente, $k_{1,calc} = k_1' + k_1'' + k_1^n$ e, então, $k_{1,calc}$, seria, portanto, a soma dessas diversas contribuições. Sendo k_1^n , constantes de velocidade que correspondem a reações que podem ocorrer em fase homogênea, devido a esses fragmentos de até 9 unidades serem solúveis. Fica evidente que as constantes de hidrólise em fase homogênea são maiores em magnitude do que as em fase heterogênea, e desta forma seria possível justificar a observação de que $k_{1,calc} > k_{1,obs}$. Xiang et al. (2003a) analisaram o hidrolisado proveniente da hidrólise de α -celulose em H_2SO_4 0,07% por CLAE com alta resolução de oligômeros e identificaram oligômeros contendo até 9 unidades de glicopirranose em solução. Os picos de celobiose e celotriose somados corresponderam a cerca de 30% do pico de glicose. Este resultado comprova a formação de oligômeros solúveis, e, portanto, sugere fortemente a formação de glicose via hidrólise de oligômeros em fase homogênea.

onde m é igual a tetra, penta, e assim por diante.

Quando os dados apresentados nas tabelas 20, 23 e 26 são comparados é possível concluir que a razão $k_{2,calc}/k_{1,calc}$ passou a ser menor do que uma unidade em temperaturas cada vez menores quando a concentração de ácido foi dobrada de 0,07% para 0,14% e de 0,14% para 0,28%. As temperaturas a partir das quais essa razão foi menor ou igual a uma unidade foram 225°C, 210°C e 200°C para as concentrações 0,07%, 0,14% e 0,28%, respectivamente.

As razões entre as constantes de velocidade de hidrólise da polpa celulósica observadas e calculadas, $k_{1,obs}$ e $k_{1,calc}$, para as temperaturas de 190°C e 220°C e para as concentrações de ácido 0,14% e 0,28%, $k_{1,190^{\circ}C,0,28\%}/k_{1,190^{\circ}C,0,14\%}$ e $k_{1,220^{\circ}C,0,28\%}/k_{1,220^{\circ}C,0,14\%}$ foram 2,11 e 2,03, 2,31 e 2,09 e entre as constantes de velocidade de degradação da glicose calculadas, $k_{2,calc}$, $k_{2,190^{\circ}C,0,28\%}/k_{2,190^{\circ}C,0,14\%}$ e $k_{2,220^{\circ}C,0,28\%}/k_{2,220^{\circ}C,0,14\%}$ foram 1,31 e 1,48, respectivamente. Esses valores são semelhantes aos que foram analisados anteriormente para o mesmo intervalo de temperatura e concentração de ácido sulfúrico 0,07% e 0,14%. Esses resultados permitiram concluir também que o efeito do catalisador ácido sobre a taxa de hidrólise e de degradação é diferente, sendo que o aumento da concentração do catalisador ácido tem maior influência na constante de velocidade, k_1 , de hidrólise do que na, k_2 , de degradação. Isso sugere que seria possível encontrar uma relação temperatura versus concentração do catalisador ácido tal qual a razão entre as constantes k_2/k_1 fosse a menor possível. Tal análise poderia ser efetuada através de simulações que considerem que o aumento das constantes de velocidade devido ao aumento da temperatura ou concentração do catalisador obedeceria a um múltiplo observado através de dados experimentais e que provavelmente poderia ser extrapolado para intervalos de concentração e temperaturas não muito distantes dos estudados neste trabalho.

Os rendimentos máximos de glicose observados e calculados através do modelo de Saeman (ver equações (14) e (15)) são apresentados na tabela 27.

Tabela 27 - Rendimentos máximos de glicose observados e calculados usando o modelo de Saeman (SAEMAN, 1945)

Temperatura (°C)	Observado		Calculado	
	Tempo (min.)	Rendimento (%)	Tempo (min.)	Rendimento (%)
190	25	57,6	28	57,0
200	12,5	67,3	12,8	66,7
210	6	68,0	6	67,4
220	3	60,3	3	60,5

Nota: Os cálculos dos rendimentos levaram em conta a porcentagem de celulose hidrolisada obtida experimentalmente e a concentração inicial de glicose potencial estimada como sendo 48,283 g/L.

Analizando os dados de rendimento de glicose apresentados nas tabelas 21, 24 e 27 foi possível concluir que variando a temperatura de hidrólise e/ou duplicando e quadruplicando a concentração do catalisador ácido o rendimento mínimo subiu de cerca de 54% para 57% e o máximo de 67% para 70%. Isso indica que existe uma gama de condições de reação que podem ser utilizadas para obter um rendimento desejável de glicose.

A figura 39a e b mostra gráficos que relacionam os tempos de meia vida obtidos através das constantes de velocidade de reação calculadas através do modelo de Saeman para as reações de hidrólise de celulose, $k_{1,calc}$, e de decomposição de glicose, $k_{2,calc}$, como uma função da temperatura em H_2SO_4 0,07%, 0,14% e 0,28% para efeito de comparação dos resultados obtidos. Através da figura 39a e b é possível visualizar que a relação $k_{2,calc}/k_{1,calc}$ tendeu a ser menor do que uma unidade em temperaturas iguais ou superiores a 200°C quando a concentração de H_2SO_4 foi 0,28%, enquanto para uma concentração de 0,07% e 0,14% essa razão foi menor que uma unidade apenas em 225°C e 210°C, respectivamente. Portanto, quadruplicando a concentração de ácido foi possível

obter um valor para a razão $k_{2,calc}/k_{1,calc}$ semelhante às concentrações 0,07% e 0,14% com 25°C a menos na temperatura de reação.

Figura 39 - Tempos de meia vida calculados através do modelo de Saeman para as reações de hidrólise de celulose e degradação de glicose como uma função da temperatura em (a) H_2SO_4 0,28% e (b) H_2SO_4 0,07%, 0,14% e 0,28%

4.1.1.3. Energia de ativação e parâmetros extra-termodinâmicos

A energia de ativação de Arrhenius e os parâmetros extra-termodinâmicos de Eyring foram calculados através das constantes de velocidade de reação de ordem um, $k_{1,obs}$ e $k_{1,calc}$, para a hidrólise da polpa celulósica e são apresentadas nas tabelas 19, 22 e 25. Os gráficos de Arrhenius e de Eyring obtidos a partir das constantes de reação observadas são apresentados na figura 40a e b e a partir das constantes calculadas na figura 41a e b. As tabelas 28 e 29 mostram as energias de ativação e os fatores pré-exponenciais obtidos a partir das constantes de reação observadas e calculadas para cada uma das concentrações de H_2SO_4 estudadas.

Figura 40 - Relação da constante de velocidade de reação de ordem um observada, $k_{1,obs}$ com a temperatura para a hidrólise da polpa celulósica, (a) relação de Arrhenius e (b) relação de Eyring

Figura 41 - Relação da constante de velocidade de reação de ordem um calculada, $k_{1,calc}$ com a temperatura para a hidrólise da polpa celulósica, (a) relação de Arrhenius e (b) relação de Eyring

Tabela 28 - Energia de ativação e fator pré-exponencial para hidrólise heterogênea da polpa celulósica em H₂SO₄ calculados através dos dados de perda de massa

H ₂ SO ₄ (%)	Parâmetros de Arrhenius a partir de $k_{1,obs}$		
	$E_{a,1}$ (kJ/mol)	A_1 (min. ⁻¹)	R^2
0,07%	194,3 ± 3,1	$2,85 \times 10^{19} \pm 4,95 \times 10^{17}$	0,9982
0,14%	177,2 ± 4,6	$9,61 \times 10^{17} \pm 2,69 \times 10^{16}$	0,9980
0,28%	183,3 ± 3,7	$1,02 \times 10^{19} \pm 2,13 \times 10^{17}$	0,9988
Média	184,9 ± 5,0	$1,32 \times 10^{19} \pm 8,10 \times 10^{18}$	-

Tabela 29 - Energia de ativação e fator pré-exponencial para hidrólise heterogênea da polpa celulósica em H₂SO₄ calculados através do modelo de Saeman (1945)

H ₂ SO ₄ (%)	Parâmetros de Arrhenius a partir de $k_{1,calc}$		
	$E_{a,1}$ (kJ/mol)	A_1 (min. ⁻¹)	R^2
0,07%	171,6 ± 3,2	$1,50 \times 10^{17} \pm 2,98 \times 10^{15}$	0,9976
0,14%	175,2 ± 6,0	$8,11 \times 10^{17} \pm 2,96 \times 10^{16}$	0,9965
0,28%	170,9 ± 3,3	$6,09 \times 10^{17} \pm 1,22 \times 10^{16}$	0,9989
Média	172,6 ± 1,3	$5,23 \times 10^{17} \pm 1,95 \times 10^{17}$	

A energia suficiente para formar o estado de transição é denominada energia de ativação (E_a). Esse estado é extremamente instável, e, portanto, de energia extremamente elevada com relação aos reagentes e os produtos.

Levando esses conceitos ao nosso sistema para a hidrólise das ligações glicosídicas tem-se que uma ligação carbono-oxigênio (C-O do grupo acetal) é quebrada, e então outra ligação carbono-oxigênio é formada através do ataque nucleofílico de uma molécula de água ao íon carbônio e, posteriormente um próton é liberado para o meio, envolvendo a quebra de uma ligação O-H. Para exemplificar, a energia média envolvida na dissociação da ligação C-O é 360 kJ/mol (86 kcal/mol) e da O-H é 463 kJ/mol (111 kcal/mol). Além das energias envolvidas para quebra e formação de novas ligações, energias associadas às mudanças conformacionais visando estabilizar o intermediário de reação também contribuem para a formação do estado de transição. Na formação do íon carbônio a conformação do anel piranosídeo é de meia cadeira. Então, a energia de ativação determinada

experimentalmente deve conter não só as várias contribuições ligadas tanto à quebra e formação de novas ligações quanto energias ligadas à estabilização de intermediários como o íon carbônio.

As energias de ativação observada e calculada médias para a hidrólise da polpa celulósica foram de 184,9 kJ/mol (44,2 kcal/mol) e 172,6 kJ/mol (41,3 kcal/mol) e os termos pré-exponenciais foram encontrados como sendo $1,3 \times 10^{19}$ e $5,2 \times 10^{17} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Uma variação inferior a 2 kcal/mol na energia de ativação observada e calculada foi obtida, indicando que o mecanismo de reação é o mesmo para as três concentrações de ácido estudadas, 0,07%, 0,14% e 0,28%. Também é importante ressaltar que o modelo de Saeman utilizou os perfis de concentração de glicose determinados por CLAE para estimar os valores das constantes de velocidade de reação, $k_{1,\text{calc}}$ e $k_{2,\text{calc}}$, enquanto as constantes de velocidade de reação observadas, $k_{1,\text{obs}}$, foram obtidas a partir dos dados de perda de massa. Levando em conta que os valores de energia de ativação observados e calculados são muito próximos e considerando os respectivos erros é possível concluir que o modelo de Saeman foi capaz de prever a energia de ativação da polpa celulósica com boa precisão. O efeito exato da temperatura na reação de hidrólise é dado pelas equações de Arrhenius (80) e (81) a seguir:

$$k_{1,\text{obs}} = 1,32 \times 10^{19} e^{\left(-\frac{184898}{RT}\right)} \quad (80)$$

$$k_{1,\text{calc}} = 5,23 \times 10^{17} e^{\left(-\frac{172644}{RT}\right)} \quad (81)$$

Os valores de energia de ativação obtidos a partir de $k_{1,\text{obs}}$ (184,9 kJ/mol) e de $k_{1,\text{calc}}$ (172,6 kJ/mol) são comparáveis aos obtidos por Saeman para a hidrólise de celulose preparada a partir de pinheiro de Douglas (179,3 kJ/mol). As condições de

hidrólise empregadas por Saeman (1945) foram temperaturas entre 170 e 190°C e H₂SO₄ de 0,4 a 1,2%. Os valores de energia de ativação obtidos neste trabalho também são comparáveis aos obtidos por Lin et al. (1992) (178,5 kJ/mol), que hidrolisaram α -celulose em H₂SO₄ 1,5% em um intervalo de temperatura de 160 a 180°C. A proximidade entre os valores de energia de ativação obtidos neste trabalho e os relatados por Saeman e Lin et al. evidenciam que o mecanismo de hidrólise deve ser o mesmo para esta faixa de concentração de ácido sulfúrico.

As tabelas 30 e 31 mostram os parâmetros extra-termodinâmicos entalpia, entropia e energia livre de ativação obtidos através das constantes de velocidade de reação observadas e calculadas, $k_{1,obs}$ e $k_{1,calc}$, de acordo com a teoria de Eyring.

Tabela 30 - Entalpia, entropia e energia livre de ativação a partir das constantes observadas para hidrólise heterogênea da polpa celulósica em H₂SO₄

H ₂ SO ₄ (%)	$\Delta H^{\ddagger}_{1,obs}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{\ddagger}_{1,obs}$ (J/K·mol)	$\Delta G^{\ddagger}_{1,obs}^a$ (kJ/mol)	R ²
0,07%	190,3 ± 3,1	115,3 ± 6,4	135,1 ± 7,8	0,9982
0,14%	173,2 ± 4,6	87,1 ± 9,6	131,5 ± 14,9	0,9979
0,28%	179,3 ± 3,6	106,7 ± 7,5	128,2 ± 9,4	0,9988
Média	180,9 ± 5,0	103,0 ± 8,3	131,6 ± 2,0	-

^a $\Delta G^{\ddagger}$ calculado considerando o intervalo de temperatura médio de 205°C (478 K)

Tabela 31 - Entalpia, entropia e energia livre de ativação a partir das constantes calculadas para hidrólise heterogênea da polpa celulósica em H₂SO₄

H ₂ SO ₄ (%)	$\Delta H^{\ddagger}_{1,calc}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{\ddagger}_{1,calc}$ (J/K·mol)	$\Delta G^{\ddagger}_{1,calc}^a$ (kJ/mol)	R ²
0,07%	167,6 ± 3,2	71,7 ± 6,5	133,3 ± 12,3	0,9975
0,14%	171,2 ± 6,0	85,7 ± 12,5	130,2 ± 19,6	0,9963
0,28%	167,2 ± 3,4	83,3 ± 6,9	127,4 ± 10,8	0,9988
Média	168,7 ± 1,3	80,2 ± 4,3	130,3 ± 1,7	-

^a $\Delta G^{\ddagger}$ calculado considerando o intervalo de temperatura médio de 205°C (478 K)

De acordo com Whalley apud Nelson (1960) a reação de hidrólise da celulose procede-se seguindo três etapas como mostrado no esquema de equações (82), onde o ácido usado como catalisador é HA, S é o solvente acceptor de prótons e R é o substrato que hidrolisa para gerar os produtos:

onde A-1 representa a reação de hidrólise de celulose que segue um mecanismo unimolecular e A-2 a que segue um mecanismo bimolecular.

A entropia de ativação, $\Delta S^\ddagger$, para a reação geral é composta de variações na entropia para todas as três etapas, das quais somente as etapas 2 e 3 são discutidas. A variação na entropia para a etapa 2, transferência de um próton do solvente para o substrato, segundo Whalley é altamente positiva. A entropia de ativação para a etapa 3 será provavelmente positiva para uma reação unimolecular e negativa para uma bimolecular. Desde que o valor de entropia medido é a soma desses dois valores, Whalley deduziu que (1) se $\Delta S^\ddagger$ é menor do que zero então a reação segue provavelmente um mecanismo do tipo A-2, bimolecular, e a probabilidade do mecanismo ser A-2 aumenta quando $\Delta S^\ddagger$ torna-se mais negativo e (2) se $\Delta S^\ddagger$ é maior do que zero o mecanismo pode ser tanto A-1, unimolecular, quanto A-2, bimolecular, e a probabilidade do mecanismo ser A-1 aumenta quando $\Delta S^\ddagger$ tornar-se maior. Contudo, devido aos altos valores positivos de variação de entropia para uma etapa de transferência de próton que pode ocorrer, mesmo um $\Delta S^\ddagger$ de +41,8 J/K·mol (+10 cal/K·mol) não pode ser considerado para provar, ou mesmo sugerir fortemente um mecanismo do tipo A-1 segundo Nelson (1960).

Com todas essas incertezas em questão Nelson considerou as inferências que podem ser tiradas a partir da (a) relação entre o logaritmo da constante de velocidade e a função de acidez de Hammett quando a escala de pH não está operante e (b) o sinal da entropia de ativação. Esta autora observou através da

análise dos dados experimentais que o gráfico do logaritmo da constante de velocidade contra a função de acidez apresentou boa linearidade até concentrações de HCl próximas a 1 mol/L e somente para concentrações maiores do que 1 mol/L Nelson observou desvios da linearidade. Essa análise corrobora com a de Fan (1987), que mostrou que o gráfico do $\log k$ contra $-H_0$ sofreu um afastamento da linearidade em altas concentrações de ácido. Já o gráfico do logaritmo da constante de velocidade contra o logaritmo da concentração de H^+ mostrou-se linear para toda a faixa de trabalho de 0,1 a 2,5 mol/L. Nelson (1960) também analisou o trabalho de Kobayashi e Sakai, os quais hidrolisaram celulose em ácido sulfúrico nas concentrações de 5%, 10%, 20% e 40%. Segundo Nelson, os desvios da linearidade são bastante óbvios, os quais estão de acordo com os dados para soluções de ácido clorídrico em seu trabalho.

Essa análise permitiu a Nelson sugerir a possibilidade que a etapa determinante da velocidade de reação, pelo menos na hidrólise heterogênea em ácido concentrado em altas temperaturas é bimolecular (A-2). A análise de Nelson pode ser muito útil se considerarmos que as energias de ativação para a hidrólise heterogênea em ácido concentrado são razoavelmente inferiores do que as em ácido diluído, e que conseqüentemente as entropias de ativação diferem entre valores menores para o primeiro caso e valores maiores para o segundo caso, respectivamente. É interessante considerar também que na ausência de “água livre”, ou seja, em condições onde a concentração de ácido é muito elevada a etapa 3 é lenta e determinante da velocidade de reação (FAN, 1987).

Peres de Paula (2009) hidrolisou polpa de sisal em ácido sulfúrico 30% (v/v) em temperaturas que variaram de 60 a 100°C encontrando uma energia de ativação de 60,4 kJ/mol (14,4 kcal/mol), energia livre de ativação de 106,71 kJ/mol (25,5

kcal/mol) (a 80°C) e entropia de ativação de -136,7 J/K·mol (-32,7 cal/K·mol). Por outro lado, Higgins et al. (1958) hidrolisaram α -celulose em ácido sulfúrico 67,5% e encontraram uma energia de ativação de 118,3 kJ/mol (28,3 kcal/mol), energia livre de ativação 101,2 kJ/mol (24,2 kcal/mol) e entropia de ativação de 52,3 J/K·mol (12,5 cal/K·mol).

Portanto, em concentrações de ácido muito elevadas a etapa 3 é a determinante da velocidade de reação e consiste de adição de uma molécula de água, enquanto em concentrações de ácido pequenas a etapa lenta é a de formação do íon carbônio e a adição de água, etapa a seguir, consiste de uma etapa rápida devido a grande quantidade de “água livre”. Contudo algumas incertezas relacionadas ao critério de Zucker-Hammett e variações nos dados experimentais ainda não permitem conclusões mais incisivas a fim de comparar tais sistemas.

Timell (1964) estudou a hidrólise de metil α - e β -D-glicopiranosídeos e também de vários dissacarídeos incluindo a celobiose e a xilobiose. Segundo Timell se a reação de hidrólise desses compostos envolvesse uma molécula de água (A-2), o estado de transição seria constituído de uma estrutura mais altamente ordenada do que o estado fundamental (ácido conjugado). Isso envolveria uma diminuição na entropia, e $\Delta S^\ddagger$ tenderia assim a ser negativa. Já para uma reação do tipo unimolecular, por outro lado, a estrutura do estado de transição seria menos ordenada do que a do estado fundamental, e $\Delta S^\ddagger$ seria positiva. Timell (1964) obteve valores de entropia de ativação positivos para todos os compostos estudados (ver tabela 32). Este autor utilizou em seus estudos quatro tipos de ácidos minerais em concentrações que variam de 0,5 a 9 N. Somente para ácido fosfórico ocorreram desvios da linearidade. Portanto, segundo Timell (1964) um mecanismo do tipo unimolecular é fortemente indicado. Overend et al. (1962) apud Timell (1964)

chegaram a uma conclusão similar, baseando seus argumentos em seus próprios dados e naqueles relatados por Heidt e Purves (1938) apud Timell (1964).

Tabela 32 - Energias de ativação e entropias de ativação para a hidrólise de dissacarídeos em H₂SO₄ 0,5 mol/L a 60, 70 e 80°C (TIMELL, 1964)

Composto	E _a (kcal/mol)	ΔS [‡] (cal/K·mol)
Metil α-D-galactopiranosídeo	34,0	+16,7
Metil β-D-galactopiranosídeo	32,0	+12,0
Metil α-D-manopiranosídeo	34,7	+17,3
Metil α-D-xilopiranosídeo	33,4	+14,9
Metil β-D-xilopiranosídeo	33,9	+17,9
4-O-α-D-Glicopiranosil-D-glicose (maltose)	32,7	+14,0
4-O-β-D-Glicopiranosil-D-glicose (celobiose)	31,5	+9,0
6-O-β-D-Glicopiranosil-D-glicose (gentiobiose)	32,9	+11,7
4-O-β-D-Glicopiranosil-D-manose (glicosil manose)	32,0	+10,2
4-O-β-D-Manopiranosil-D-manose (manobiose)	32,7	+13,4
4-O-β-D-Galactopiranosil-D-glicose (lactose)	33,0	+14,9
6-O-β-D-Galactopiranosil-D-glicose (melibiose)	33,8	+17,1
4-O-β-D-Xilopiranosil-D-xilose (xilobiose)	32,7	+16,5

Os valores de entropia de ativação observada ($\Delta S_{1,obs}^{\ddagger}$) encontrados nesse trabalho para a hidrólise em ácido sulfúrico em concentrações que variaram de 0,07% a 0,28% foram maiores do que +83,6 J/K·mol (+20 cal/K·mol), sendo o valor médio 103,0 J/K·mol (24,6 cal/K·mol), indicando fortemente que o mecanismo deve ser do tipo unimolecular, pelo menos para essa faixa de concentração do catalisador. Esse alto valor de entropia de ativação indica que a estrutura do estado de transição é menos ordenada do que a do estado fundamental. A energia livre de ativação observada média ($\Delta G_{1,obs}^{\ddagger}$) encontrada foi de 131,6 kJ/mol.

Nelson (1960) calculou a energia livre e a entropia de ativação a partir de constantes de velocidade de reação obtidas através de dados de perda de massa para a hidrólise de materiais celulósicos. A tabela 33 apresenta os parâmetros extra-termodinâmicos calculados.

Tabela 33 - Energias de ativação, energias livre e entropias de ativação calculadas por Nelson (1960) para alguns dados da literatura para a hidrólise de materiais celulósicos

Material	Tipo de ácido	Temperatura média (°C)	E _a (kcal/mol)	ΔG [‡] (kcal/mol)	ΔS [‡] (cal/K·mol)	Referência
Douglas fir	H ₃ PO ₄ 3,2%	189	40,3	35,3	+8,8	Harris e Lang (1947)
Douglas fir	H ₂ SO ₄ 0,8%	180	42,8	33,9	+17,7	Saeman (1945)
Holocelulose de madeira	H ₂ SO ₄ 2%	160	38,5	33,6	+9,2	Foster e Wardrop (1951)

Os valores de entropia de ativação calculados por Nelson para a hidrólise de Douglas fir em H₃PO₄ 3,2% e H₂SO₄ 0,8% e Holocelulose de madeira em H₂SO₄ 2% foram +36,8, +74,0 e +38,5 J/K·mol. O valor da entropia de ativação médio a partir dos dados de perda de massa encontrado nesse trabalho foi 103,0 J/K·mol. Esse valor se assemelha mais ao valor calculado por Nelson (1960) para os dados de Saeman (1945), indicando que o mecanismo de hidrólise em ácido diluído é unimolecular, A-1. Os valores de energia livre de ativação calculados por Nelson para a hidrólise de Douglas fir em H₃PO₄ 3,2% e H₂SO₄ 0,8% e Holocelulose de madeira em H₂SO₄ 2% foram 147,6 141,7 e 140,5 kJ/mol, enquanto o valor da energia livre médio a partir dos dados de perda de massa encontrado nesse trabalho foi de 131,6 kJ/mol, ligeiramente inferior aos dados calculados por Nelson.

4.1.1.4. Efeito da concentração de ácido sulfúrico

O efeito da concentração do catalisador ácido sulfúrico sobre a velocidade de reação de hidrólise da polpa celulósica foi estudado variando-se a concentração de ácido sulfúrico e fixando-se a temperatura. A velocidade de reação para cada temperatura foi estudada em três diferentes concentrações de ácido sulfúrico,

0,07%, 0,14% e 0,28%. A ordem de reação com relação ao íon hidrônio também foi determinada.

As figuras 42a e b mostram gráficos do logaritmo das constantes de velocidade de reação de ordem um observadas e calculadas para a hidrólise da polpa celulósica como uma função do logaritmo da concentração de ácido sulfúrico em porcentagem e também do pH. A tabela 34 apresenta as inclinações de cada uma das retas, as quais representam temperaturas distintas bem como os seus coeficientes de correlação. As relações do $\log k_{1,obs}$ e $\log k_{1,calc}$ contra $-H_0$ mostraram ser lineares para a faixa de concentração utilizada neste trabalho como esperado, visto que para a condição de ácido diluído, $H_0 \equiv -\log h_0 = -\log a_{H_3O^+}$. As relações do $\log k_{1,obs}$ e $\log k_{1,calc}$ contra o $\log C_{H^+}$ ou pH também mostraram ser lineares e exibiram altos coeficientes de correlação.

Correlacionando os altos valores de entropia de ativação com o fato do gráfico do $\log k$ contra pH ter sido linear é possível concluir que o mecanismo de hidrólise da polpa celulósica em ácido diluído e altas temperaturas também é do tipo A-1, unimolecular, onde a etapa lenta é a etapa 3 (esquema de reação (82)), que corresponde a etapa de formação do íon oxônio. Esta etapa é seguida de uma rápida adição de água, produzindo glicose.

Figura 42 - Relação da constante de velocidade de ordem um observada, $k_{1,obs}$ com a concentração de H_2SO_4 (%) para a hidrólise da polpa celulósica, (a) relação do logaritmo da constante de velocidade com o logaritmo da concentração de H_2SO_4 , (b) relação do logaritmo da constante de velocidade como uma função do pH da reação

Figura 43 - Relação da constante de velocidade de ordem um calculada, $k_{1,calc}$ com a concentração de H_2SO_4 (%) para a hidrólise da polpa celulósica, (a) relação dos logaritmos da constante de velocidade com o logaritmo da concentração de H_2SO_4 , (b) relação do logaritmo da constante de velocidade como uma função do pH da reação

Tabela 34 - Efeito da concentração de H_2SO_4 obtido através das constantes de velocidade de reação observadas e calculadas para a hidrólise da polpa celulósica em H_2SO_4

Temperatura (°C)	Ordem $n_{1,obs}$	R^2	Ordem $n_{1,calc}$	R^2
190	$1,37 \pm 0,11$	0,9863	$1,09 \pm 0,04$	0,9971
200	$1,34 \pm 0,08$	0,9926	$1,01 \pm 0,13$	0,9702
210	$1,19 \pm 0,03$	0,9983	$1,24 \pm 0,06$	0,9959
220	$1,17 \pm 0,02$	0,9995	$1,09 \pm 0,01$	0,9999
Média	$1,27 \pm 0,06$	-	$1,11 \pm 0,06$	-

O efeito da concentração do catalisador ácido (H_2SO_4) ou a ordem de reação com relação ao íon hidrônio (H^+) observada e calculada para a hidrólise da polpa celulósica foi de 1,27 e 1,11, respectivamente. Dessa forma as equações de Arrhenius (80) e (81) apresentadas anteriormente podem ser escritas levando em conta o efeito do catalisador na hidrólise como mostrado pelas equações (83) e (84).

$$k_{1,obs} = 1,32 \times 10^{19} [H^+]^{1,27} e^{\left(-\frac{184897,8}{RT}\right)} \quad (83)$$

$$k_{1,calc} = 5,23 \times 10^{17} [H^+]^{1,11} e^{\left(-\frac{172643,9}{RT}\right)} \quad (84)$$

4.1.1.5. Aplicação dos resultados

Os resultados obtidos até então podem ser usados para construir curvas de rendimento de glicose em função do tempo de reação. Tais curvas permitem ao leitor analisar o comportamento do sistema quando a temperatura de reação é aumentada mantendo-se a concentração de ácido sulfúrico constante, e também quando a concentração de ácido é aumentada mantendo-se a temperatura de reação constante.

As figuras 44a e b e figura 45a mostram as variações do rendimento de glicose com o tempo de reação predito pelo modelo de Saeman (1945) para as

concentrações de H_2SO_4 de 0,07%, 0,14% e 0,28% em uma faixa de temperatura de 180°C a 230°C para a hidrólise da polpa celulósica. A figura 45b apresenta um perfil geral das variações do rendimento de glicose para todas as concentrações e temperaturas estudadas.

A equação (15) indica que o rendimento máximo de glicose aumenta com a diminuição da razão k_2/k_1 . Contudo, alcançar a sacarificação completa da polpa celulósica é difícil devido à pequena diferença entre as energias de ativação $E_{a,1}$ para a hidrólise de celulose e $E_{a,2}$ para a degradação de glicose segundo.

Os valores máximos destas curvas são uma função da razão k_2/k_1 . Os tempos nos quais estes valores são alcançados são uma função da magnitude de k_2 e k_1 . Os resultados estão em concordância com aqueles obtidos por Saeman (1945) para a hidrólise de pinheiro de Douglas livre de hemiceluloses em H_2SO_4 .

Figura 44 - Dependência do rendimento de glicose como uma função do tempo de hidrólise para a polpa celulósica em (a) H_2SO_4 0,07% em um intervalo de temperatura de 180°C a 230°C e (b) H_2SO_4 0,14% em um intervalo de temperatura de 190°C a 220°C

Figura 45 - Dependência do rendimento de glicose como uma função do tempo de hidrólise para a polpa celulósica em (a) H_2SO_4 0,28% em um intervalo de temperatura de 180°C a 230°C e (b) H_2SO_4 0,07%, 0,14% e 0,28% em um intervalo de temperatura de 180°C a 230°C

4.1.1.6. Conclusões Parciais

O objetivo principal deste estudo de cinética de sacarificação de polpa celulósica em ácido sulfúrico foi obter condições de hidrólise que resultassem em uma eficiência máxima de conversão de celulose a glicose empregando o mínimo possível de catalisador ácido. As condições de hidrólise obtidas a partir deste trabalho podem ser aplicadas a hidrólises em larga escala tanto em batelada como em fluxo e em processos que envolvam um único estágio ou multiestágios. As conclusões parciais até então indicam que as hemiceluloses do bagaço de cana-de-açúcar, fração facilmente hidrolisável, devem ser separadas do material antes do processo de deslignificação, sendo usadas para a obtenção de diversos insumos químicos, evitando assim a contaminação do hidrolisado com quantidades excessivas de furfural. Já as celuloses amorfa e cristalina podem ser hidrolisadas em um único estágio como realizado neste trabalho ou em mais estágios. Os resultados

obtidos indicam que essas duas frações podem ser hidrolisadas simultaneamente em um processo não seletivo utilizando altas temperaturas 220°C-230°C e concentrações de ácido em torno de 0,7% a 0,28% ou separadamente em condições mais suaves utilizando temperaturas moderadas 190-215°C com concentrações de ácido em torno de 0,07% a 0,14%.

4.1.1.7. Caracterização das polpas celulósicas residuais do processo de hidrólise ácida em ácido sulfúrico por cromatografia de permeação em gel (GPC)

As mudanças no grau de polimerização numérico médio (DP_n) e ponderal médio (DP_w) com o tempo de hidrólise da polpa celulósica em H_2SO_4 0,07% a 190, 200, 210, 215, 225 e 230°C são apresentadas nas figuras 46a e b na tabela 35.

Figura 46 - Variação do grau de polimerização da polpa com o tempo de hidrólise em H_2SO_4 0,07% a 190, 200, 210, 215, 225 e 230°C (a) grau de polimerização numérico médio (DP_n) e (b) grau de polimerização ponderal médio (DP_w)

Como pode ser visualizado através das figuras 46a e b e dos dados apresentados na tabela 35, é interessante observar como os graus de polimerização numérico e ponderal médio caíram drasticamente com o tempo de reação. Também é possível observar que o grau de polimerização ponderal médio (DP_w) tendeu a alcançar valores que parecem ser relativamente constantes, sendo que a queda do DP_w partir desta faixa de valores foi gradual e lenta. Este mesmo comportamento foi observado por Battista (1950), Millett et al. (1954), Sharples (1958) e Isogai et al. (2008) além de vários outros pesquisadores. De acordo com Isogai (2008) estes valores relativamente constantes são conhecidos como grau de polimerização mínimo (*levelling-off degree of polymerization*, LODP). Ainda segundo Isogai (2008) esse comportamento do LODP está relacionado ao tamanho do cristal ao longo da direção longitudinal das cadeias de celulose presentes na celulose original antes da hidrólise ácida. Esta hipótese é baseada na razoável suposição que regiões de celulose desordenadas são preferivelmente hidrolisadas, enquanto as regiões cristalinas têm alta resistência à hidrólise ácida.

Alguns valores de grau de polimerização numérico médio (DP_n) encontrados estão abaixo do limite de solubilidade proposto por Sharples (ver tabela 35). Segundo Sharples, oligômeros contendo até 9 unidades de anidroglicopirranose seriam solúveis em meio ácido e, portanto, não poderiam estar presentes na fase sólida. Para justificar tal observação é importante ressaltar que os valores de massa molar numérica e ponderal média são obtidos com base na calibração feita usando o padrão pullulan. Como descrito na seção experimental, o pullulan é um α -glicano, e sua unidade repetitiva é a maltotriose. No pullulan são encontradas ligações tanto do tipo α -(1→4) quanto α -(1→6). A unidade monomérica, maltotriose, é formada por ligações do tipo α -(1→4), enquanto as ligações entre as unidades repetitivas são do

tipo α -(1 $\rightarrow$ 6). Cálculos estatísticos de configuração do pullulan em solução mostraram que a cadeia do polímero contém ligações α -(1 $\rightarrow$ 6) que tem liberdade de conformação substancial. Kato et al. apud Kawahara e Ohto (1984) também investigaram experimentalmente as propriedades da solução de pullulan em água e confirmaram que as cadeias do pullulan têm uma flexibilidade considerável, comportando-se como um espiral aleatório expandido.

Tabela 35 - Caracterização da polpa celulósica hidrolisada em H₂SO₄ 0,07% a 190, 200, 210, 215, 225 e 230°C por GPC

Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Celulose restante (%)	DP _n	DP _w	DP _w /DP _n
-	0	100,0	96	1356	14,1
190	10	88,4	64	347	5,4
	20	82,5	54	267	4,9
	40	77,1	45	247	5,5
	80	66,4	40	205	5,1
	5	82,9	72	266	3,7
200	7,5	80,7	64	255	4,0
	20	72,4	46	219	4,8
	40	58,9	36	208	5,8
	5	76,2	65	259	4,0
210	10	63,1	34	194	5,7
	20	47,2	20	186	9,3
	40	38,3	12	166	13,8
	5	65,1	41	205	5,0
215	7,5	59,2	31	175	5,7
	10	52,6	27	164	6,1
	20	33,7	13	144	11,1
	30	24,1	6	128	21,3
	4	48,1	51	169	3,3
225	6	37,1	24	146	6,1
	8	30,3	14	137	9,8
	12	17,9	8	132	16,5
	3	44,8	50	164	3,3
230	6	24,3	12	125	10,4
	7,5	17,0	7	115	16,4
	10	15,5	4	108	27,0

O pressuposto de que a solução de ambos os polímeros é similar com base em que ambos são polissacarídeos poderia ser assegurado com base em medidas

de massa molar média de línter de algodão por espalhamento de luz, visto que os resultados de massa molar média obtidos foram próximos com relação ao padrão pullulan empregando cromatografia de permeação em gel e mistura eluente composta de LiCl em *N,N*-dimetilacetamida. Porém problemas relacionados à viscosidade da solução de celulose e a formação de agregados tanto na solução de pullulan quando na de celulose são dificuldades encontradas e podem ser fontes de erro sistemático. Portanto, é necessário cautela na interpretação dos resultados obtidos.

Figura 47 - Grau de polimerização numérico médio (a) e ponderal médio (b) como uma função da celulose residual para a hidrólise da polpa celulósica em H₂SO₄ 0,07%

Analisar o gráfico do grau de polimerização numérico médio (DP_n) e ponderal (DP_w) médio como uma função da extensão da hidrólise medida através da celulose residual (figura 47a e b) facilita a visualização do ponto no qual a celulose facilmente hidrolisável começa a ser removida do resíduo para cada temperatura de hidrólise. Ainda de acordo com os dados de perda de massa ou celulose residual e os dados

de grau de polimerização ponderal médio (DP_w) é possível observar que o LODP pode ter sido alcançado em uma faixa de celulose residual de 16% a 25% e DP_w de 108 a 132, por exemplo, para as temperaturas de hidrólise de 225°C e 230°C. Os dados apresentados nas figuras 47a e b também indicam que pode não ser razoável prosseguir com a hidrólise com o único objetivo de consumir toda a celulose, visto que parar a hidrólise em uma extensão apropriada pode ser vantajoso tanto do ponto de vista de não sacrificar a glicose já produzida tentando hidrolisar um resíduo de celulose mais resistente a hidrólise, o que levaria a degradação desta glicose a HMF, quanto valorizar o resíduo não hidrolisado, que poder ser um importante produto em uma biorrefinaria com possíveis aplicações em diversos materiais. Nas próximas sessões serão apresentados dados que indicam que a celulose residual tem propriedades semelhantes à celulose microcristalina, um produto comercial de valor agregado que tem inúmeras aplicações na indústria.

Battista (1950) propôs mecanismos para a degradação hidrolítica da estrutura da celulose sob condições de hidrólise brandas e drásticas. Esses mecanismos são mostrados na figura 48. De acordo com Battista quando as condições de hidrólise são relativamente brandas, o mecanismo de hidrólise, ilustrado pela parte A da figura 48, é aplicável. Sob essas condições, um pequeno número de ligações do tipo $\beta(1\rightarrow4)$ das cadeias de celulose acessíveis são quebradas por unidade de tempo. Isto faz o crescimento do cristal possível, e segmentos mais longos de cadeias de celulose na fase amorfa da estrutura da celulose podem “cristalizar” antes que mais quebras de cadeia se dêem, dando origem a uma perda progressiva de acessibilidade da estrutura da celulose.

Figura 48 - Representação esquemática da hidrólise de celulose em condições brandas e drásticas

Contudo, quando as condições de hidrólise são drásticas, o mecanismo ilustrado na parte B da figura 48 é mais provável. Sob essas condições, a quebra de ligações $\beta(1 \rightarrow 4)$ procede tão rapidamente que substancialmente somente poucos segmentos de cadeias de celulose estão disponíveis para a “cristalização”. Como a solubilidade de cadeias curtas de áreas cristalinas, formadas simultaneamente com a hidrólise drástica, deveria ser apreciavelmente maior do que a solubilidade de componentes cristalinos longos resultantes de uma quebra menos intensa ou mais seletiva de ligações $\beta(1 \rightarrow 4)$, o resultado esperado seria uma grande perda de massa para o processo drástico. Através dos dados apresentados na tabela 35, pode-se verificar justamente isso. Grandes perdas de massa foram verificadas em temperaturas iguais ou superiores a 210°C alcançando valores de celulose residual de cerca de 16%. Nessas condições o resíduo apresentou grau de polimerização ponderal médio próximo a 100. Como cada unidade de celobiose que contém duas moléculas de β -D-glicopirranose tem cerca de 1,03 nm (10,3 Å) de comprimento, então o tamanho das cadeias nestas circunstâncias seria próximo a 52 nm (520 Å).

A figura 49 mostra a variação da polidispersividade da polpa celulósica no transcorrer da reação de hidrólise em solução aquosa de H_2SO_4 0,07%. Através da figura 49 é possível observar que na medida em que as condições de hidrólise foram tornando-se mais drásticas com o aumento da temperatura de reação, a polidispersividade aumentou bastante. Essa observação foi condizente com o mecanismo ilustrado pela parte B da figura 48, porque na medida em que as condições de hidrólise tornaram-se mais drásticas a quebra ocorreu com a formação de unidades menores e, portanto, não cristalizáveis.

Figura 49 - Variação da polidispersividade da polpa com o tempo de hidrólise em H_2SO_4 0,07% a 190, 200, 210, 215, 225 e 230°C

4.1.1.8. Caracterização das polpas celulósicas residuais do processo de hidrólise ácida em ácido sulfúrico por difração de raios-X

As mudanças no índice de cristalinidade (I_c) com o decorrer da hidrólise da polpa celulósica em solução aquosa de H_2SO_4 0,07% a 190, 200, 210, 215, 225 e

230°C são apresentadas nas figuras 50a e b e na tabela 36. Os padrões de difração observados através das análises são característicos de celulose I como pode ser visualizado na figura 103 (anexo I) para a hidrólise da polpa em H₂SO₄ 0,07% a 210°C e 230°C.

Como pode ser observado através da figura 50a, o índice de cristalinidade da polpa celulósica antes da hidrólise era de 62%, e aumentou nos primeiros minutos da hidrólise, alcançando valores entre 80-84%. Esse aumento no índice de cristalinidade foi acompanhado de uma perda de massa em torno de 15% a 55%, a qual dependeu da temperatura de reação, como pode ser observado através da figura 50b e da tabela 36. Isto significa que nos primeiros instantes da hidrólise a fração amorfa da polpa celulósica de fácil acesso foi sendo hidrolisada, enquanto a fração cristalina de difícil acesso provavelmente permaneceu inalterada. De acordo a tabela 35 e a figura 49 é possível visualizar que houve um aumento da polidispersividade com o aumento da temperatura de reação. Esse aumento na polidispersividade é acompanhado por um aumento das pontas ou faces dos resíduos cristalinos, e estas faces não são caracterizadas por domínios cristalinos. A maior queda do índice de cristalinidade foi verificada para temperatura de reação de 230°C, de 76,8% para 41,4%. Essa queda também foi acompanhada de um aumento na polidispersividade de 16,4 para 27, o que comprova que o aumento da polidispersividade é responsável pela diminuição da cristalinidade do resíduo de celulose resistente a hidrólise.

Como mencionado anteriormente, somente em altas temperaturas, 215, 225 e 230°C, foi observada uma queda mais acentuada no índice de cristalinidade. Esta queda também está provavelmente relacionada a uma redução no grau de

polimerização ponderal médio a partir de cerca de 200 unidades de glicose, como pode ser bem visualizado na figura 51b.

Figura 50 - Relação entre o índice de cristalinidade (I_c) e o tempo de hidrólise (a) e a quantidade de celulose residual (b) para a hidrólise da polpa celulósica em H_2SO_4 0,07% a 190, 200, 210, 215, 225 e 230°C

Como pode ser visualizado através da figura 50b o I_c da polpa celulósica permaneceu relativamente constante até certa porcentagem de celulose residual, e então foi diminuindo. Essa redução no índice de cristalinidade foi mais pronunciada quando a temperatura de hidrólise foi aumentada, sendo que para as temperaturas de hidrólise de 225°C e 230°C houve um decréscimo de 5,5 e 24 pontos percentuais de 10 para 12 minutos e de 7,5 para 10 minutos de reação, respectivamente. Em 12 e 10 minutos de reação a porcentagem de celulose residual alcançada foi de 17,9% e 15,5%. Para essas porcentagens de celulose residual o valor do grau de polimerização ponderal médio encontrado foi de 132 e 108, respectivamente.

Tabela 36 - Índice de cristalinidade (I_c) calculado para a hidrólise da polpa celulósica em H_2SO_4 0,07% a 190, 200, 210, 215, 225 e 230°C

Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Celulose residual (%)	Índice de cristalinidade (%)	DP _n	DP _w
-	0	100	62,0	96	1356
190	10	82,9	81,8	64	347
	20	80,7	81,3	54	267
	30	79,6	81,5	-	-
	40	72,4	81,0	45	247
	60	65,0	77,6	-	-
	80	58,9	76,5	40	205
200	5	88,4	79,9	72	266
	7,5	82,5	81,1	64	255
	10	79,9	81,2	-	-
	20	77,1	80,9	46	219
	30	71,0	78,8	-	-
	40	66,4	76,5	36	208
210	5	76,2	82,0	65	259
	10	63,1	81,1	34	194
	20	47,2	78,6	20	186
	40	38,3	78,5	12	166
215	2,5	77,8	80,5	-	-
	5	65,1	80,6	41	205
	7,5	59,2	77,8	31	175
	10	52,6	80,6	27	164
	20	33,7	77,8	13	144
	30	24,1	72,2	6	128
225	4	48,1	79,2	51	169
	6	37,1	80,7	24	146
	8	30,3	80,6	14	137
	10	21,3	83,7	-	-
	12	17,9	78,2	8	132
230	1,5	57,3	79,0	-	-
	3	44,8	78,8	50	164
	4,5	32,5	78,2	-	-
	6	24,3	76,8	12	125
	7,5	17,0	65,4	7	115
	10	15,5	41,4	4	108

Tang et al. (1996) prepararam celulosas microcristalinas a partir de várias fontes de celulose, dentre elas uma polpa celulósica de bagaço de cana através do tratamento destes materiais com HCl 2,5 mol/L a 105°C por 15 minutos. Os graus de polimerização inicial e final foram medidos por viscosidade intrínseca e as amostras

foram dissolvidas em cuproetilenodiamina. Os valores de DP_v inicial e final foram encontrados como sendo 764 e 117. Essa redução no grau de polimerização ainda foi acompanhada de um aumento no índice de cristalinidade. Estes resultados reforçam a observação que o LODP para polpa de bagaço pode encontrar-se nesta faixa de valores obtida neste trabalho.

Figura 51 - Relação entre o índice de cristalinidade (I_c) e os graus de polimerização (a) numérico médio e (b) ponderal médio para a hidrólise ácida da polpa celulósica em H_2SO_4 0,07%

4.1.1.9. Caracterização das polpas celulósicas residuais do processo de hidrólise ácida em ácido sulfúrico por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das fibras da polpa celulósica hidrolisada em solução aquosa de H_2SO_4 0,07% a 190, 200, 210 e 225°C em diferentes intervalos de tempo foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A figura 52 mostra micrografias de amostras da polpa celulósica hidrolisadas em H_2SO_4 0,07% a 190°C por (a) 0 minutos (material de partida), (b) 20 minutos, (c) 40 minutos e (d) 80

minutos. A figura 52a mostra uma imagem da polpa celulósica antes da hidrólise com um aumento de 2300 vezes. Nessa imagem é possível ver claramente a forma e a largura de uma fibra desta polpa. Essas fibras têm comprimentos de 250-350 μm e diâmetros de 10-20 μm . É importante ressaltar que as fibras de bagaço possuem um comprimento médio de 0,9 mm. A justificativa para esta diferença de comprimento se deve ao fato da fibra observada estar partida devido ao processo de moagem da cana na usina. Estas fibras antes da hidrólise exibiam uma superfície livre de deformações, com um único nível, sem cavidades, e com alta razão de aspecto. Após a hidrólise em H_2SO_4 0,07% a 190°C por 20 minutos (figura 52b) a superfície da fibra foi modificada apresentando sinais de desagregação nas extremidades, e, além disso, o comprimento foi visivelmente reduzido. Nessas circunstâncias cerca de 20% da massa foi hidrolisada, o I_c aumentou de 62% para 81,3% e o DP_w caiu de 1356 para 267. Após 40 minutos de hidrólise, figura 52c, cerca de 28% da massa foi hidrolisada, o I_c manteve o mesmo valor e o DP_w caiu 20 unidades. Nesse cenário, a superfície da fibra encontra-se completamente danificada, e é possível observar a formação de várias cavidades e pedaços desagregados ao longo da superfície.

E finalmente com 80 minutos de hidrólise, figura 52d, a superfície encontra-se completamente desfigurada e apresenta vários fragmentos hidrolisados fruto da remoção da celulose amorfa, já que cerca de 41% da massa foi hidrolisada. Nessas circunstâncias o I_c caiu de 81% para 76,5% e o DP_w de 247 para 205.

A figura 53 mostra micrografias de amostras da polpa celulósica hidrolisadas em H_2SO_4 0,07% a 200°C por (a) 0 minutos (material de partida), (b) 7,5 minutos, (c) 30 minutos e (d) 40 minutos.

Figura 52 - Imagens de MEV de amostras de polpa celulósica hidrolisadas em H_2SO_4 0,07% a 190°C por (a) 0 min. (b) 20 min. (c) 40 min. e (d) 80 min.

Figura 53 - Imagens de MEV de amostras de polpa celulósica hidrolisadas em H_2SO_4 0,07% a 200°C por (a) 0 min. (b) 7,5 min. (c) 30 min. e (d) 40 min.

A figura 53b mostra uma imagem de uma fibra da polpa celulósica hidrolisada em H_2SO_4 0,07% a 200°C por 7,5 minutos. Nessa imagem é possível visualizar uma microfibrila aberta e vários materiais desagregados ao longo da superfície. Nessas circunstâncias pouco mais de 17% da massa foi hidrolisada, o I_c subiu de 62% para 81,1% e o DP_w caiu de 1356 para 255. Após 30 minutos de hidrólise, figura 53c, a fibra já se encontra fragmentada e a parede celular já exhibe várias cavidades e degraus ao longo da superfície. Isto demonstra que as hemiceluloses foram totalmente removidas e parte da celulose da fração amorfa está sendo removida, já que quase 30% da massa foi hidrolisada. Para 40 minutos de reação, figura 53d, a fibra apresenta vários fragmentos hidrolisados dispersos, canais e cavidades ao longo da sua superfície, comprovando também que os reagentes de hidrólise obtiveram acesso às estruturas internas da parede celular. Para esse tempo de reação cerca de 34% da massa foi hidrolisada, o I_c caiu de 78,8% para 76,5% e o DP_w de 255 para 208.

A figura 54 mostra micrografias de amostras da polpa celulósica hidrolisadas em H_2SO_4 0,07% a 210°C por (a) 0 minutos (material de partida), (b) 5 minutos, (c) 20 minutos e (d) 40 minutos. A figura 54b mostra uma micrografia de uma amostra de polpa celulósica hidrolisada por 5 minutos. Nesta imagem é possível observar que o comprimento da fibra foi reduzido para cerca de $150\ \mu\text{m}$ (elemento maior) e $85\ \mu\text{m}$ (elemento menor) e o diâmetro permaneceu praticamente inalterado. É possível observar também elementos internos da parede celular (macrofibrilas), indicando que a cobertura hemicelulósica foi removida juntamente com parte da celulose amorfa, já que cerca de 24% da massa foi hidrolisada. O I_c passou de 62% para 82% e o DP_w foi reduzido de 1356 para 259. Depois de 20 minutos de hidrólise, figura 54c, cerca de 53% da massa foi hidrolisada, e é possível observar grandes

alterações ao longo da superfície da fibra, com a presença de diversos níveis de descamação, rachaduras e cavidades, além de vários fragmentos.

Figura 54 - Imagens de MEV de amostras de polpa celulósica hidrolisadas em H_2SO_4 0,07% a 210°C por (a) 0 min. (b) 5 min. (c) 20 min. e (d) 40 min.

Por fim, aos 40 minutos de hidrólise, figura 54d, cerca de 62% da massa foi hidrolisada, o DP_w caiu de 186 para 166 e o I_c manteve-se constante. A imagem mostra a parede celular da fibra descamada, com cavidades circulares, e vários fragmentos ao longo da superfície. Como de 5 para 40 minutos o I_c caiu de 82% para 78,5%, isto significa que a estrutura ordenada da região cristalina da celulose permanece quase que inalterada.

A figura 55 mostra micrografias de amostras da polpa celulósica hidrolisadas em H_2SO_4 0,07% a 225°C por (a) 0 minutos (material de partida), (b) 4 minutos, (c) 8 minutos e (d) 12 minutos. A figura 55b mostra uma micrografia de uma amostra de

polpa celulósica hidrolisada por 4 minutos. Essa imagem mostra que a estrutura da fibra exibe várias cavidades de diversos tamanhos e rachaduras ao longo da superfície bem como descamação e fragmentos hidrolisados. Neste tempo de reação cerca de 52% da massa foi hidrolisada, o I_c aumentou de 62% para 79,2% e DP_w caiu drasticamente de 1356 para 146. Essa grande perda de massa pode ser atribuída à remoção de hemiceluloses e da fração de celulose amorfa. Através das cavidades e rachaduras é possível observar que os reagentes de hidrólise penetraram na estrutura íntima da fibra. Após 8 minutos de reação, cerca de 70% da polpa celulósica foi hidrolisada e, portanto, a estrutura da fibra encontra-se mais alterada. O DP_w foi reduzido de 146 para 137 e o I_c aumentou de 79,2% para 80,6%, indicando a saída de material amorfo.

Figura 55 - Imagens de MEV de amostras de polpa celulósica hidrolisadas em H_2SO_4 0,07% a 225°C por (a) 0 min. (b) 4 min. (c) 8 min. e (d) 12 min.

Por fim, aos 12 minutos de reação com praticamente 82% da polpa celulósica hidrolisada, o I_c caiu de 83,7% (10 min.) para 78,2%. A fibra apresenta vários níveis de desestruturação ao longo de sua superfície e o tamanho das cavidades aumentou, indicando que houve perda de material.

A figura 56 mostra uma micrografia de (a) celulose microcristalina (avicel PH-101) e três micrografias de amostras da polpa celulósica hidrolisadas em H_2SO_4 0,07% a (b) 200°C e 40 minutos, 210°C e (c) 40 minutos e (d) 225°C e 12 minutos.

Figura 56 - Imagens de MEV de (a) avicel e de polpas celulósicas hidrolisadas em H_2SO_4 0,07% (b) 200°C, 40 min. (c) 210°C, 40 min. e (d) 225°C, 12 min.

A celulose microcristalina (avicel, figura 56a e figuras 105a e b, anexo I) apresenta comprimento de cerca de 175 μm e diâmetro entre 20-30 μm . As amostras de polpa celulósica hidrolisadas a 200, 210 e 225°C após 40, 40 e 12

minutos de hidrólise apresentavam elementos com comprimento de aproximadamente de 110, 135 e 230 μm e diâmetro de aproximadamente 20, 26 e 23 μm . O índice de cristalinidade determinado para a avicel foi de 83,1% e para as amostras citadas acima foi de 76,5%, 78,5% e 78,2%, respectivamente. Esses resultados indicam que a hidrólise da polpa celulósica produziu uma celulose com características de celulose microcristalina. Portanto, é possível concluir que o processo de hidrólise em ácido extremamente diluído (ELA), além de levar à produção de glicose, poderia ainda ser usado como método de preparação de celulose microcristalina.

Como o resíduo final da hidrólise representa cerca de 10-20% em massa, e é resistente a novo ataque ácido é de extrema importância a caracterização dele, e a determinação de uma aplicação industrial que absorva grandes quantidades do mesmo. A celulose microcristalina encontra aplicações nas indústrias de cosméticos, plásticos, alimentos e farmacêutica. Essas aplicações são comercialmente rentáveis e demandam grande quantidade de material. Desta forma, esse resíduo poderia ser aproveitado e teria um grande valor agregado.

4.1.1.10. Conclusões parciais

Os resultados demonstraram que os graus de polimerização numérico médio e ponderal médio da polpa celulósica após a hidrólise decaíram rapidamente com o tempo de reação. Valores relativamente constantes conhecidos como LODP foram obtidos, e a partir disso o DP caiu lentamente. Esse comportamento foi observado por vários pesquisadores, e reflete o mecanismo de hidrólise proposto por Battista, no qual a celulose amorfa é hidrolisada quase instantaneamente, e em condições

drásticas o material não sofre cristalização, podendo ou não a fração cristalina sofrer ruptura, o que invariavelmente depende das condições reacionais aplicadas, tanto no que diz respeito à temperatura quanto à concentração de ácido.

Os resultados de difração de raios-X demonstraram que o índice de cristalinidade aumentou no início da reação, o que demonstra que a fração amorfa, porção facilmente hidrolisável do material, foi preferivelmente atacada. Para altas temperaturas a região cristalina, porção de difícil acesso, também sofreu alterações, as quais foram demonstradas pela queda no índice de cristalinidade, no grau de polimerização e pelo aumento da polidispersividade. Os gráficos do grau de polimerização como função da celulose residual e do índice de cristalinidade como função do grau de polimerização possibilitaram visualizar a quantidade de material amorfo hidrolisado bem como a redução no DP acompanhada da variação no índice de cristalinidade.

Em uma biorrefinaria lignocelulósica as frações da biomassa devem ser aproveitadas ao máximo para a obtenção de produtos de maior valor agregado. De acordo com os resultados obtidos o resíduo celulósico resistente a hidrólise caracterizado por cromatografia de permeação em gel, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura mostrou ter características de celulose microcristalina (MCC). Portanto, aproveitar esse resíduo para aplicações de celulose microcristalina seria muito importante dentro das perspectivas de utilização da biomassa em uma biorrefinaria, gerando abertura para a produção de novos materiais.

4.1.2. Ácido clorídrico como catalisador da hidrólise

4.1.2.1. Efeito da temperatura e da concentração de ácido na velocidade de hidrólise

Posteriormente ao estudo realizado para determinar os fatores que afetam a velocidade de hidrólise da polpa celulósica de fibra de bagaço pré-hidrolisada empregando como catalisador ácido sulfúrico foi realizado outro estudo cinético empregando como catalisador da hidrólise o ácido clorídrico em concentrações hidrogeniônicas equivalentes em relação ao ácido sulfúrico com objetivo de traçar um comparativo do desempenho dos dois tipos de catalisadores.

As amostras de polpa celulósica com teor de hemiceluloses reduzido foram hidrolisadas em solução aquosa de ácido clorídrico nas concentrações de 0,05%, 0,10% e 0,20% empregando uma razão sólido-líquido de 1:20 em temperaturas que variaram de 190°C a 230°C para a menor concentração, de 190°C a 220°C para a intermediária e de 190°C a 210°C para a maior.

A figura 57a mostra um gráfico que relaciona a porcentagem de celulose residual após a hidrólise em ácido clorídrico como uma função do tempo de reação e a figura 57b mostra um gráfico dos perfis de concentração de glicose determinados por CLAE para cada uma das temperaturas e tempos reacionais. A tabela 37 mostra as constantes de velocidade de reação de ordem um observadas e calculadas, $k_{1,obs}$ e $k_{1,calc}$, para a hidrólise da polpa celulósica e a tabela 38 mostra as constantes de velocidade de reação de ordem um calculadas, $k_{2,calc}$, para a degradação da glicose. Ambos $k_{1,calc}$ e $k_{2,calc}$ foram obtidos através regressões não lineares dos dados de concentração de glicose contra o tempo empregando o modelo de Saeman como mencionado anteriormente.

Figura 57 - Hidrólise da polpa celulósica em HCl 0,05% em várias temperaturas empregando razão sólido-líquido 1:20, (a) Gráfico da porcentagem de celulose residual como uma função do tempo reacional e (b) Gráfico das concentrações de glicose no meio reacional determinadas por CLAE como uma função do tempo

Através dos dados apresentados na tabela 37 é possível observar que para o intervalo de temperatura estudado de 190°C a 230°C e concentração de HCl de 0,05% as constantes de velocidade observadas e calculadas, $k_{1,obs}$ e $k_{1,calc}$, aumentam cerca de 42 e 38 vezes, enquanto os tempos de meia vida caíram cerca de 72 e 54 minutos para 1,7 e 1,5 minutos, respectivamente. Já os dados apresentados na tabela 38 mostram que para o mesmo intervalo de temperatura e concentração de ácido a constante de velocidade de degradação de glicose calculada, $k_{2,calc}$, aumentou somente cerca de 15 vezes e o tempo de meia vida caiu aproximadamente de 32 para 2 minutos.

Tabela 37 - Hidrólise da polpa celulósica em HCl 0,05% em várias temperaturas empregando razão sólido-líquido 1:20

Temperatura (°C)	Constante de velocidade k_1 (min. ⁻¹)				Tempo de meia vida $t_{1/2}$ (min.)	
	Observada	R ²	Calculada	R ²	Observado	Calculado
190	0,0097 ± 0,0006	0,9870	0,0121 ± 0,0004	0,9956	71,7 ± 4,1	57,4 ± 1,8
200	0,0237 ± 0,0012	0,9879	0,0285 ± 0,0009	0,9959	29,3 ± 1,5	24,3 ± 0,8
210	0,0629 ± 0,0005	0,9998	0,0737 ± 0,0019	0,9904	11,0 ± 0,1	9,4 ± 0,2
215	0,0971 ± 0,0035	0,9948	0,1066 ± 0,0054	0,9332	7,1 ± 0,3	6,5 ± 0,3
220	0,1433 ± 0,0056	0,9924	0,1874 ± 0,0034	0,9970	4,8 ± 0,2	3,7 ± 0,1
230	0,4009 ± 0,0546	0,9464	0,4576 ± 0,0079	0,9968	1,7 ± 0,2	1,5 ± 0,0

Tabela 38 - Decomposição de glicose em HCl 0,05% e razão sólido-líquido 1:20 em várias temperaturas predita através do modelo de Saeman

Temperatura (°C)	Constante de velocidade k_2 (min. ⁻¹)		Tempo de meia vida $t_{1/2}$ (min.)		k_2/k_1
	Calculada	R ²	Calculado	Calculado	Calculado
190	0,0216 ± 0,0020	0,9956	32,1 ± 2,9	1,790 ± 0,173	
200	0,0424 ± 0,0035	0,9959	16,4 ± 1,3	1,485 ± 0,130	
210	0,0692 ± 0,0022	0,9904	10,0 ± 0,3	0,938 ± 0,039	
215	0,0971 ± 0,0078	0,9332	7,1 ± 0,6	0,911 ± 0,086	
220	0,1345 ± 0,0043	0,9970	5,2 ± 0,2	0,718 ± 0,027	
230	0,3322 ± 0,0049	0,9968	2,1 ± 0,0	0,726 ± 0,017	

Os dados apresentados na tabela 37 indicaram que um aumento de 10°C na temperatura de hidrólise proporcionou um aumento médio nas constantes de velocidade observadas e calculadas, $k_{1,obs}$ e $k_{1,calc}$, de cerca de 2,55 e 2,48 vezes e os dados apresentados na tabela 38 mostraram que o mesmo aumento de 10°C na temperatura proporcionou um aumento médio na constante de velocidade de degradação de glicose calculada, $k_{2,calc}$, de cerca de 2,0 vezes.

De acordo com os dados apresentados nas tabelas 19 e 37 foi possível comparar o desempenho dos catalisadores ácido sulfúrico e clorídrico através das constantes de velocidade de ordem um e dos tempos de meia vida observados e calculados, respectivamente. Através da análise dos valores das constantes observadas e calculadas, $k_{1,obs}$ e $k_{1,calc}$, para a hidrólise da polpa celulósica quando

ácido clorídrico e ácido sulfúrico são utilizados como catalisadores é possível observar que as razões entre $k_{1,obs,HCl}/k_{1,obs,H_2SO_4}$ e $k_{1,calc,HCl}/k_{1,calc,H_2SO_4}$ foram em média 2,23 e 1,76, respectivamente. Já os tempos de meia vida observados e calculados para a hidrólise de celulose em H_2SO_4 variaram de 488 e 255 minutos a 3,4 e 2,8 minutos e em HCl de 72 e 57 minutos a 1,7 e 1,5 minutos para uma faixa de temperaturas de 190°C a 230°C. Portanto, a partir desses dados é possível concluir que a taxa de hidrólise da polpa celulósica observada e calculada quando ácido clorídrico foi utilizado como catalisador foi maior do que quando ácido sulfúrico foi utilizado como catalisador cerca de 2,2 e 1,8 vezes, respectivamente.

Através dos dados apresentados nas tabelas 20 e 38 também é possível observar que a razão entre as constantes de velocidade de degradação calculadas quando ácido clorídrico e ácido sulfúrico são utilizados como catalisadores $k_{2,calc,HCl}/k_{2,calc,H_2SO_4}$ foi em média 1,08 vezes. Os tempos de meia vida calculados para a degradação de glicose em H_2SO_4 variaram de cerca de 53 minutos a 3,4 minutos e em HCl de 32 minutos a 2,0 minutos para o intervalo de temperatura de 190°C a 230°C.

Portanto, comparando os desempenhos dos catalisadores ácido sulfúrico e clorídrico é possível concluir de maneira geral que o HCl é mais eficiente na hidrólise de celulose do que o H_2SO_4 , hidrolisando mais prontamente a mesma, porém o HCl degrada a glicose um pouco mais rapidamente, cerca de 1,1 vezes.

Quando as razões entre as constantes de velocidade calculadas, $k_{2,calc}/k_{1,calc}$, são comparadas é possível observar que essa razão passou a ser menor ou igual a uma unidade em temperaturas iguais ou superiores a 225°C (0,965) quando H_2SO_4 foi usado como catalisador na hidrólise, porém quando HCl foi o catalisador essa

razão passou a ser menor que uma unidade iguais ou superiores a 210°C (0,938). Esses dados mostraram que HCl alcançou uma razão $k_{2,calc}/k_{1,calc} < 1$ com cerca de 15°C a menos na temperatura de hidrólise. Portanto, utilizar HCl como catalisador representaria um menor consumo de energia, visto que a temperatura de hidrólise seria 15°C menor, tornando o processo mais viável.

Os rendimentos máximos de glicose observados e calculados através do modelo de Saeman são apresentados na tabela 39.

Tabela 39 - Rendimentos máximos de glicose observados e calculados usando o modelo de Saeman

Temperatura (°C)	Observado		Calculado	
	Tempo (min.)	Rendimento (%)	Tempo (min.)	Rendimento (%)
190	35	65,4	61	74,2
200	20	64,0	29	66,8
210	12,5	61,4	14	60,7
215	10	62,5	9,8	61,5
220	7	57,9	6,3	57,5
230	2,5	51,9	2,7	48,5

Nota: Os cálculos dos rendimentos levaram em conta a porcentagem de celulose hidrolisada obtida experimentalmente e a concentração inicial de glicose potencial estimada como sendo 48,283 g/L.

De acordo com os dados apresentados na tabela 39 os rendimentos de glicose ficaram na faixa de 49% a 74%. Os rendimentos médios de glicose observados e calculados quando HCl e H₂SO₄ foram usados como catalisadores nas concentrações de 0,05% e 0,07% foram 60,5% e 61,5% e 59,6 e 59,2%, respectivamente. Esses dados mostraram que o HCl foi mais eficiente na hidrólise da polpa celulósica do que o H₂SO₄. Na literatura é possível encontrar vários trabalhos onde HCl foi usado como catalisador na hidrólise, porém não existe na literatura até o presente momento nenhum trabalho que tenha utilizado HCl em concentrações tão diluídas como neste trabalho. Isso prova o caráter inovador do método ELA para o catalisador HCl.

A figura 58 mostra um gráfico que relaciona os tempos de meia vida determinados a partir das constantes de velocidade de reação calculadas, $k_{1,calc}$ e $k_{2,calc}$, para as reações de hidrólise de celulose e de degradação de glicose como uma função da temperatura. Através da figura 58 é possível ver como a temperatura teve uma influência maior sobre a constante de velocidade de hidrólise, $k_{1,calc}$, do que sobre a de degradação, $k_{2,calc}$, sendo que $k_{1,calc}$ tornou-se maior do que $k_{2,calc}$ em 210°C.

Figura 58 - Tempos de meia vida calculados a partir do modelo de Saeman para a hidrólise da polpa celulósica e decomposição de glicose em HCl 0,05% como uma função da temperatura

A figura 59a mostra um gráfico que relaciona a porcentagem de celulose residual após a hidrólise em HCl 0,1% em uma faixa de temperatura de 190°C a 220°C como uma função do tempo e a figura 59b mostra os perfis de concentração de glicose determinados por CLAE para cada uma das temperaturas e tempos reacionais.

A tabela 40 mostra as constantes de velocidade de ordem um observadas e calculadas, $k_{1,obs}$ e $k_{1,calc}$, para a hidrólise da polpa celulósica. A tabela 41 mostra as constantes de velocidade de ordem um calculadas, $k_{2,calc}$, os tempos de meia vida e a razão entre as constantes de reação calculadas, $k_{2,calc}/k_{1,calc}$, ambas obtidas a partir do modelo de Saeman.

Figura 59 - Hidrólise da polpa celulósica em HCl 0,1% em uma faixa de temperatura de 190°C a 220°C empregando razão sólido-líquido 1:20, (a) gráfico da porcentagem de celulose residual contra o tempo de reação e (b) gráfico das concentrações de glicose obtidas como uma função do tempo

Tabela 40 - Hidrólise da polpa celulósica em HCl 0,1% em uma faixa de temperaturas de 190°C a 220°C empregando razão sólido-líquido 1:20

Temperatura (°C)	Constante de velocidade k_1 (min. ⁻¹)				Tempo de meia vida $t_{1/2}$ (min.)	
	Observada	R ²	Calculada	R ²	Observado	Calculado
190	0,0195 ± 0,0012	0,9842	0,0316 ± 0,0009	0,9893	35,6 ± 2,3	21,9 ± 0,6
200	0,0548 ± 0,0013	0,9977	0,0919 ± 0,0050	0,9680	12,7 ± 0,3	7,5 ± 0,4
210	0,1436 ± 0,0078	0,9883	0,2082 ± 0,0031	0,9899	4,8 ± 0,3	3,3 ± 0,1
215	0,2327 ± 0,0077	0,9957	0,3528 ± 0,0093	0,9962	3,0 ± 0,1	2,0 ± 0,1

Tabela 41 - Decomposição de glicose em HCl 0,1% e razão sólido-líquido 1:20 em uma faixa de temperaturas de 190°C a 220°C predita através do modelo de Saeman

Temperatura (°C)	Constante de velocidade k_2 (min. ⁻¹)		Tempo de meia vida $t_{1/2}$ (min.)		k_2/k_1
	Calculada	R ²	Calculado	Calculado	
190	0,0467 ± 0,0026	0,9893	14,9 ± 0,8	1,477 ± 0,206	
200	0,0948 ± 0,0078	0,9680	7,3 ± 0,6	1,032 ± 0,390	
210	0,1622 ± 0,0029	0,9899	4,3 ± 0,1	0,779 ± 0,031	
215	0,2371 ± 0,0095	0,9962	2,9 ± 0,1	0,672 ± 0,073	

Os dados apresentados na tabela 40 mostram que quando a temperatura de hidrólise é aumentada de 190°C para 215°C mantendo a concentração de HCl fixa em 0,1% as constantes de ordem um observadas e calculadas, $k_{1,obs}$ e $k_{1,calc}$, para a hidrólise da polpa celulósica aumentaram cerca de 12 e 11 vezes, enquanto a constante de velocidade de ordem um calculada, $k_{2,calc}$, para a decomposição de glicose aumentou somente cerca de 5 vezes. Para um aumento de 10°C na temperatura de hidrólise o aumento médio nas constantes de reação observadas e calculadas foi de 272% e 259% e para as constantes de decomposição de glicose foi de 187%. Quando H₂SO₄ foi usado como catalisador em uma faixa de temperatura de 190°C a 220°C e concentração de 0,07% as constantes de reação de hidrólise observadas e calculadas, $k_{1,obs}$ e $k_{1,calc}$, aumentaram 253% e 248% para um aumento de 10°C na temperatura, enquanto a constante de decomposição calculada, $k_{2,calc}$, aumentou somente cerca de 171%.

A tabela 41 mostra a razão entre as constantes de ordem um calculadas, $k_{2,calc}/k_{1,calc}$, de acordo com o modelo cinético proposto por Saeman. De acordo com Saeman a razão k_2/k_1 pode ser definida como o aumento do poder de geração de glicose no meio reacional. Conforme os dados apresentados na tabela 41 quando a temperatura de hidrólise é aumentada de 190°C para 215°C essa razão caiu cerca de 2,2 vezes, de 1,477 para 0,672. Comparando as razões k_2/k_1 para as

concentrações de HCl de 0,05% e 0,1% e para a faixa de temperatura de 190°C a 215°C é possível observar que para a concentração de 0,05% a redução na razão $k_{2,calc}/k_{1,calc}$ foi de 1,97 vezes, enquanto para a concentração 0,1% foi de 2,2 vezes. Portanto, é possível concluir que um aumento na concentração do catalisador ácido favorece o poder de geração de glicose para a faixa de temperatura de 190°C a 215°C.

Quando o H_2SO_4 foi usado como catalisador nas concentrações de 0,07% e 0,14% a razão $k_{2,calc}/k_{1,calc}$ caiu cerca de 3 vezes, de 3,528 para 1,164 e de 2,248 para 0,752 para a faixa de temperatura de 190°C a 220°C. Portanto, o HCl pode ser considerado um catalisador mais efetivo do que o H_2SO_4 quanto ao poder de geração de glicose, definido por Saeman como sendo a razão k_2/k_1 , devido ao HCl ter alcançado uma razão de 0,672 em uma temperatura de 215°C e concentração de 0,1%, enquanto o H_2SO_4 alcançou uma razão de 0,752 em uma temperatura 5°C superior (220°C) e concentração de 0,14%.

Em ambos os casos é possível concluir que aumentando a concentração do catalisador ácido e a temperatura de reação a razão $k_{2,calc}/k_{1,calc}$ diminui. Esta dependência entre a temperatura e a concentração do catalisador ocorre em toda a faixa de concentrações e temperaturas, e, portanto, cabe definir o tipo de processo que pretende ser utilizado e o que deve ser priorizado neste processo. No presente trabalho optou-se por priorizar a menor corrosão dos equipamentos e o tratamento dos efluentes, que de certo serão minimamente ácidos, necessitando de pouca ou nenhuma correção tanto no que tange ao processo de fermentação quanto ao de descarte final.

Os rendimentos máximos observados e calculados através do modelo de Saeman são apresentados na tabela 42.

Tabela 42 - Rendimentos máximos de glicose observados e calculados a partir do modelo cinético de Saeman para HCl 0,1%, razão sólido-líquido 1:20 e uma faixa de temperatura de 190°C a 215°C

Temperatura (°C)	Observado		Calculado	
	Tempo (min.)	Rendimento (%)	Tempo (min.)	Rendimento (%)
190	22	70,2	26	70,3
200	12	64,3	10,7	63,4
210	5	63,4	5,4	62,8
215	4	61,6	3,4	61,7

Nota: Os cálculos dos rendimentos levaram em conta a porcentagem de celulose hidrolisada obtida experimentalmente e a concentração inicial de glicose potencial estimada como sendo 48,283 g/L.

A partir dos dados apresentados na tabela 42 é possível observar que os rendimentos máximos de glicose ficaram na faixa de cerca de 62% a 70%. Os rendimentos médios observados e calculados para HCl 0,1% foram 64,9% e 64,6%, enquanto para HCl 0,05% foram 60,5% e 61,5%. Dobrando a concentração de HCl de 0,05% para 0,1% os rendimentos máximos de glicose observados e calculados aumentaram cerca de 4,4 e 3,1 pontos percentuais. Quando H₂SO₄ na concentração de 0,07% e 0,14% foi usado como catalisador os rendimentos de glicose médios observados e calculados foram 59,6 e 59,2% e 63,2% e 63,2%, respectivamente. Portanto, é possível concluir que o HCl foi mais eficiente que o H₂SO₄ em ambas as condições de hidrólise.

A figura 60 mostra um gráfico que relaciona os tempos de meia vida para a hidrólise de celulose e decomposição de glicose calculados de acordo com o modelo cinético de Saeman como uma função da temperatura de reação. Observando a figura 60 é possível visualizar que a razão $k_{2,calc}/k_{1,calc}$ passou a ser menor do que uma unidade em temperaturas superiores a 200°C.

Figura 60 - Tempos de meia vida calculados a partir do modelo de Saeman para a hidrólise da polpa celulósica e decomposição de glicose em HCl 0,1% como uma função da temperatura

A figura 61a apresenta um gráfico que relaciona a porcentagem de celulose residual após a hidrólise em HCl 0,2% como uma função do tempo de reação e a figura 61b mostra os perfis de concentração de glicose no meio reacional quantificados por CLAE como uma função do tempo reacional. As constantes de velocidade de reação de ordem um observadas e calculadas, $k_{1,obs}$ e $k_{1,calc}$, para a hidrólise da polpa celulósica são apresentadas na tabela 43. A tabela 44 apresenta as constantes de reação de ordem um calculadas, $k_{2,calc}$, para a degradação de glicose, os tempos de meia vida e as razões $k_{2,calc}/k_{1,calc}$.

De acordo com os dados apresentados na tabela 43 quando a temperatura de hidrólise é aumentada em 10°C mantendo-se a concentração de HCl fixa em 0,2%, as constantes de velocidade de reação de ordem um observadas e calculadas, $k_{1,obs}$ e $k_{1,calc}$, para a hidrólise da polpa celulósica aumentaram em média cerca de 273% e 269%, enquanto as constantes de reação de ordem um calculadas, $k_{2,calc}$, para a decomposição de glicose aumentaram em média 196%. Comparando os aumentos

nas constantes de reação observadas e calculadas, $k_{1,obs}$ e $k_{1,calc}$, para a hidrólise da polpa celulósica para cada concentração estudada anteriormente, tem-se que esse aumento foi de 255% e 248% para 0,05% e de 272% e 259% para 0,10%, enquanto para as constantes de reação de decomposição de glicose calculadas, $k_{2,calc}$, foi de 200% e 187% para as concentrações de 0,05% e 0,10%, respectivamente. Portanto, é possível concluir que dobrando a concentração de HCl as constantes observadas e calculadas para a hidrólise da polpa celulósica aumentaram cerca de 267% e 259% e para a decomposição cerca de 194%.

Figura 61 - Hidrólise da polpa celulósica em HCl 0,2% a 190, 200, 205 e 210°C e razão sólido-líquido 1:20, (a) gráfico da porcentagem de celulose residual como uma função do tempo e (b) gráfico dos perfis de concentrações de glicose contra os tempos de reação

Quando o H_2SO_4 foi usado como catalisador da hidrólise o aumento de $k_{1,obs}$ e $k_{1,calc}$ com um aumento de 10°C na temperatura de reação para as concentrações de 0,07%, 0,14% e 0,28% foi de 270% e 248%, 253% e 248% e 261% e 250% e para

$k_{2,calc}$ foi de 174%, 171% e 178%. Portanto, os aumentos médios de $k_{1,obs}$, $k_{1,calc}$ e $k_{2,calc}$ foram de 261%, 249% e 174%.

Tabela 43 - Hidrólise da popa celulósica em HCl 0,2% a 190, 200, 205 e 210°C empregando razão sólido-líquido 1:20

Temperatura (°C)	Constante de velocidade k_1 (min. ⁻¹)				Tempo de meia vida $t_{1/2}$ (min.)	
	Observada	R ²	Calculada	R ²	Observado	Calculado
190	0,0433 ± 0,0020	0,9920	0,0621 ± 0,0012	0,9969	16,0 ± 0,7	11,2 ± 0,2
200	0,1105 ± 0,0010	0,9997	0,1658 ± 0,0097	0,9756	6,3 ± 0,1	4,2 ± 0,3
205	0,1971 ± 0,0094	0,9887	0,2881 ± 0,0039	0,9989	3,5 ± 0,2	2,4 ± 0,0
210	0,3214 ± 0,0123	0,9942	0,4518 ± 0,0068	0,9980	2,2 ± 0,1	1,5 ± 0,0

Tabela 44 - Decomposição de glicose em HCl 0,2% e razão sólido-líquido 1:20 a 190, 200, 205 e 210°C predita através do modelo cinético de Saeman

Temperatura (°C)	Constante de velocidade k_2 (min. ⁻¹)		Tempo de meia vida $t_{1/2}$ (min.)		k_2/k_1
	Calculada	R ²	Calculado	Calculado	Calculado
190	0,0729 ± 0,0028	0,9969	9,5 ± 0,4	1,173 ± 0,087	
200	0,1414 ± 0,0167	0,9756	4,9 ± 0,6	0,853 ± 0,393	
205	0,1787 ± 0,0057	0,9989	3,9 ± 0,1	0,620 ± 0,031	
210	0,2789 ± 0,0073	0,9980	2,5 ± 0,1	0,617 ± 0,030	

De acordo com os dados apresentados nas tabelas 37, 40 e 43 para o catalisador HCl a razão $k_{2,calc}/k_{1,calc}$ passou a ser menor do que uma unidade em temperaturas menores e concentrações de ácido maiores: 210°C e 0,05% (0,938), 210°C e 0,1% (0,779), 200°C e 0,2% (0,853). Quando o H₂SO₄ foi o catalisador essa razão passou a ser menor do que uma unidade em 225°C e 0,07% (0,965), 210°C e 0,14% (0,971), 200°C e 0,28% (0,937). Portanto, comparando as razões $k_{2,calc}/k_{1,calc}$ para os dois catalisadores é possível observar que o poder de geração de glicose em HCl é maior que em H₂SO₄.

O valor da razão $k_{2,calc}/k_{1,calc}$ igual a 0,617 (tabela 44) obtido em uma temperatura de reação de 210°C e concentração de HCl de 0,2% foi o menor valor observado para essa razão considerando todas as temperaturas e concentrações de HCl e H₂SO₄ estudadas e constitui no maior potencial gerador de glicose para a polpa celulósica obtido através do método ELA, neste trabalho. Essa condição de hidrólise de 210°C e concentração de HCl de 0,2% permitiu obter uma razão de G_t/G_0 igual a 0,46 em apenas 2,8 minutos, o que indica o grande potencial desse método de hidrólise ácida.

Os rendimentos máximos de glicose observados e calculados pelo modelo de Saeman são apresentados na tabela 45.

Tabela 45 - Rendimentos máximos de glicose observados e calculados a partir do modelo cinético de Saeman para HCl 0,2%, razão sólido-líquido 1:20 e uma faixa de temperatura de 190°C a 210°C

Temperatura (°C)	Observado		Calculado	
	Tempo (min.)	Rendimento (%)	Tempo (min.)	Rendimento (%)
190	13	69,0	14,8	68,8
200	6	68,2	6,5	68,4
205	4	69,8	4,4	70,4
210	3	63,1	2,8	63,1

Nota: Os cálculos dos rendimentos levaram em conta a porcentagem de celulose hidrolisada obtida experimentalmente e a concentração inicial de glicose potencial estimada como sendo 48,283 g/L.

Através da análise dos dados apresentados nas tabelas 39, 42 e 45 que mostram os rendimentos máximos de glicose é possível observar que para a concentração de HCl de 0,05% os rendimentos observados e calculados ficaram na faixa de 52% a 65% e de 49% a 74%, para 0,1% de 62% a 70% e para 0,2% de 63% a 70%. Quando o H₂SO₄ foi utilizado os rendimentos máximos de glicose observados e calculados ficaram na faixa de 54% a 68% e de 54% a 67% para a concentração de 0,07%, 56% a 70% e de 56% a 69% para 0,14% e de 58% a 68% e de 57% a 67% para 0,28%. Os rendimentos máximos de glicose quando HCl foi

usado como catalisador foram ligeiramente superiores em relação ao H_2SO_4 e os tempos nos quais esses rendimentos foram obtidos também foram menores quando HCl foi usado como catalisador. Esses resultados provam que HCl foi mais eficiente do que H_2SO_4 no processo de sacarificação da polpa celulósica.

As figuras 62a e b mostram gráficos dos tempos de meia vida obtidos a partir das constantes de velocidade de reação de ordem um, $k_{1,\text{calc}}$ e $k_{2,\text{calc}}$, para a hidrólise da polpa celulósica e decomposição da glicose liberada como uma função do tempo de reação em HCl 0,20% e em HCl 0,05%, 0,10% e 0,20% para efeito de comparação dos resultados obtidos.

Figura 62 - Tempos de meia vida obtidos a partir do modelo de Saeman para a hidrólise da polpa celulósica e decomposição de glicose como uma função da temperatura em (a) HCl 0,2% e (b) HCl 0,05%, 0,10% e 0,20%

As figuras 62a e b mostram que a razão $k_{2,\text{calc}}/k_{1,\text{calc}}$ tendeu a ser menor do que uma unidade em temperaturas iguais ou superiores a 200°C quando a

concentração de HCl é 0,2%, enquanto para uma concentração de 0,05% e 0,10% essa razão foi menor do que uma unidade apenas em 210°C.

4.1.2.2. Energia de ativação e parâmetros extra-termodinâmicos

A energia de ativação e os parâmetros extra-termodinâmicos foram calculados a partir das constantes de velocidade de ordem um observadas e calculadas, $k_{1,obs}$ e $k_{1,calc}$, apresentadas nas tabelas 37, 40 e 43. As figuras 63a e b mostram os gráficos de Arrhenius e de Eyring gerados a partir das constantes de velocidade de ordem um observadas, $k_{1,obs}$, e as figuras 64a e b mostram os gráficos gerados a partir das constantes de velocidade de ordem um calculadas, $k_{1,calc}$, obtidas através do modelo cinético de Saeman. As tabelas 46 e 47 mostram as energias de ativação e os fatores pré-exponenciais obtidos a partir das constantes de velocidade de reação observadas e calculadas para cada uma das concentrações de HCl estudadas.

As energias de ativação observada e calculada médias para a hidrólise da polpa celulósica foram 183,5 kJ/mol (43,9 kcal/mol) e 180,3 kJ/mol (43,1 kcal/mol) e os termos pré-exponenciais médios foram encontrados como sendo $4,7 \times 10^{19}$ e $1,8 \times 10^{19} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Os valores de energia de ativação observados e calculados são muito próximos indicando que o modelo de Saeman foi capaz de estimar a constante de velocidade de reação, $k_{1,calc}$, com boa precisão. Os valores de energia de ativação, $E_{a,1,obs}$ e $E_{a,1,calc}$, foram similares aos encontrados para a hidrólise da mesma polpa em H_2SO_4 , 184,9 kJ/mol (44,2 kcal/mol) e 172,6 kJ/mol (41,3 kcal/mol).

Figura 63 - Relação da constante de velocidade de reação de ordem um observada, $k_{1,obs}$ com a temperatura para a hidrólise da polpa celulósica, (a) relação de Arrhenius e (b) relação de Eyring

Figura 64 - Relação da constante de velocidade de reação de ordem um calculada, $k_{1,calc}$ com a temperatura para a hidrólise da polpa celulósica, (a) relação de Arrhenius e (b) relação de Eyring

Tabela 46 - Energia de ativação e fator pré-exponencial a partir das constantes observadas para a hidrólise heterogênea da polpa celulósica em HCl

HCl (%)	Energia de ativação de Arrhenius a partir de $k_{1,obs}$		
	$E_{a,1}$ (kJ/mol)	A_1 (min. ⁻¹)	R^2
0,05%	174,1 ± 3,9	4,21 x 10 ¹⁷ ± 1,00 x 10 ¹⁶	0,9975
0,10%	185,7 ± 0,9	1,72 x 10 ¹⁹ ± 8,42 x 10 ¹⁶	0,9999
0,20%	190,6 ± 11,7	1,24 x 10 ²⁰ ± 7,97 x 10 ¹⁸	0,9887
Média	183,5 ± 4,9	4,71 x 10 ¹⁹ ± 3,86 x 10 ¹⁹	-

Tabela 47 - Energia de ativação e fator pré-exponencial a partir das constantes calculadas para hidrólise heterogênea da polpa celulósica em HCl

HCl (%)	Energia de ativação de Arrhenius a partir de $k_{1,calc}$		
	$E_{a,1}$ (kJ/mol)	A_1 (min. ⁻¹)	R^2
0,05%	178,7 ± 3,1	1,59 x 10 ¹⁸ ± 2,91 x 10 ¹⁶	0,9985
0,10%	176,8 ± 7,2	2,75 x 10 ¹⁸ ± 1,16 x 10 ¹⁷	0,9951
0,20%	185,4 ± 2,8	5,04 x 10 ¹⁹ ± 7,93 x 10 ¹⁷	0,9993
Média	180,3 ± 2,6	1,83 x 10 ¹⁹ ± 1,61 x 10 ¹⁹	-

O efeito exato da temperatura na reação de hidrólise da polpa celulósica em solução aquosa de HCl é dado pelas equações (85) e (86) a seguir.

$$k_{1,obs} = 4,71 \times 10^{19} e^{\left(-\frac{183622}{RT}\right)} \quad (85)$$

$$k_{1,calc} = 1,83 \times 10^{19} e^{\left(-\frac{180297}{RT}\right)} \quad (86)$$

Os parâmetros extra-termodinâmicos entalpia, entropia e energia livre de ativação obtidos através das constantes de velocidade de reação de ordem um observadas e calculadas, $k_{1,obs}$ e $k_{1,calc}$, são apresentados nas tabelas 48 e 49.

Tabela 48 - Entalpia, entropia e energia livre de ativação a partir das constantes de velocidade observadas para a hidrólise heterogênea da polpa celulósica em HCl

HCl (%)	$\Delta H^\ddagger_{1,obs}$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger_{1,obs}$ (J/K.mol)	$\Delta G^\ddagger_{1,obs}$ (kJ/mol) ^a	R^2
0,05%	170,2 ± 3,9	80,2 ± 8,1	131,8 ± 13,6	0,9974
0,10%	181,7 ± 0,9	111,1 ± 1,8	128,6 ± 2,2	0,9999
0,20%	186,7 ± 11,7	127,6 ± 24,7	125,7 ± 25,6	0,9883
Média	179,5 ± 4,9	106,3 ± 13,9	128,7 ± 1,8	-

^a $\Delta G^\ddagger$ calculado considerando o intervalo de temperatura médio de 205°C (478 K)

Tabela 49 - Entalpia, entropia e energia livre de ativação a partir das constantes de velocidade calculadas para a hidrólise heterogênea da polpa celulósica em HCl

HCl (%)	$\Delta H^{\ddagger}_{1,calc}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{\ddagger}_{1,calc}$ (J/K·mol)	$\Delta G^{\ddagger}_{1,calc}$ (kJ/mol) ^a	R ²
0,05%	174,7 ± 3,1	91,2 ± 6,3	131,1 ± 9,4	0,9984
0,10%	173,8 ± 5,7	97,9 ± 11,8	127,0 ± 15,8	0,9968
0,20%	181,5 ± 2,8	120,1 ± 6,0	124,0 ± 6,4	0,9993
Média	176,6 ± 2,4	103,1 ± 8,7	127,3 ± 2,0	-

^a $\Delta G^{\ddagger}$ calculado considerando o intervalo de temperatura médio de 205°C (478 K)

A magnitude da entalpia de ativação ($\Delta H^{\ddagger}$) e da entropia de ativação ($\Delta S^{\ddagger}$) reflete a estrutura do estado de transição. As posições atômicas no estado de transição não correspondem às posições no estado fundamental. Em particular, as ligações envolvidas na reação são parcialmente formadas ou parcialmente quebradas. A energia requerida para reorganização das ligações é refletida no alto conteúdo de energia do complexo ativado e corresponde a entalpia de ativação ($\Delta H^{\ddagger}$). Os valores médios de $\Delta H^{\ddagger}$ observados e calculados para a hidrólise da polpa em solução aquosa de HCl foram 179,5 kJ/mol (42,9 kcal/mol) e 176,6 kJ/mol (42,3 kcal/mol). Esses valores são bem próximos aos valores médios observados e calculados para a hidrólise da mesma polpa em solução aquosa de H₂SO₄ 180,9 kJ/mol (43,3 kcal/mol) e 168,7 kJ/mol (40,4 kcal/mol). Valores relativamente baixos de $\Delta H^{\ddagger}$ são característicos de reações onde a quebra ligações é acompanhada da formação de outras (CAREY e SUNDBERG, 2007). A entropia de ativação ($\Delta S^{\ddagger}$) é uma medida do grau de organização resultante da formação do complexo ativado. Se graus de liberdade translacional, vibracional ou rotacional são perdidos ou acrescidos quando alcançado o estado de transição, então existe uma diminuição ou aumento da entropia total do sistema. Em solução a organização do solvente também contribui para a entropia de ativação. As entropias de ativação médias observadas e calculadas para a hidrólise da polpa em solução aquosa de HCl foram +106,3 J/K·mol e +103,1 J/K·mol (+25,4 e +24,7 unidades de entropia (u.e.)). Esses

valores são próximos aos valores médios observados e calculados quando H_2SO_4 foi utilizado como catalisador 103,0 J/K·mol e 80,2 J/K·mol (+24,6 e +19,2 u.e.) e ligeiramente superiores aos calculados por Nelson para a hidrólise de Doulgas fir em H_3PO_4 3,2% e H_2SO_4 0,8% e Holocelulose de madeira em H_2SO_4 2% foram +36,8, +74,0 e +38,5 J/K·mol. Portanto, esses altos valores de $\Delta S^\ddagger$ também indicam fortemente que o mecanismo de hidrólise da celulose nas condições de ácido muito diluído (ELA) é do tipo unimolecular, A-1.

Os valores de energia livre de ativação calculados por Nelson para a hidrólise de Douglas fir em H_3PO_4 3,2% e H_2SO_4 0,8% e Holocelulose de madeira em H_2SO_4 2% foram 147,6 141,7 e 140,5 kJ/mol, enquanto o valor da energia livre médio a partir dos dados de perda de massa encontrado nesse trabalho para a hidrólise da polpa em HCl foi de 127,8 kJ/mol, muito próximo ao de 131,6 kJ/mol para a hidrólise em H_2SO_4 e ligeiramente inferior aos dados calculados por Nelson (ver tabela 33).

4.1.2.3. Efeito da concentração de ácido clorídrico

O efeito da concentração do catalisador ácido clorídrico sobre a velocidade de reação de hidrólise da polpa celulósica foi estudado variando-se a concentração da solução de ácido clorídrico e fixando-se a temperatura. A velocidade de reação para cada temperatura foi estudada em três diferentes concentrações de ácido clorídrico, 0,05%, 0,10% e 0,20%. A ordem de reação com relação ao íon hidrônio quando o catalisador empregado foi HCl também foi determinada.

As figuras 65a e b mostram gráficos do $\log k_{1,obs}$ e $\log k_{1,calc}$ contra $\log C_{HCl}$ e as figuras 66a e b mostram gráficos do $\log k_{1,obs}$ e $\log k_{1,calc}$ contra pH. As ordens de reação médias observadas e calculadas com relação ao íon hidrônio (H^+) são apresentadas na tabela 50.

Figura 65 - Relação da constante de velocidade de ordem um observada, $k_{1,obs}$ com a concentração de HCl para a hidrólise da polpa celulósica, (a) relação do logaritmo da constante de velocidade com o logaritmo da concentração de HCl, (b) relação do logaritmo da constante de velocidade como uma função do pH da reação

Tabela 50 - Efeito da concentração de HCl determinado a partir das constantes de velocidade observadas e calculadas para a hidrólise da polpa celulósica em HCl

Temperatura (°C)	Ordem $n_{1,obs}$	R^2	Ordem $n_{1,calc}$	R^2
190	$1,09 \pm 0,04$	0,9978	$1,15 \pm 0,11$	0,9826
200	$1,06 \pm 0,05$	0,9951	$1,33 \pm 0,21$	0,9522
210	$1,18 \pm 0,01$	0,9999	$1,26 \pm 0,13$	0,9803
Média	$1,11 \pm 0,04$	-	$1,25 \pm 0,05$	-

As relações do $\log k_{1,obs}$ e $\log k_{1,calc}$ contra $\log C_{HCl}$ e pH mostraram ser lineares para a faixa de concentração de HCl utilizada (0,05% a 0,20%). Com base nesses dados e nos dados onde H_2SO_4 foi utilizado como catalisador da hidrólise

também é possível concluir que o mecanismo de hidrólise é do tipo A-1, unimolecular.

Figura 66 - Relação da constante de velocidade de ordem um calculada, $k_{1,calc}$ com a concentração de HCl para a hidrólise da polpa celulósica, (a) relação do logaritmo da constante de velocidade com o logaritmo da concentração de HCl, (b) relação do logaritmo da constante de velocidade como uma função do pH da reação

O efeito do catalisador ácido na hidrólise da polpa celulósica foi quantificado através da ordem de reação com relação ao íon hidrônio. Os valores de ordem de reação médios observados e calculados para a hidrólise em solução aquosa de HCl foram 1,11 e 1,25, respectivamente. Os valores de ordem de reação com relação ao íon hidrônio observados e calculados são próximos, indicando que o modelo de Saeman foi capaz de estimar com boa precisão as constantes de velocidade de reação, $k_{1,calc}$, a partir das concentrações de glicose determinadas por CLAE. Os valores de ordem de reação obtidos para a hidrólise em solução aquosa de HCl também são próximos aos valores médios observados e calculados para a hidrólise em solução aquosa de H_2SO_4 (1,27 e 1,11). Portanto, a equação de Arrhenius pode

ser reescrita levando em conta o termo do efeito do catalisador na hidrólise como é mostrado pelas equações (87) e (88) a seguir:

$$k_{1,obs} = 4,71 \times 10^{19} [H^+]^{1,11} e^{\left(\frac{-183622}{RT}\right)} \quad (87)$$

$$k_{1,calc} = 1,83 \times 10^{19} [H^+]^{1,25} e^{\left(\frac{-180297}{RT}\right)} \quad (88)$$

4.1.2.4. Aplicação dos resultados

Quando os rendimentos máximos de glicose apresentados nas tabelas 21, 24 e 27 para H₂SO₄ como catalisador e nas tabelas 39, 42 e 45 para HCl como catalisador são comparados é possível concluir que o HCl alcançou rendimentos superiores ao H₂SO₄ para todos os pares de concentrações estudadas, sendo os rendimentos máximos médios para os pares de concentrações: HCl 0,05% e H₂SO₄ 0,07% de 60,5% contra 59,6%, 0,10% e 0,14% de 64,9% contra 63,3% e 0,20% e 0,28% de 67,5% contra 63,2%. Portanto, é possível concluir que o HCl é mais vantajoso do que o H₂SO₄ tanto no que tange o tempo de reação para alcançar uma certa quantidade hidrolisada quanto para o rendimento de glicose fermentescível.

As figuras 67a e b e a figura 68a mostram as variações do rendimento de glicose com o tempo predito pelo modelo de Saeman (1945) para as concentrações de HCl de 0,05%, 0,10% e 0,20% em uma faixa de temperatura de 190°C a 230°C para a hidrólise da polpa celulósica. A figura 68b apresenta um perfil geral das variações do rendimento de glicose para todas as concentrações e temperaturas estudadas de acordo com o modelo cinético proposto por Saeman.

Figura 67 - Dependência do rendimento de glicose como uma função do tempo de reação para a hidrólise da polpa celulósica em (a) HCl 0,05% em uma faixa de temperatura de 190°C a 230°C e (b) HCl 0,10% em uma faixa de temperatura de 190°C a 215°C

Figura 68 - Dependência do rendimento de glicose como uma função do tempo de reação para a hidrólise da polpa celulósica em (a) HCl 0,20% em uma faixa de temperatura de 190°C a 210°C e (b) HCl 0,05%, 0,10% e 0,20% em uma faixa de temperatura de 190°C a 230°C

A equação (12) proposta por Saeman (1945) indica que o rendimento máximo de glicose aumenta quando a razão k_2/k_1 diminui. A figura 68b mostra que tempos

de reação curtos e concentrações de ácido em torno de 0,20% favorecem o rendimento de glicose. Os resultados obtidos estão em concordância com os obtidos por Saeman e são inéditos na literatura, visto que até o presente momento HCl não havia sido utilizado em concentrações tão reduzidas (ELA) quanto as propostas neste trabalho.

4.1.2.5. Conclusões parciais

No estudo anterior onde H_2SO_4 foi utilizado como catalisador os objetivos foram à obtenção de condições de hidrólise que resultassem em uma eficiência máxima de conversão de celulose a glicose empregando o mínimo possível de catalisador ácido. Neste estudo de cinética de sacarificação da polpa celulósica em solução aquosa de HCl além dos objetivos anteriores buscou-se investigar o efeito do tipo de catalisador ácido na cinética de sacarificação.

Os resultados obtidos indicaram que o efeito do catalisador na reação de hidrólise é diferente para os dois tipos de ácido utilizados. Para HCl a ordem de reação determinada a partir das constantes observadas foi de 1,11, enquanto para H_2SO_4 foi de 1,27. Utilizando os dados apresentados nas tabelas 19, 22 e 25 para a hidrólise da polpa celulósica em solução aquosa de H_2SO_4 e nas tabelas 37, 40 e 43 para a hidrólise em solução aquosa de HCl é possível traçar uma comparação do desempenho desses catalisadores na hidrólise através das razões entre as constantes de velocidade de ordem um observadas, $k_{1,\text{obs,HCl}}/k_{1,\text{obs,H}_2\text{SO}_4}$ e calculadas $k_{2,\text{calc,HCl}}/k_{2,\text{calc,H}_2\text{SO}_4}$. Essas razões para os pares concentrações de HCl e H_2SO_4 0,05% e 0,07%, 0,10% e 0,14% e 0,20% e 0,28% são 2,23, 2,02 e 1,98 e 1,13, 1,63 e 1,59, respectivamente. Portanto, quando HCl é utilizado como catalisador a

constante de velocidade para a hidrólise foi em média 2,08 vezes maior do que quando H_2SO_4 foi utilizado como catalisador, enquanto a constante de velocidade para a decomposição de glicose foi em média apenas 1,45 vezes maior. É possível concluir então que HCl é mais vantajoso do que H_2SO_4 para o processo de hidrólise com base na magnitude das constantes de velocidade de reação de ordem um.

4.1.2.6. Caracterização das polpas celulósicas residuais do processo de hidrólise ácida em ácido clorídrico por cromatografia de permeação em gel (GPC)

As variações no grau de polimerização numérico médio (DP_n) e ponderal médio (DP_w) com o tempo de hidrólise da polpa celulósica em HCl 0,05% a 190, 200, 210, 220 e 230°C são apresentadas nas figuras 69a e b e na tabela 51.

Como pode ser visualizado através das figuras 69a e b os graus de polimerização numérico médio (DP_n) e ponderal médio (DP_w) caíram drasticamente com o tempo de reação. O mesmo comportamento foi observado para a hidrólise da polpa celulósica em H_2SO_4 0,07% (ver figuras 46a e b). Assim como também foi observado para a hidrólise em H_2SO_4 0,07%, o grau de polimerização ponderal médio tendeu a alcançar valores relativamente constantes, e a partir de então a queda no DP_w foi gradual e lenta. Como discutido anteriormente este comportamento é chamado de LODP e reflete o tamanho da região cristalina remanescente na polpa celulósica antes da hidrólise.

Figura 69 - Variação do grau de polimerização da polpa com o tempo de hidrólise em HCl 0,05% a 190, 200, 210, 220 e 230°C (a) grau de polimerização numérico médio (DP_n) e (b) grau de polimerização ponderal médio (DP_w)

Tabela 51 - Caracterização da polpa celulósica hidrolisada em HCl 0,05% a 190, 200, 210, 220 e 230°C por GPC

Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Celulose restante (%)	DP_n	DP_w	DP_w/DP_n
-	0	100	96	1356	14,2
190	10	86,2	91	401	4,4
	15	78,4	88	336	3,8
	25	70,6	85	317	3,7
	35	64,0	82	284	3,5
	35	64,0	82	284	3,5
200	2,5	85,6	93	396	4,3
	5	77,7	90	348	3,9
	10	70,6	84	325	3,9
	20	55,4	73	262	3,6
210	2,5	77,3	76	289	3,8
	5	59,9	70	241	3,5
	10	43,6	53	232	4,4
	20	32,7	22	181	8,1
220	1	58,2	77	252	3,3
	2	52,1	71	219	3,1
	4	38,7	54	188	3,5
	7	25,2	21	167	7,9
230	0,5	43,4	74	181	2,5
	1,5	31,2	52	162	3,1
	2,5	16,9	14	148	10,6

De acordo com os dados apresentados na tabela 51 para celulose residual e grau de polimerização ponderal médio é possível observar que o LODP pode ter sido alcançado em valores de celulose residual de 17% com um DP_w de 148. Esses valores são próximos aos encontrados quando H_2SO_4 0,07% foi usado como catalisador da hidrólise, onde a faixa de valores de celulose residual foi de 16% a 25% e de DP_w foi de 108 a 132, o que reforça que o tamanho da região cristalina abrange comprimentos de cadeia no intervalo de 100 a 150 unidades, ou seja, aproximadamente de 50,1 a 77,3 nm.

A figura 70 mostra a variação da polidispersividade da polpa celulósica com o tempo de hidrólise em HCl 0,05%. Como pode ser visualizado através da figura 70 a polidispersividade aumentou com o tempo de hidrólise, e também quando a temperatura de reação foi aumentada. À medida que as condições de hidrólise tornaram-se mais drásticas a quebra das cadeias ocorreu de forma bem rápida.

Figura 70 - Variação da polidispersividade da polpa com o tempo de hidrólise em HCl 0,05% a 190, 200, 210, 220 e 230°C

De acordo com o que foi discutido anteriormente essa quebra rápida impede que ocorra o fenômeno de cristalização das cadeias de celulose. Não ocorrendo cristalização das cadeias de celulose a acessibilidade aumenta e a penetração dos reagentes de hidrólise é favorecida, proporcionando grandes perdas de massa como observado tanto para a hidrólise empregando como catalisador H_2SO_4 quanto HCl . A porção da polpa resistente a hidrólise, cerca de 15% da massa inicial, corresponde aproximadamente a fração de celulose cristalina resistente a hidrólise presente nesta polpa.

As figuras 71a e b mostram as variações nos graus de polimerização numérico médio e ponderal médio para a hidrólise da polpa celulósica em H_2SO_4 0,07% e HCl 0,05%.

Figura 71 - Variação do grau de polimerização da polpa com o tempo de hidrólise em H_2SO_4 0,07% e HCl 0,05% em várias temperaturas (a) grau de polimerização numérico médio (DP_n) e (b) grau de polimerização ponderal médio (DP_w)

Como pode ser visualizado através das figuras 71a e b a redução nos graus de polimerização numérico médio e ponderal médio foi grande quando ambos os

catalisadores H_2SO_4 0,07% e HCl 0,05% foram utilizados na hidrólise da polpa celulósica. Contudo, os dois catalisadores ácidos levaram a comportamentos diferentes com relação à redução em ambos os graus de polimerização. É possível observar que essa redução foi mais drástica quando o catalisador empregado foi o ácido sulfúrico para o intervalo de temperatura de 190°C a 230°C.

4.1.2.7. Caracterização das polpas celulósicas residuais do processo de hidrólise ácida em ácido clorídrico por difração de raios-X

As mudanças no índice de cristalinidade, I_c , com o transcorrer da hidrólise da polpa celulósica em HCl 0,05% a 190, 200, 210, 220 e 230°C são apresentadas figuras 72a e b e na tabela 52. Os padrões de difração observados quando o catalisador empregado foi o HCl também são de celulose I como pode ser observado através dos difratogramas mostrados na figura 104 (anexo I) para a hidrólise da polpa em HCl 0,05% a 210°C e 230°C.

Pela análise da figura 72a é possível observar a variação no índice de cristalinidade da polpa celulósica durante a hidrólise. O valor do I_c aumentou nos primeiros estágios da hidrólise, alcançando valores iguais ou superiores a 80%. Esse aumento no índice de cristalinidade foi acompanhando de perdas de massa em torno de 14% a 57%, as quais dependeram das temperaturas aplicadas ao meio reacional como pode ser visualizado através da figura 72b e da tabela 52. Este aumento inicial no índice de cristalinidade acompanhando de perda de massa deve-se a hidrólise da fração de celulose amorfa, porção facilmente hidrolisável, e de mais fácil acesso, o que enriqueceu o material em fração cristalina, justificando, portanto, o aumento no I_c .

Figura 72 - Relação entre o índice de cristalinidade (I_c) e o tempo de hidrólise (a) e a quantidade de celulose residual (b) para a hidrólise da polpa celulósica em HCl 0,05% a 190, 200, 210, 220 e 230°C

Após o estágio inicial da hidrólise o índice de cristalinidade permaneceu relativamente constante para as temperaturas de 190°C e 200°C e sofreu uma queda para as demais temperaturas. Como as condições de hidrólise aplicadas foram drásticas em relação às temperaturas de reação espera-se, portanto, que após o estágio inicial que envolve a hidrólise da fração amorfa com conseqüentemente aumento no índice de cristalinidade, que as frações de ordem intermediária e cristalina sofram ruptura sem a ocorrência do fenômeno de cristalização proposto por Battista (1950). Não ocorrendo à cristalização a acessibilidade das cadeias aumenta, permitindo então que os reagentes de hidrólise acessem as porções de difícil acesso, o que pode alterar parte da fração mais cristalina proporcionando uma diminuição no índice de cristalinidade do sistema. Através dos gráficos apresentados nas figura 73a e b é possível observar que o aumento no índice de cristalinidade nos estágios iniciais da hidrólise foi acompanhado de uma redução nos graus de polimerização numérico médio e

ponderal médio (DP_n e DP_w), sendo que essa redução foi mais pronunciada para o DP_w . Depois de atingido certo valor de DP_n e DP_w é possível observar que houve uma redução no índice de cristalinidade, redução essa que foi acompanhada de decréscimo nos graus de polimerização, e fundamentalmente deve estar associada à ruptura das cadeias da fração cristalina ou a formação de pontas com aumento da polidispersividade.

Tabela 52 - Índice de cristalinidade (I_c) calculado para a hidrólise da polpa celulósica em HCl 0,05% a 190, 200, 210, 220 e 230°C

Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Celulose residual (%)	Índice de cristalinidade (%)	DP_n	DP_w
-	0	100,0	62,0	96	1356
190	10	86,2	81,8	91	401
	15	78,4	81,0	88	336
	20	73,5	84,4	-	-
	25	70,6	82,0	85	317
	30	68,0	81,4	-	-
	35	64,0	81,1	82	284
200	2,5	85,6	79,3	93	396
	5	77,7	81,5	90	348
	7,5	73,1	81,2	-	-
	10	70,6	80,6	84	325
	15	62,8	80,5	-	-
	20	55,4	78,2	73	262
210	2,5	77,3	81,2	76	289
	5	59,9	78,8	70	241
	7,5	50,8	66,1	-	-
	10	45,2	77,5	53	232
	12,5	39,1	73,1	-	-
	15	37,3	75,6	-	-
	20	32,7	71,7	22	181
220	1	58,2	82,2	77	252
	2	52,1	74,7	71	219
	3	43,2	77,0	-	-
	4	38,7	79,1	54	188
	5	31,9	79,1	-	-
	7	25,2	77,9	21	167
230	0,5	43,4	67,4	74	181
	1,5	31,2	79,8	52	162
	2,5	16,9	78,4	14	148
	3,5	14,0	74,8	-	-

Figura 73 - Relação entre o índice de cristalinidade (I_c) e os graus de polimerização (a) numérico médio e (b) ponderal médio para a hidrólise ácida da polpa celulósica em HCl 0,05%

4.1.2.8. Caracterização das polpas celulósicas residuais do processo de hidrólise ácida em ácido clorídrico por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das fibras da polpa celulósica hidrolisadas em HCl 0,05% a 190, 200, 210 e 230°C em diferentes intervalos de tempo foi estudada por microscopia eletrônica de varredura. A figura 74 mostra micrografias de amostras da polpa celulósica hidrolisadas em HCl 0,05% a 190°C por (a) 0 minutos (material de partida), (b) 15 minutos, (c) 25 minutos e (d) 35 minutos. Na figura 74a é possível observar a morfologia da polpa celulósica utilizada nas hidrólises. Esta polpa tem fibras com comprimentos de 250-350 μm e diâmetros de 10-20 μm . Antes da hidrólise as fibras exibiam uma superfície livre de deformações, sem níveis e cavidades, e com alta razão de aspecto. Após a hidrólise em HCl a 190°C por 15 minutos, figura 74b, a superfície da fibra apresenta pequenas cavidades,

descamação e fragmentos hidrolisados. As dimensões desse elemento são 85 μm de comprimento e 13 μm de diâmetro. Nessas circunstâncias cerca de 22% da polpa celulósica foi hidrolisada, o I_c aumentou de 62% para 81% e o DP_w caiu de 1356 para 336, indicando que a fração hemicelulósica foi removida e parte da fração amorfa da celulose também foi hidrolisada.

Figura 74 - Imagens de MEV de amostras de polpa celulósica hidrolisadas em HCl 0,05% a 190°C por (a) 0 min. (b) 15 min. (c) 25 min. e (d) 35 min.

Para 25 minutos de hidrólise, figura 74c, quase 30% da polpa celulósica foi hidrolisada, o I_c subiu de 81% para 82% e o DP_w caiu de 336 para 317. Nesta imagem a fibra encontra-se preservada, e é possível visualizar também a presença de várias pontuações. Ao final da hidrólise, figura 74d, 35 minutos de reação, a superfície da fibra apresenta alguns pontos de descamação e desagregação, além de cavidades e fragmentos de microfibrilas de celulose ao longo da superfície.

Nessas condições, 36% da polpa celulósica foi hidrolisada, o DP_w caiu de 317 para 284 e o I_c de 82% para 81,1%.

A figura 75 mostra micrografias de amostras da polpa celulósica hidrolisadas em HCl 0,05% a 200°C por (a) 0 minutos (material de partida), (b) 5 minutos, (c) 10 minutos e (d) 20 minutos. Na figura 75b é possível visualizar a morfologia de uma fibra da polpa celulósica hidrolisada por 5 minutos. Essa fibra tem um comprimento de 140 μm e diâmetro de 30 μm , sendo possível afirmar que a estrutura encontra-se apenas ligeiramente atacada nos 5 primeiros minutos da hidrólise. O I_c aumentou de 62% para 81,5% e o DP_w caiu de 1356 para 348, sendo que aproximadamente 22% da polpa celulósica foi hidrolisada.

Figura 75 - Imagens de MEV de amostras de polpa celulósica hidrolisadas em HCl 0,05% a 200°C por (a) 0 min. (b) 5 min. (c) 10 min. e (d) 20 min.

Após 10 minutos de hidrólise, figura 75c, observou-se a exposição de elementos de menor dimensão (macrofibrilas) e visível desagregação da organização da parede celular. Nessa situação o I_c diminuiu cerca de 1 ponto percentual e o DP_w 23 unidades, com cerca de 29% da massa hidrolisada. Por fim, a figura 75d mostra um fragmento de fibra após a hidrólise por 20 minutos. Esse elemento exhibe várias fissuras, cavidades e níveis de descamação ao longo da superfície. Aproximadamente 45% da polpa celulósica foi hidrolisada e o I_c caiu de 80,6% para 78,2% e o DP_w de 325 para 262. A queda no I_c juntamente com a desestruturação do elemento fibrilar demonstra que a estrutura cristalina começou a ser mais intensamente desestruturada.

A figura 76 mostra micrografias de amostras da polpa celulósica hidrolisadas em HCl 0,05% a 210°C por (a) 0 minutos (material de partida), (b) 7,5 minutos, (c) 12,5 minutos e (d) 20 minutos. A figura 76b mostra fragmentos de fibras hidrolisadas por 7,5 minutos. Nessas circunstâncias aproximadamente 49% da polpa foi hidrolisada e o I_c caiu de 81,2% (2 min.) para 66,1%. Essa diminuição no I_c demonstra que a estrutura cristalina sofreu alteração devido ao ataque do ácido. As consequências morfológicas foram redução drástica da organização da parede celular, com presença de vários níveis de descamação e cavidades ao longo da superfície além de vários pontos de desagregação. Após 12,5 minutos de hidrólise, figura 76c, o I_c passou de 66,1% para 73,1%, indicando que a fração amorfa pode ter sido totalmente removida e a perda de massa foi de aproximadamente 61%. Diferentemente das outras temperaturas, 190°C e 200°C, a temperatura de 210°C mostrou-se menos seletiva promovendo ataque tanto a fração amorfa quanto parte da cristalina. Por fim, aos 20 minutos de hidrólise, figura 76d, é possível observar a presença de fragmentos com baixa razão de aspecto. Nessa situação,

aproximadamente 67% da massa foi hidrolisada, o I_c caiu de 73,% para 71,7% e o DP_w de 1356 para 181. A estrutura da fibra ainda apresenta vários níveis de descamação, material desagregado, cavidades e rachaduras.

Figura 76 - Imagens de MEV de amostras de polpa celulósica hidrolisadas em HCl 0,05% a 210°C por (a) 0 min. (b) 7,5 min. (c) 12,5 min. e (d) 20 min.

A figura 77 mostra micrografias de amostras da polpa celulósica hidrolisadas em HCl 0,05% a 220°C por (a) 0 minutos (material de partida), (b) 0,5 minutos, (c) 1,5 minutos e (d) 2,5 minutos. A figura 77b apresenta uma fibra hidrolisada por 0,5 minutos. Para esse tempo curtíssimo de hidrólise aproximadamente 57% da polpa foi hidrolisada, o I_c passou de 62% para 67,4% e o DP_w foi drasticamente reduzido de 1356 para 181. Também é possível observar vários níveis de descamação, cavidades e fragmentação ao longo da superfície como resultado das condições de hidrólise drásticas aplicadas. A figura 77c mostra uma fibra hidrolisada por 1,5

minutos com aproximadamente 69% da massa hidrolisada. Nessa circunstância, o I_c aumentou de 67,4% para 79,8% e o DP_w de 181 para 162.

Figura 77 - Imagens de MEV de amostras de polpa celulósica hidrolisadas em HCl 0,05% a 230°C por (a) 0 min. (b) 0,5 min. (c) 1,5 min. e (d) 2,5 min.

Por fim, é possível observar através da figura 77d um elemento fibrilar após 2,5 minutos de hidrólise, com cerca de 87% da massa hidrolisada e redução no I_c de 1,4 pontos percentuais e no DP_w de 162 para 148. Portanto, ao final da hidrólise a fragmentação é bastante intensa e vários pedaços já estão desagregados ou fracamente ligados.

A figura 78 mostra uma micrografia de (a) celulose microcristalina (avicel PH-101) e três micrografias de amostras da polpa celulósica hidrolisadas em HCl 0,05% a (b) 200°C e 240 minutos, 210°C e (c) 20 minutos e (d) 230°C e 2,5 minutos.

Figura 78 - Imagens de MEV de (a) avicel e de polpas celulósicas hidrolisadas em HCl 0,05% (b) 200°C, 20 min. (c) 210°C, 20 min. e (d) 230°C, 2,5 min.

As fibras da celulose microcristalina (avicel PH-101) apresentam comprimento médio entre 120-180 μm (valores calculados com base nas figuras 105a e b, anexo I) e diâmetro médio entre 20-30 μm . As figuras 78b, c e d mostram amostras de polpa celulósica hidrolisadas a 200, 210 e 230°C após 20, 20 e 2,5 minutos de hidrólise, respectivamente. Esses elementos apresentam comprimento de aproximadamente de 168, 114 e 191 μm . O índice de cristalinidade determinado para a avicel foi de 83,1% e para as amostras mencionadas acima foi de 78,2%, 71,7% e 78,4%, respectivamente. Esses resultados indicam que a hidrólise da polpa celulósica em HCl 0,05% também produziu uma celulose com características de celulose microcristalina assim como em H_2SO_4 0,07%. Portanto, é possível concluir que o processo de hidrólise em ácido extremamente diluído (ELA) tanto em HCl

0,05% quanto em H_2SO_4 0,07% poderia ser usado como método de preparação de celulose microcristalina.

4.1.2.9. Conclusões parciais

Quando a variação nos graus de polimerização numérico médio e ponderal médio foi avaliada como função do tempo e da quantidade de celulose residual foi possível observar uma queda drástica no DP_n e no DP_w nos estágios iniciais da hidrólise para ambos os catalisadores H_2SO_4 0,07% e HCl 0,05%. Essa redução nos graus de polimerização foi acompanhada de um aumento no índice de cristalinidade devido à remoção da celulose amorfa, enriquecendo o material em fração cristalina. Após uma extensão de hidrólise de cerca de 75% foi possível observar o DP_w variando entre 132 (215°C; 30 min.) e 125 (230°C, 6 min.) para o catalisador H_2SO_4 na concentração 0,07% e entre 167 (220°C, 7 min.) e 148 (230°C, 2,5 min.) para o catalisador HCl na concentração de 0,05%. Considerando a mesma extensão de hidrólise e graus de polimerização citados acima os índices de cristalinidade ficaram compreendidos em uma faixa de 72% a 78% para H_2SO_4 0,07% e de 77% a 78% para HCl 0,05%. De acordo com os resultados obtidos por Tang et al. (1996) para a hidrólise de polpa de bagaço em HCl 2,5 mol/L a 105°C por 15 minutos com material de partida tendo I_c de 65% e DP_v de 764, e a celulose microcristalina (MCC) preparada a partir desse material tendo I_c de 72% e DP_v de 117 é possível considerar que esses resíduos de hidrólise obtidos tanto em H_2SO_4 0,07% quanto em HCl 0,05% apresentam características de celulose microcristalina, visto a semelhança entre os graus de polimerização, índice de cristalinidade e de morfologia de acordo com as imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentadas.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram como a morfologia da fibra vegetal foi alterada com o decorrer da hidrólise. Foi possível observar a formação de fissuras, cavidades de várias formas e níveis de descamação ao longo da superfície da fibra.

4.2. Cinética de decomposição de glicose aplicada à hidrólise ácida da polpa celulósica de fibra de bagaço de cana-de-açúcar

4.2.1. Ácido sulfúrico como catalisador

Nas seções anteriores (4.1.1.2 e 4.1.2.1) as constantes de velocidade de reação de decomposição de glicose foram obtidas a partir de regressões não lineares dos dados de concentração de glicose determinados por CLAE para os experimentos de hidrólise ácida da polpa celulósica em soluções aquosas de H_2SO_4 e HCl empregando o modelo cinético de Saeman (1945) (ver equação (12)).

Nesta seção as constantes de velocidade de reação para decomposição de glicose foram obtidas a partir de experimentos partindo de glicose como reagente. As constantes de velocidade de decomposição de glicose obtidas a partir do modelo cinético de Saeman serão denominadas calculadas e as constantes de velocidade obtidas através de regressões lineares dos perfis de glicose residual serão denominadas observadas. Durante toda esta seção os valores das constantes de velocidade denominadas observadas e calculadas serão comparados com objetivo de verificar a aplicação do modelo cinético de Saeman para prever os valores das constantes de degradação de glicose.

Para tal um estudo cinético foi realizado com o objetivo determinar os perfis de decomposição de glicose a 200, 210 e 220°C empregando como catalisador o ácido sulfúrico nas concentrações 0,07%, 0,14% e 0,28%. A figura 79 apresenta um gráfico que relaciona a porcentagem de glicose restante como função do tempo de reação. A tabela 53 mostra as constantes de velocidade de reação de ordem um observadas e calculadas, $k_{2,obs}$ e $k_{2,calc}$, para a decomposição de glicose.

Figura 79 - Perfis e linhas de tendência para a decomposição de glicose em H_2SO_4 0,07%, 0,14% e 0,28% a 200, 210 e 220°C

A tabela 54 mostra os tempos de meia vida e as razões k_2/k_1 observadas e calculadas para as temperaturas e concentrações estudadas. Vale ressaltar que os valores de $k_{2,calc}/k_{1,calc}$ já foram apresentados anteriormente, sendo que os valores de $k_{2,obs}/k_{1,obs}$ serão introduzidos a partir desta seção.

Tabela 53 - Decomposição de glicose observada e predita pelo modelo de Saeman (1945) a 200, 210 e 220°C em H₂SO₄ 0,07%, 0,14% e 0,28%

H ₂ SO ₄ (%)	Temperatura (°C)	Constante de velocidade k_2 (min. ⁻¹)			
		Observada	R ²	Calculada ^a	R ²
0,07	200	0,0266 ± 0,0002	0,9998	0,0418 ± 0,0019	0,9925
	210	0,0526 ± 0,0005	0,9995	0,0717 ± 0,0010	0,9964
	220	0,1006 ± 0,0022	0,9976	0,1157 ± 0,0011	0,9965
0,14	200	0,0464 ± 0,0011	0,9979	0,0509 ± 0,0035	0,9913
	210	0,0864 ± 0,0016	0,9989	0,0927 ± 0,0011	0,9967
	220	0,1685 ± 0,0046	0,9971	0,1616 ± 0,0044	0,9896
0,28	200	0,0882 ± 0,0047	0,9917	0,0757 ± 0,0066	0,9829
	210	0,1551 ± 0,0193	0,9551	0,1330 ± 0,0063	0,9144
	220	0,3042 ± 0,0175	0,9934	0,2390 ± 0,0053	0,9940

^a As constantes de velocidade de reação de ordem um para a decomposição de glicose foram calculadas empregando o modelo de Saeman (1945).

Tabela 54 - Tempos de meia vida e razão k_2/k_1 para a decomposição de glicose observada e predita pelo modelo de Saeman (1945) a 200, 210 e 220°C em H₂SO₄ 0,07%, 0,14% e 0,28%

H ₂ SO ₄ (%)	Temperatura (°C)	Tempo de meia vida $t_{1/2}$ (min.)		Razão k_2/k_1	
		Observado	Calculado	Observada	Calculada
0,07	200	26,0 ± 0,2	16,6 ± 0,8	2,720 ± 0,056	2,207 ± 0,123
	210	13,2 ± 0,1	9,7 ± 0,1	1,885 ± 0,124	1,812 ± 0,040
	220	6,9 ± 0,2	6,0 ± 0,1	1,266 ± 0,059	1,164 ± 0,017
0,14	200	14,9 ± 0,3	13,6 ± 0,9	1,758 ± 0,053	1,489 ± 0,113
	210	8,0 ± 0,1	7,5 ± 0,1	1,310 ± 0,044	0,971 ± 0,016
	220	4,1 ± 0,1	4,3 ± 0,1	0,972 ± 0,052	0,752 ± 0,030
0,28	200	7,9 ± 0,4	9,2 ± 0,8	1,468 ± 0,094	0,937 ± 0,094
	210	4,5 ± 0,6	5,2 ± 0,3	1,056 ± 0,142	0,645 ± 0,045
	220	2,0 ± 0,2	2,9 ± 0,1	0,759 ± 0,074	0,533 ± 0,014

De acordo com os dados apresentados na tabela 52 é possível observar que as constantes de velocidade de ordem um observadas, $k_{2,obs}$, para a degradação da glicose aumentaram cerca de 190% com um aumento de 10°C na temperatura de reação, enquanto as constantes de velocidade observadas, $k_{1,obs}$, para a hidrólise da polpa celulósica aumentaram 267%. Os dados apresentados na tabela 53 mostraram que os tempos de meia vida para a degradação da glicose foram muito curtos quando H₂SO₄ 0,14% e 0,28% foram utilizados em temperaturas iguais ou maiores do que 210°C, o que indica que um processo de hidrólise rápida de celulose

é necessário para recuperar o máximo possível de glicose. Essas observações são a chave para o desenvolvimento de um processo industrialmente aplicável. Como exemplo, tem-se o processo proposto pela Dedini Indústrias de Base S/A denominado DHR, Dedini Hidrólise Rápida, onde o rendimento global médio e máximo foi de 59,2% e 72% e o pico no regime estável alcançado foi de 88% em condições de ácido diluído e altas temperaturas em um reator de alimentação contínua (SOARES, 2008).

A partir dos dados apresentados na tabela 53 é possível comparar as constantes de velocidade de decomposição de glicose obtidas a partir dos dados de glicose residual, $k_{2,obs}$, com as constantes calculadas a partir do modelo de Saeman, $k_{2,calc}$. Para H_2SO_4 0,07% e o intervalo de temperatura de 200 a 220°C a diferença entre as constantes de velocidade observadas e calculadas foram de 36,4%, 26,6% e 13,1%, sendo que as constantes calculadas foram sempre maiores do que as observadas. Para H_2SO_4 0,14% as diferenças entre $k_{2,obs}$ e $k_{2,calc}$ foram 8,8%, 6,8% e 4,1%, sendo que para as temperaturas de 200 e 210°C as constantes calculadas foram maiores do que as observadas, e somente para a temperatura de 220°C a constante observada foi ligeiramente maior do que a observada. E por último para H_2SO_4 0,28% as diferenças entre $k_{2,obs}$ e $k_{2,calc}$ foram 14,2%, 14,3% e 21,4%, sendo que para a maior concentração de ácido sulfúrico as constantes observadas foram maiores do que as calculadas. Portanto, a partir destes dados é possível concluir que o modelo de Saeman superestimou as constantes de velocidade de degradação de glicose para a menor concentração de ácido sulfúrico (0,07%), enquanto subestimou as constantes de velocidade para a maior concentração de ácido sulfúrico (0,28%). Para a concentração de ácido sulfúrico intermediária o modelo de

Saeman foi capaz de prever os valores das constantes observadas com porcentagens residuais variando entre 4,1% a 8,8%.

Quando as razões k_2/k_1 observadas e calculadas são comparadas é possível visualizar que as maiores diferenças foram obtidas para a maior concentração de ácido sulfúrico (0,28%) e intervalo de temperatura de 200 a 220°C, 36,2%, 38,9% e 29,8%, enquanto as menores diferenças foram obtidas para a menor concentração de ácido sulfúrico (0,07%), 18,9%, 3,9% e 8,1%.

4.2.2. Energia de ativação e parâmetros extra-termodinâmicos

As constantes de velocidade de reação de ordem um observadas, $k_{2,obs}$, e calculadas através do modelo de Saeman, $k_{2,calc}$, foram utilizadas para obter a energia de ativação e os parâmetros extra-termodinâmicos para a decomposição de glicose. As figuras 80a e b mostram gráficos de Arrhenius do $\ln k_{2,obs}$ e $\ln k_{2,calc}$ como uma função do recíproco da temperatura.

As energias de ativação médias observadas e calculadas para a decomposição de glicose em ácido sulfúrico foram 124,5 kJ/mol (29,8 kcal/mol) e 105,8 kJ/mol (25,3 kcal/mol) e os fatores pré-exponenciais médios observados e calculados foram $2,96 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$ e $4,85 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$. Os valores da energia de ativação e do fator pré-exponencial observados estão em conformidade com os valores citados pela literatura para a decomposição de glicose em ácido sulfúrico diluído como pode ser visto na tabela 16 (ver seção 2.8).

Figura 80 - Relação da constante de velocidade de ordem um, k_2 , com a temperatura na decomposição de glicose em H₂SO₄ 0,07%, 0,14% e 0,28% (a) a partir das constantes observadas e (b) a partir das constantes previstas através modelo de Saeman

As tabelas 55 e 56 apresentam os parâmetros cinéticos de Arrhenius para a decomposição de glicose observada e prevista através modelo de Saeman.

Tabela 55 - Energia de ativação e fator pré-exponencial a partir das constantes de velocidade observadas para a decomposição de glicose em H₂SO₄ 0,07%, 0,14% e 0,28% a 200, 210 e 220°C

H ₂ SO ₄ (%)	Parâmetros de Arrhenius a partir de $k_{2,obs}$		
	$E_{a,2}$ (kJ/mol)	A_2 (min. ⁻¹)	R^2
0,07	129,2 ± 0,4	4,90 x 10 ¹² ± 1,48 x 10 ¹⁰	0,9999
0,14	124,3 ± 5,2	2,44 x 10 ¹² ± 1,10 x 10 ¹¹	0,9965
0,28	120,0 ± 3,9	1,55 x 10 ¹² ± 5,40 x 10 ¹⁰	0,9979
Média	124,5 ± 2,7	2,96 x 10 ¹² ± 1,00 x 10 ¹²	-

Tabela 56 - Energia de ativação e fator pré-exponencial a partir das constantes de velocidade calculadas através pelo modelo de Saeman para a decomposição de glicose em H₂SO₄ 0,07%, 0,14% e 0,28% a 200, 210 e 220°C

H ₂ SO ₄ (%)	Parâmetros de Arrhenius a partir de $k_{2,calc}$		
	$E_{a,2}$ (kJ/mol)	A_2 (min. ⁻¹)	R^2
0,07	102,4 ± 2,0	8,32 x 10 ⁹ ± 1,80 x 10 ⁸	0,9973
0,14	104,5 ± 4,3	1,87 x 10 ¹⁰ ± 8,38 x 10 ⁸	0,9950
0,28	110,4 ± 1,7	1,18 x 10 ¹¹ ± 1,93 x 10 ⁹	0,9993
Média	105,8 ± 2,4	4,85 x 10 ¹⁰ ± 3,51 x 10 ¹⁰	-

O valor da energia de ativação calculado através das constantes de velocidade de reação obtidas pelo modelo cinético de Saeman (ver equação (12)) diferiu em 18,7 kJ/mol (4,5 kcal/mol), 15,1%, do valor calculado através das constantes de velocidade de reação obtidas através de regressões lineares dos dados de glicose restante no meio reacional em porcentagem (ver equação (7)). Essa diferença pode ser atribuída ao fato que as constantes de velocidade de reação denominadas observadas foram obtidas através de experimentos de degradação de glicose em meio ácido, enquanto as constantes de velocidade de reação denominadas calculadas foram obtidas através de ajustes não lineares dos dados de concentração de glicose provindos dos experimentos de hidrólise ácida da polpa celulósica.

O efeito da temperatura na velocidade de reação de decomposição de glicose é dado pelas equações de Arrhenius (89) e (90) como mostrado a seguir.

$$k_{2,obs} = 2,96 \times 10^{12} e^{\left(-\frac{124520}{RT}\right)} \quad (89)$$

$$k_{2,calc} = 4,85 \times 10^{10} e^{\left(-\frac{105797}{RT}\right)} \quad (90)$$

As figuras 81a e b mostram gráficos de Eyring do $\ln k_2/T$ como uma função do recíproco da temperatura de reação. As tabelas 57 e 58 apresentam os parâmetros extra-termodinâmicos observados e os calculados através do modelo cinético de Saeman.

Figura 81 - Relação da constante de velocidade de ordem um com a temperatura para a decomposição de glicose em H₂SO₄ 0,07%, 0,14% e 0,28% (a) a partir das constantes observadas e (b) a partir das constantes previstas pelo modelo de Saeman

Tabela 57 - Parâmetros extra-termodinâmicos determinados a partir das constantes observadas para a decomposição de glicose em H₂SO₄ 0,07%, 0,14% e 0,28% a 200, 210 e 220°C

H ₂ SO ₄ (%)	$\Delta H_{2,obs}^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S_{2,obs}^\ddagger$ (J/K·mol)	$\Delta G_{2,obs}^\ddagger$ (kJ/mol) ^a	R ²
0,07	125,2 ± 0,4	-14,3 ± 0,0	132,1 ± 0,5	0,9999
0,14	120,3 ± 5,1	-20,1 ± 0,5	130,0 ± 6,4	0,9964
0,28	116,0 ± 3,9	-23,9 ± 0,4	127,5 ± 4,8	0,9977
Média	120,5 ± 2,7	-19,4 ± 2,8	129,9 ± 1,3	-

^a $\Delta G^\ddagger$ calculado considerando o intervalo de temperatura médio de 210°C (483 K)

Tabela 58 - Parâmetros extra-termodinâmicos determinados a partir das constantes calculadas para a decomposição de glicose em H₂SO₄ 0,07%, 0,14% e 0,28% a 200, 210 e 220°C

H ₂ SO ₄ (%)	$\Delta H_{2,calc}^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S_{2,calc}^\ddagger$ (J/K·mol)	$\Delta G_{2,calc}^\ddagger$ (kJ/mol) ^a	R ²
0,07	98,4 ± 2,0	-67,3 ± 0,3	130,9 ± 2,7	0,9971
0,14	100,5 ± 4,2	-60,6 ± 0,5	129,8 ± 5,6	0,9947
0,28	106,4 ± 1,7	-45,2 ± 0,2	128,3 ± 2,1	0,9993
Média	101,8 ± 2,4	-57,7 ± 6,6	129,7 ± 0,8	-

^a $\Delta G^\ddagger$ calculado considerando o intervalo de temperatura médio de 210°C (483 K)

De acordo com os dados apresentados nas tabelas 57 e 58 é possível observar que os valores de entropia de ativação observado ($\Delta S_{obs}^\ddagger$) e calculado ($\Delta S_{calc}^\ddagger$) médios diferiram bastante, -19,4 J/K·mol (-4,6 cal/K·mol) e -57,7 J/K·mol

(-13,8 cal/K·mol), respectivamente. Como mencionado anteriormente as constantes de velocidade utilizadas para obter os valores de entalpia, entropia e energia livre de ativação foram obtidas por métodos distintos. A principal diferença entre os métodos está no fato que as constantes observadas são obtidas a partir da degradação de uma solução de glicose de grau de pureza analítico, enquanto que as constantes calculadas são obtidas a partir dos dados de concentração de glicose para os experimentos de hidrólise ácida da polpa celulósica, ou seja, a glicose é produzida ao longo da reação.

De acordo com Pilath et al. (2010) as reações de decomposição de β -D-glicose podem proceder seguindo vários caminhos dependendo da temperatura, concentração de glicose e concentração de ácido no meio reacional. Portanto, o consumo ou desaparecimento de glicose é resultado da formação de dissacarídeos, açúcares anidros, hidroximetil-2-furfuraldeído (HMF), ácido levulínico e ácido fórmico, sendo esses dois últimos gerados a partir da decomposição do HMF, além de subprodutos insolúveis em meio ácido.

A partir das constantes de velocidade de reação (Pilath et al. (2010)) foram construídos gráficos de Eyring para a decomposição de glicose, 1,6-anidroglicose, trealose e celobiose em ácido sulfúrico 1,2% obtendo-se dessa forma os parâmetros extra-termodinâmicos para cada uma dessas reações como mostrado na tabela 59. De acordo com os dados apresentados na tabela 59 é possível observar que a entropia de ativação para a reação de decomposição de glicose foi ligeiramente positiva, +4,5 J/K·mol (+1,1 cal/K·mol), enquanto o valor encontrado neste trabalho foi negativo, -19,4 J/K·mol (-4,6 cal/K·mol). Primeiramente, essa diferença poderia ser justificada com base em algumas considerações feitas por Pilath e colaboradores para a decomposição de glicose quando essa se encontra em baixas

ou altas concentrações. Em altas concentrações de glicose a formação de dissacarídeos é favorecida, enquanto em baixas concentrações a formação de anidroaçúcares é a reação favorecida. Segundo Pilath et al. (2010) a formação dos dissacarídeos como a trealose ocorre por um mecanismo bimolecular com a participação de duas moléculas de glicose, enquanto a formação de 1,6-anidroglicose ocorre seguindo um mecanismo do tipo unimolecular.

Tabela 59 - Parâmetros extra-termodinâmicos para a decomposição de monossacarídeos e dissacarídeos em H₂SO₄

Composto	Temperatura média (°C)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/K·mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol) ^a	Referência
β -D-glicose	160	126,9	4,5	125,0	Pilath et al. (2010)
1,6-anidroglicose	115	121,2	48,3	102,5	
Trealose	125	156,7	121,0	108,5	
Celobiose	120	120,0	31,8	107,5	
β -D-glicose	205	96,3	-69,3	129,4	Baek et al. (2008)

^a $\Delta G^\ddagger$ calculado considerando o intervalo de temperatura médio

De acordo com Whalley apud Nelson (1960) valores de entropia de ativação menores do que zero sugerem um mecanismo do tipo A-2, bimolecular, e maiores do que zero sugerem que o mecanismo pode ser tanto do tipo A-1 quanto A-2 e a probabilidade dele ser A-1 aumenta com o aumento da $\Delta S^\ddagger$. Portanto, espera-se que a concentração de glicose no meio reacional seja um dos fatores determinantes do mecanismo de decomposição e que a entropia para a decomposição de glicose em altas concentrações tenha grandes contribuições por parte da formação dos dissacarídeos, sendo última essa negativa. De fato a entropia de ativação observada no estudo de decomposição de uma solução de glicose de 20 g/L realizado neste trabalho foi negativa, -19,4 J/K·mol (-4,6 cal/K·mol). Pilath et al. encontraram uma entropia de +4,5 J/K·mol (+1,1 cal/K·mol) para uma concentração de glicose de 10 g/L, a metade da concentração empregada neste trabalho. Porém, segundo Pilath et

al. (2010) em altas temperaturas ($> 160^{\circ}\text{C}$) o HMF começa a se decompor em ácido fórmico e ácido levulínico, deslocando o equilíbrio para a geração de mais HMF, e então os dissacarídeos são novamente convertidos em glicose, e essa a HMF via reações de desidratação.

Cabe ainda considerar que a maioria dos dados da literatura a cerca de reações decomposição de glicose em ácidos minerais são fruto de experimentos realizados em reatores inertes revestidos em teflon ou feitos em teflon ou mesmo ampolas de vidro que suportam pressões da ordem de até 10 MPa, o que proporciona um meio reacional inerte para o estudo da cinética desta reação. Contudo, faz-se necessário estudar a reação de decomposição de glicose em reatores de aço inox, uma vez que esse é um dos materiais utilizados para a construção de reatores em escala industrial.

Os primeiros estudos realizados para avaliar o efeito de metais foram realizados por Xiang et al. (2004) e Baek et al. (2008). Xiang e colaboradores conduziram alguns experimentos na presença de diferentes metais a fim de demonstrar como os metais usados na construção de reatores industriais poderiam afetar a degradação de glicose durante um processo real de hidrólise ácida diluída de biomassa. Na comparação de quatro diferentes metais, Xiang e colaboradores observaram que o cobre e a liga de aço Hastelloy C-276 tiveram pouquíssimo efeito sobre a decomposição de glicose, enquanto o aço inoxidável teve um efeito significativo. Mais notavelmente o ferro causou o maior impacto sobre a decomposição de glicose, proporcionando um rápido desaparecimento da mesma no meio reacional. Baek e colaboradores estudaram a reação de decomposição de glicose em H_2SO_4 0,5%, 1,0% e 2,0% e na ausência de ácido em uma faixa de temperatura de 190°C a 220°C em reatores de aço inox 316. De acordo com os

dados apresentados na tabela 59 podemos observar que a entropia de ativação para a decomposição de glicose realizada em reator de aço inox também foi negativa, $-69,3 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ ($-16,6 \text{ cal/K}\cdot\text{mol}$). Esse valor de entropia negativo assim como o obtido neste trabalho indica que existe uma diferença significativa no valor da entropia quando a reação é feita em reatores de aço inox em comparação aos reatores inertes. Isso se deve provavelmente a corrosão dos reatores de aço inox durante os experimentos de decomposição de glicose, o que ocasiona na liberação íons ferro. Contudo ainda que metais participem das reações de decomposição de glicose este pode não ser o único efeito.

4.2.3. Efeito da concentração de ácido sulfúrico

O efeito da concentração de ácido na velocidade de hidrólise foi estudado variando-se a concentração de ácido sulfúrico e mantendo-se a temperatura fixa. A velocidade de reação para cada temperatura foi estudada em três diferentes concentrações de ácido sulfúrico, 0,07%, 0,14% e 0,28%. Através destes estudos também foi possível determinar a ordem de reação com relação ao íon hidrônio.

Como visto anteriormente para a hidrólise da polpa celulósica, a relação do $\log k_1$ contra o pH da reação também mostrou ser linear, fato este que não esclarece por si só a natureza do mecanismo de reação, sendo necessário a avaliação da entropia de ativação para uma melhor análise desse.

Os gráficos que correlacionam os logaritmos das constantes de velocidade de reação com a função de acidez de Hammett quando a escala de pH não está operante ajudam a estabelecer critérios para identificação do mecanismo de reação, enquanto os gráficos que correlacionam os logaritmos das constantes de velocidade

observadas e calculadas com a concentração de ácido sulfúrico em porcentagem ou pH também são úteis tanto na identificação do mecanismo de reação quanto na determinação da ordem da reação com relação ao íon hidrônio.

As figuras 82a e b mostram gráficos que relacionam as constantes de velocidade de reação de ordem um observadas e calculadas pelo modelo de Saeman, $k_{2,obs}$ e $k_{2,calc}$, com a concentração de ácido sulfúrico em porcentagem e as figuras 83a e b mostram gráficos do $\log k_{2,obs}$ e $\log k_{2,calc}$ como uma função do pH da reação para a decomposição de glicose em H_2SO_4 .

Figura 82 - Relação do logaritmo da constante de velocidade de ordem um, $k_{2,obs}$ e $k_{2,calc}$, com o logaritmo da concentração de H_2SO_4 para a decomposição de glicose (a) a partir das constantes observadas (b) a partir das constantes calculadas a partir do modelo cinético de Saeman

Como pode ser visualizado através das figuras 82a e b as relações dos logaritmos das constantes de velocidade de ordem um observadas e calculadas, $k_{2,obs}$ e $k_{2,calc}$ contra o $\log C_{H_2SO_4}$ e o pH da reação também mostraram ser lineares. Sendo ambas as relações lineares e sabendo-se que a decomposição de glicose a

frutose, e posteriormente a HMF ocorre segundo o mecanismo proposto por Antal e Mok (1990), onde apenas a molécula de glicose (figura 84) está envolvida na reação de desidratação, o mecanismo de decomposição da glicose deveria ser do tipo A-1, e conseqüentemente a entropia de ativação também deveria ser positiva para ser consistente com o mecanismo proposto. Portanto, com base nos dados experimentais e nos dados publicados na literatura até o presente momento não está claro se existe influência da composição do reator no mecanismo de reação, visto que estudos de decomposição de glicose catalisados por metais contidos na composição do reator ainda não foram realizados de forma a elucidar o mecanismo. Desta forma qualquer afirmação sobre o mecanismo de reação nestas circunstâncias experimentais passa a ser de caráter não conclusivo.

Figura 83 - Relação do logaritmo da constante de velocidade de ordem um, $k_{2,obs}$ e $k_{2,calc}$, com o pH da reação para decomposição de glicose em H_2SO_4 (a) a partir das constantes observadas (b) a partir das constantes calculadas a partir do modelo cinético de Saeman

O efeito da concentração do catalisador ácido sulfúrico ou a ordem de reação com relação ao íon hidrônio foi obtido a partir das constantes de velocidade de reação observadas e calculadas. Para tal, gráficos do logaritmo das constantes de velocidade observadas, $k_{2,obs}$, e calculadas, $k_{2,calc}$ contra a concentração de ácido sulfúrico em porcentagem foram construídos (ver figuras 82a e b). Através de regressões lineares foram traçadas retas que melhor se ajustaram aos conjuntos de dados. As inclinações dessas retas forneceram a ordem de reação com relação ao íon hidrônio. A tabela 60 mostra os valores das inclinações de cada uma dessas retas geradas nos ajustes lineares dos dados como é mostrado nas figuras 82a e b.

Tabela 60 - Efeito da concentração de H_2SO_4 determinado a partir das constantes de velocidade observadas e calculadas para a decomposição de glicose a 200, 210 e 220°C

Temperatura (°C)	Ordem $n_{2,obs}$	R^2	Ordem $n_{2,calc}$	R^2
190	-	-	$0,45 \pm 0,03$	0,9904
200	$0,80 \pm 0,04$	0,9962	$0,40 \pm 0,08$	0,9258
210	$0,69 \pm 0,02$	0,9983	$0,39 \pm 0,04$	0,9750
220	$0,75 \pm 0,04$	0,9951	$0,52 \pm 0,02$	0,9981
Média	$0,75 \pm 0,03$	-	$0,44 \pm 0,03$	-

O efeito da concentração do catalisador ácido, ou seja, a ordem de reação com relação ao íon hidrônio (H^+) observada e calculada para a decomposição de glicose em solução aquosa de H_2SO_4 foi 0,75 e 0,44, respectivamente. O valor obtido através das constantes de reação de ordem um observadas (0,75) está em conformidade com os valores citados na literatura (ver tabela 16, seção 2.8), porém o valor da ordem de reação obtido através das constantes calculadas pelo modelo de Saeman está subestimado assim como o valor da energia de ativação.

Figura 84 - Mecanismo de formação do hidroximetil-2-furfuraldeído (8) a partir da D-frutose (1) proposto por Antal e Mok (1990)

Conhecendo-se o efeito do catalisador sobre a decomposição de glicose é possível reescrever as equações de Arrhenius considerando-se a influência do íon hidrônio na reação como mostrado a seguir pelas equações (91) e (92).

$$k_{2,obs} = 2,96 \times 10^{12} [H^+]^{0,75} e^{\left(\frac{-124520}{RT} \right)} \quad (91)$$

$$k_{2,calc} = 4,85 \times 10^{10} [H^+]^{0,44} e^{\left(\frac{-105797}{RT} \right)} \quad (92)$$

4.2.4. Aplicação dos resultados e conclusões parciais

O objetivo principal deste estudo cinético de decomposição de glicose em altas temperaturas empregando ácido sulfúrico como catalisador foi conhecer o perfil

de degradação desse açúcar nas diversas temperaturas e concentrações de ácido sulfúrico em reatores de aço inox do tipo 316L. Através desses perfis, as constantes de velocidade de ordem um para a decomposição de glicose, $k_{2,obs}$, foram determinadas e em conjunto com as constantes de velocidade de ordem um determinadas anteriormente para a hidrólise da polpa celulósica, $k_{1,obs}$, foi possível construir novas curvas de rendimentos de glicose observados como uma função do tempo de reação. Tais curvas foram comparadas com aquelas construídas a partir das constantes de velocidade de reação de ordem um calculadas, $k_{1,calc}$ e $k_{2,calc}$, obtidas através de regressões não lineares empregando o modelo cinético de Saeman (ver seção 4.1.1.10). As figuras 85a e b e a figura 86 mostram as curvas de rendimentos de glicose observados e calculados para as concentrações de H_2SO_4 0,07%, 0,14% e 0,28%.

Figura 85 - Curvas de rendimento de glicose obtidas a partir das constantes de velocidade de reação observadas e calculadas como uma função do tempo de reação a 200, 210 e 220°C em (a) H_2SO_4 0,07% e (b) H_2SO_4 0,14%

Figura 86 - Curvas de rendimentos de glicose obtidas a partir das constantes de velocidade de reação observadas e calculadas como uma função do tempo de reação a 200, 210, 220°C em H_2SO_4 0,28%

Comparando as curvas de rendimento de glicose obtidas a partir das constantes de velocidade de reação observadas (traço contínuo) com aquelas obtidas a partir das constantes de velocidade de reação calculadas (tracejado) foi possível concluir que o modelo de Saeman superestimou as constantes de reação de hidrólise da polpa celulósica, ou seja, $k_{1,calc} > k_{1,obs}$, enquanto os valores das constantes de velocidade de reação para a decomposição de glicose calculados oscilaram entre valores maiores do que os observados, $k_{2,calc} > k_{2,obs}$, e menores do que os observados, $k_{2,calc} < k_{2,obs}$.

Isso explica o deslocamento para a direita das curvas de rendimento de glicose construídas a partir das constantes observadas em relação às curvas construídas a partir das constantes calculadas. Foi possível observar também que as diferenças entre as curvas de rendimento de glicose construídas a partir das

constantes observadas e calculadas foram mais acentuadas quando a concentração de ácido aumentou.

O modelo proposto por Saeman (1945) considera a celulose como glicose potencial e, desta forma a condição reacional seria em fase homogênea. Além do mais esse modelo assume que a degradação hidrolítica ocorre em duas etapas sucessivas de reação de ordem um irreversíveis, onde a celulose é hidrolisada a glicose e a glicose é decomposta a hidroximetil-2-furfuraldeído. Isso ajuda a explicar o fato desse modelo superestimar a constante de velocidade de hidrólise, k_1 , já que a celulose não estaria prontamente disponível para ser hidrolisada, visto que existem regiões cristalinas, porções de difícil acesso deste material. Também vale ressaltar que as constantes de reação de ordem um, $k_{1,calc}$ e $k_{2,calc}$, calculadas através do modelo de Saeman foram obtidas a partir dos dados de concentração de glicose determinados por CLAE, enquanto as constantes, $k_{1,obs}$ e $k_{2,obs}$, foram obtidas a partir dos dados de perda de massa da polpa celulósica e dos dados de concentração de glicose residual após a reação de degradação. Portanto, além dos pontos discutidos acima, a justificativa para $k_{1,calc}$ ser maior do que $k_{1,obs}$ ainda deve levar em conta a hipótese de quebra das cadeias de celulose pelo mecanismo aleatório com conseqüente liberação de oligômeros solúveis contendo até 9 unidades de glicose. Como discutido anteriormente a reação de hidrólise destes oligômeros ocorreria em fase homogênea com constantes de velocidade de reação $k_{1,calc}$ ($k_{1,calc} = k'_1 + k''_1 + k^n_1$), maiores do que $k_{1,obs}$, visto que $k_{1,obs}$ leva em conta as reações em fase heterogênea e que contribuam com perda de massa.

4.2.5. Ácido clorídrico como catalisador

Um estudo cinético de decomposição de glicose empregando o ácido clorídrico foi realizado com o objetivo de comparar o efeito desse catalisador com o do ácido sulfúrico sobre a degradação de glicose. Os perfis de degradação de glicose em HCl 0,05%, 0,10% e 0,20% a 200, 210, e 220°C foram determinados. As figuras 87a e b mostram gráficos que relacionam a decomposição de glicose como uma função do tempo de reação.

Figura 87 - Perfis de decomposição de glicose em HCl 0,05%, 0,10% e 0,20% a 200, 210 e 220°C

As constantes de velocidade de reação de ordem um, $k_{2,obs}$ e $k_{2,calc}$, observadas e calculadas através do modelo de Saeman, os tempos de meia vida e as razões, k_2/k_1 , observadas e calculadas são apresentadas nas tabelas 61 e 62. Através dos dados apresentados na tabela 61 é possível concluir que as constantes de velocidade de ordem um observadas para a degradação de glicose, $k_{2,obs}$, aumentaram em média cerca de 210% quando a temperatura de reação foi

aumentada em 10°C e HCl foi usado como catalisador ácido contra cerca de 190% quando H₂SO₄ foi usado como catalisador. As constantes de velocidade de ordem um observadas para a hidrólise da polpa celulósica, $k_{1,obs}$, aumentaram 262%, considerando apenas as temperaturas de 200, 210 e 220°C quando HCl foi usado como catalisador contra 267% quando H₂SO₄ foi usado como catalisador. As menores razões observadas, $k_{2,obs}/k_{1,obs}$, para os catalisadores HCl e H₂SO₄ foram 0,690 e 0,759. Como o rendimento de glicose na hidrólise ácida de biomassa segundo Saeman (1945) é uma função da razão k_2/k_1 , esses dados confirmam que o catalisador HCl apresentou um melhor desempenho do que o H₂SO₄.

Tabela 61 - Decomposição de glicose observada e calculada através do modelo de Saeman (1945) a 200, 210 e 220°C em HCl 0,05%, 0,10% e 0,20%

HCl (%)	Temperatura (°C)	Constante de velocidade k_2 (min. ⁻¹)			
		Observada	R ²	Calculada ^a	R ²
0,05	200	0,0314 ± 0,0010	0,9945	0,0424 ± 0,0035	0,9959
	210	0,0639 ± 0,0005	0,9998	0,0692 ± 0,0022	0,9904
	220	0,1322 ± 0,0015	0,9993	-	-
0,10	200	0,0555 ± 0,0006	0,9995	0,0948 ± 0,0078	0,9680
	210	0,1059 ± 0,0025	0,9972	0,1622 ± 0,0029	0,9899
	220	0,2439 ± 0,0062	0,9968	-	-
0,20	200	0,1108 ± 0,0031	0,9977	0,1414 ± 0,0167	0,9756
	210	0,2217 ± 0,0113	0,9923	0,2789 ± 0,0073	0,9980
	220	0,5061 ± 0,0188	0,9972	-	-

^a Constantes de velocidade de reação de ordem um para a degradação de glicose calculadas pelo modelo de Saeman (1945)

Tabela 62 - Tempos de meia vida e razão k_2/k_1 para a degradação de glicose observada e calculada pelo modelo de Saeman (1945) a 200, 210 e 220°C em HCl 0,05%, 0,10% e 0,20%

HCl (%)	Temperatura (°C)	Tempo de meia vida $t_{1/2}$ (min.)		Razão k_2/k_1	
		Observado	Calculado	Observada	Calculada
0,05	200	22,0 ± 0,7	16,4 ± 1,3	1,329 ± 0,079	1,485 ± 0,130
	210	10,8 ± 0,1	10,0 ± 0,3	1,016 ± 0,011	0,938 ± 0,039
	220	5,2 ± 0,1	5,2 ± 0,2	0,923 ± 0,038	0,718 ± 0,027
0,10	200	12,5 ± 0,1	7,3 ± 0,6	1,013 ± 0,026	1,032 ± 0,390
	210	6,5 ± 0,2	4,3 ± 0,1	0,738 ± 0,044	0,779 ± 0,031
	220	2,8 ± 0,1	-	-	-
0,20	200	6,3 ± 0,2	4,9 ± 0,6	1,003 ± 0,029	0,853 ± 0,393
	210	3,1 ± 0,2	2,5 ± 0,1	0,690 ± 0,044	0,617 ± 0,030
	220	1,4 ± 0,1	-	-	-

A partir dos dados apresentados na tabela 61 é possível comparar as constantes de velocidade de decomposição de glicose observadas, $k_{2,obs}$, obtidas a partir dos dados de glicose residual com as constantes calculadas a partir do modelo de Saeman, $k_{2,calc}$. Para HCl 0,05% e as temperaturas de 200 e 210°C as diferenças entre as constantes de velocidade observadas e calculadas foram de 25,9% e 7,7%, sendo que as constantes calculadas foram sempre maiores do que as observadas. O mesmo comportamento foi observado quando H₂SO₄ 0,07% foi utilizado como catalisador. Para HCl 0,10% as diferenças entre $k_{2,obs}$ e $k_{2,calc}$ para as temperaturas de 200 e 210°C foram 41,5% e 34,7%. Novamente as constantes calculadas foram maiores do que as observadas. Para HCl 0,20% as diferenças entre $k_{2,obs}$ e $k_{2,calc}$ foram 21,6% e 20,5%. Para a maior concentração de HCl as constantes observadas também foram inferiores as calculadas. Este comportamento não foi observado para a maior concentração de H₂SO₄, na qual as constantes observadas foram maiores do que as calculadas. Portanto, a partir destes dados é possível concluir que o modelo de Saeman superestimou as constantes de velocidade de degradação de glicose quando o catalisador empregado foi o HCl. As diferenças percentuais entre as constantes observadas e calculadas também foram maiores quando o catalisador empregado foi o HCl do que o H₂SO₄.

Quando as razões k_2/k_1 observadas e calculadas são comparadas é possível visualizar que as diferenças percentuais entre essas razões foram 10,5%, 7,7% e 22,2% para HCl 0,05%, 1,8% e 5,3% para HCl 0,10% e 15% e 10,6% para HCl 0,20%. Quando estas diferenças percentuais são comparadas com as obtidas para o catalisador H₂SO₄ é possível concluir que as diferenças entre as razões observadas e calculadas foram em geral menores quando HCl foi empregado como catalisador.

4.2.6. Energia de ativação e parâmetros extra-termodinâmicos

A energia de ativação e os parâmetros extra-termodinâmicos foram obtidos a partir das constantes de velocidade de reação de ordem um observadas, $k_{2,obs}$, e calculadas, $k_{2,calc}$, pelo modelo de Saeman para a degradação de glicose. As figuras 88a e b mostram os gráficos de Arrhenius do $\ln k_{2,obs}$ e $\ln k_{2,calc}$ como uma função do inverso da temperatura de reação.

Figura 88 - Relação da constante de velocidade de ordem um, k_2 , com a temperatura para a degradação de glicose em HCl 0,05%, 0,10% e 0,20% (a) a partir das constantes observadas e (b) a partir das constantes calculadas através do modelo de Saeman

Os parâmetros cinéticos de Arrhenius para a degradação de glicose obtidos a partir das constantes de velocidade de reação de ordem um observadas, $k_{2,obs}$, e calculadas, $k_{2,calc}$, pelo modelo de Saeman são apresentados nas tabelas 63 e 64.

Tabela 63 - Energia de ativação e fator pré-exponencial a partir das constantes observadas para a degradação de glicose em HCl 0,05%, 0,10% e 0,20% a 200, 210 e 220°C

HCl (%)	Parâmetros de Arrhenius a partir de $k_{2,obs}$		
	$E_{a,2}$ (kJ/mol)	A_2 (min. ⁻¹)	R^2
0,05	$142,4 \pm 3,0$	$1,59 \times 10^{14} \pm 3,57 \times 10^{12}$	0,9991
0,10	$139,8 \pm 9,8$	$1,48 \times 10^{14} \pm 1,12 \times 10^{13}$	0,9902
0,20	$146,5 \pm 6,5$	$1,64 \times 10^{15} \pm 7,65 \times 10^{13}$	0,9960
Média	$142,9 \pm 2,0$	$6,49 \times 10^{14} \pm 4,95 \times 10^{14}$	-

Tabela 64 - Energia de ativação e fator pré-exponencial a partir das constantes calculadas através do modelo de Saeman para a degradação de glicose em HCl 0,05%, 0,10% e 0,20% a 200, 210 e 220°C

HCl (%)	Parâmetros de Arrhenius a partir de $k_{2,calc}$		
	$E_{a,2}$ (kJ/mol)	A_2 (min. ⁻¹)	R^2
0,05	$117,3 \pm 5,9$	$3,47 \times 10^{11} \pm 1,89 \times 10^{10}$	0,9901
0,10	$118,6 \pm 6,8$	$1,09 \times 10^{12} \pm 6,61 \times 10^{10}$	0,9903
0,20	$123,5 \pm 9,4$	$6,07 \times 10^{12} \pm 4,91 \times 10^{11}$	0,9827
Média	$119,8 \pm 1,9$	$2,50 \times 10^{12} \pm 1,80 \times 10^{12}$	-

As energias de ativação médias observadas e calculadas para a degradação de glicose em solução aquosa de ácido clorídrico foram 142,9 kJ/mol (34,2 kcal/mol) e 119,8 kJ/mol (28,7 kcal/mol) e os fatores pré-exponenciais médios observados e calculados foram $6,49 \times 10^{14}$ min.⁻¹ e $2,50 \times 10^{12}$ min.⁻¹. Os valores da energia de ativação e do fator pré-exponencial estão em conformidade com os valores obtidos por McKibbins et al. (1962) para a decomposição de glicose em H₂SO₄, 137,4 kJ/mol e $2,38 \times 10^{14}$ min.⁻¹ (ver tabela 16, seção 2.8). Porém, os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial obtidos a partir das constantes calculadas através do modelo de Saeman (1945) foram inferiores aos valores observados e aos encontrados na literatura. Os valores da energia de ativação e do fator pré-exponencial observados para a decomposição de glicose em solução aquosa de ácido sulfúrico foram 124,5 kJ/mol (29,8 kcal/mol) e $2,96 \times 10^{12}$ min.⁻¹, sendo, portanto, inferiores aos valores observados para o ácido clorídrico.

O efeito da temperatura na reação de degradação de glicose em solução aquosa de ácido clorídrico é dado pelas equações de Arrhenius (93) e (94) como mostrado abaixo.

$$k_{2,obs} = 6,49 \times 10^{14} e^{\left(\frac{142895,2}{RT} \right)} \quad (93)$$

$$k_{2,calc} = 2,50 \times 10^{14} e^{\left(\frac{119798,1}{RT} \right)} \quad (94)$$

As figuras 89a e b mostram gráficos de Eyring do $\ln k_2/T$ como uma função do recíproco da temperatura de reação. Os parâmetros extra-termodinâmicos obtidos através das constantes de velocidade de reação observadas, $k_{2,obs}$, e calculadas, $k_{2,calc}$, a partir do modelo cinético proposto por Saeman (1945) são apresentados nas tabelas 65 e 66.

Figura 89 - Gráfico de Eyring para a decomposição de glicose em HCl 0,05%, 0,10% e 0,20% (a) a partir das constantes observadas e (b) a partir das constantes calculadas pelo modelo de Saeman

Tabela 65 - Parâmetros extra-termodinâmicos determinados a partir das constantes de velocidade observadas para a decomposição de glicose em HCl 0,05%, 0,10% e 0,20% a 200, 210 e 220°C

HCl (%)	$\Delta H_{2,obs}^{\ddagger}$ (kJ/mol)	$\Delta S_{2,obs}^{\ddagger}$ (J/K·mol)	$\Delta G_{2,obs}^{\ddagger}$ (kJ/mol) ^a	R ²
0,05	134,1 ± 3,8	5,8 ± 0,3	131,3 ± 8,2	0,9984
0,10	127,4 ± 10,3	4,7 ± 0,9	125,1 ± 26,2	0,9869
0,20	137,2 ± 7,9	6,3 ± 0,7	134,2 ± 16,5	0,9934
Média	132,9 ± 2,9	5,6 ± 0,5	130,2 ± 2,7	-

^a $\Delta G^{\ddagger}$ calculado considerando o intervalo de temperatura médio de 210°C (483 K)

Tabela 66 - Parâmetros extra-termodinâmicos determinados a partir das constantes de velocidade calculadas a partir do modelo de Saeman para a decomposição de glicose em HCl 0,05%, 0,10% e 0,20% a 200, 210 e 220°C

HCl (%)	$\Delta H_{2,calc}^{\ddagger}$ (kJ/mol)	$\Delta S_{2,calc}^{\ddagger}$ (J/K·mol)	$\Delta G_{2,calc}^{\ddagger}$ (kJ/mol) ^a	R ²
0,05	113,3 ± 5,8	-36,3 ± 0,6	130,8 ± 7,1	0,9895
0,10	114,6 ± 6,8	-26,7 ± 0,7	127,5 ± 8,2	0,9897
0,20	119,6 ± 9,4	-12,3 ± 0,9	125,6 ± 13,4	0,9816
Média	115,8 ± 1,9	-25,1 ± 7,0	128,0 ± 1,5	-

^a $\Delta G^{\ddagger}$ calculado considerando o intervalo de temperatura médio de 210°C (483 K)

De acordo com os dados apresentados na tabela 65 é possível observar que a entropia de ativação observada para a reação de degradação de glicose em solução aquosa de HCl foi positiva, +5,6 J/K·mol (+1,3 cal/K·mol). Esse valor foi muito próximo ao valor encontrado por Pilath et al. (2010) para degradação de glicose em solução aquosa de H₂SO₄, +4,5 J/K·mol (+1,1 cal/K·mol). No entanto, neste trabalho também foi determinado o valor da entropia de ativação observada para a degradação de glicose em solução aquosa de H₂SO₄, -19,4 J/K·mol (-4,6 cal/K·mol). Como discutido anteriormente um valor de entropia de ativação positivo era esperado, já que a reação de degradação de glicose a hidroximetil-2-furfuraldeído é uma reação que segue uma cinética de ordem um e o mecanismo é do tipo A-1, unimolecular. O mecanismo de degradação da glicose a HMF passa por uma etapa que envolve a conversão de glicose a frutose. A glicose em sua forma cíclica é formada por um anel de seis átomos, enquanto a frutose em sua forma cíclica é formada por um anel de cinco átomos. Portanto, na conversão de glicose a frutose graus de liberdade são perdidos, desde que o anel piranosídeo assume uma

conformação em cadeira, enquanto o anel furanosídeo está no plano. Portanto, esta conversão ocorre com uma diminuição da entropia do sistema.

Além disso, ambas as reações de degradação de glicose foram feitas em um reator de aço inox 316L, sendo que a única diferença entre os dois tipos de sistema foi o tipo de catalisador: H_2SO_4 e HCl . Na prática, foi possível observar que os reatores utilizados nos experimentos de degradação de glicose foram corroídos mais rapidamente quando H_2SO_4 foi utilizado como catalisador devido ao maior tempo de exposição. O resultado de tal observação também se refletiu nos cromatogramas das soluções de glicose degradada. Quando os reatores corroídos foram utilizados um pico lateral ao pico de glicose (ver anexo I, figuras 99a e b) que não estava sendo observado apareceu, indicando a formação de subprodutos que não eram aqueles que normalmente vinham sendo detectados e caracterizados.

Não existem relatos na literatura sobre a investigação da formação de tais subprodutos, fruto da interação de metais como Fe, Zn, Cu, Cr e Ni presentes na composição do reator com a glicose em meio ácido, e as estruturas destes subprodutos bem como os mecanismos pelos quais eles são formados permanecem em aberto.

4.2.7. Efeito da concentração de ácido clorídrico

O efeito da concentração do catalisador ácido clorídrico sobre a velocidade de reação de decomposição de glicose foi estudado variando-se a concentração da solução de ácido clorídrico e fixando-se a temperatura. A velocidade de reação para cada temperatura foi estudada em três diferentes concentrações de ácido clorídrico,

0,05%, 0,10% e 0,20%. A ordem de reação com relação ao íon hidrônio quando o catalisador empregado foi HCl também foi determinada.

Como fora discutido nas seções anteriores somente o critério de Zücker-Hammett não é suficiente para afirmar o mecanismo de reação, sendo necessário analisar o comportamento da relação entre o logaritmo da constante de velocidade de ordem um, k_2 , contra o logaritmo da concentração de ácido clorídrico em porcentagem ou em função do pH. As figuras 90a e b mostram gráficos que relacionam as constantes de velocidade de reação de ordem um observadas, $k_{2,obs}$, e calculadas, $k_{2,calc}$, com a concentração de ácido clorídrico e as figuras 91a e b mostram gráficos do $\log k_{2,obs}$ e $\log k_{2,calc}$ como uma função do pH da reação para a decomposição de glicose em solução aquosa de HCl. As ordens de reação com relação ao íon hidrônio observada e calculada para a degradação de glicose em HCl são apresentadas na tabela 67.

Figura 90 - Relação do $\log k_2$ com o $\log C_{HCl}$ para a degradação de glicose em uma faixa de temperatura de 190°C a 220°C (a) a partir das constantes observadas e (b) a partir das constantes calculadas através do modelo cinético de Saeman

Figura 91 - Relação do $\log k_2$ com o pH da reação para a degradação de glicose em HCl em uma faixa de temperatura de 190°C a 220°C (a) a partir das constantes observadas e (b) a partir das constantes calculadas através do modelo cinético de Saeman

Tabela 67 - Efeito da concentração de HCl determinado a partir das constantes de velocidade observadas e calculadas de acordo com o modelo de cinético de Saeman para a decomposição de glicose a 200, 210 e 220°C

Temperatura (°C)	Ordem $n_{2,obs}$	R^2	Ordem $n_{2,calc}$	R^2
190	-	-	$0,81 \pm 0,14$	0,9437
200	$0,88 \pm 0,09$	0,9798	$0,92 \pm 0,19$	0,9195
210	$0,77 \pm 0,09$	0,9734	$0,98 \pm 0,17$	0,9430
220	$0,90 \pm 0,05$	0,9939	-	-
Média	$0,85 \pm 0,04$	-	$0,90 \pm 0,05$	-

As lacunas na tabela 67 devem-se a temperaturas que não foram estudadas em todas as concentrações de ácido, o que não permitiu obter um conjunto de dados representativo com ao menos três pontos. O efeito do catalisador ácido ou a ordem de reação com relação ao íon hidrônio observada e calculada para a degradação de glicose em solução aquosa de HCl foi 0,85 e 0,90, respectivamente. A ordem de reação observada para o catalisador HCl foi superior em um décimo de unidade em relação ao catalisador H_2SO_4 (0,75). Esse resultado comprova que o

HCl degradou mais rapidamente a glicose do que o H_2SO_4 , o que também foi observado através da magnitude das constantes de velocidade relativas a cada tipo de ácido. Considerando a mesma temperatura e concentração de ácido, tem-se que $k_{2,T,\text{HCl}} > k_{2,T,\text{H}_2\text{SO}_4}$. Resumindo, o catalisador HCl leva a uma maior velocidade de hidrólise da polpa celulósica, mas também a uma maior velocidade de degradação da glicose produzida.

O efeito do catalisador ácido sobre a degradação de glicose pode ser explicitado na equação de Arrhenius, e a mesma pode ser reescrita considerando-se a influência do íon H^+ na reação como pode ser visto através das equações (95) e (96) mostradas abaixo.

$$k_{2,obs} = 6,49 \times 10^{14} [\text{H}^+]^{0,85} e^{\left(-\frac{142895,2}{RT}\right)} \quad (95)$$

$$k_{2,calc} = 2,50 \times 10^{14} [\text{H}^+]^{0,90} e^{\left(-\frac{119798,1}{RT}\right)} \quad (96)$$

4.2.8. Aplicação dos resultados e conclusões parciais

O objetivo do estudo cinético de degradação de glicose em solução aquosa de H_2SO_4 e HCl foi determinar os perfis de decomposição desse açúcar na presença de cada um desses ácidos, de forma que fossem coletados dados suficientes para comparar o desempenho de cada ácido sempre com o objetivo de preservar a glicose produzida através da hidrólise ácida da polpa celulósica no meio reacional. De posse de toda essa coleção de constantes de reação tanto para a hidrólise da polpa celulósica quanto para a degradação de glicose em solução aquosa de H_2SO_4 e HCl foi possível traçar um comparativo que visou permitir ao leitor uma visão geral sobre o desempenho dos dois ácidos. Desta forma, o leitor poderá tirar suas

próprias conclusões apoiado em dados experimentais e na discussão feita pelo autor desta tese. Neste sentido, as relações entre as constantes de velocidade de hidrólise observadas, $k_{1,obs,[H^+],T,HCl}/k_{1,obs,[H^+],T,H_2SO_4}$, e entre as constantes de degradação de glicose observadas, $k_{2,obs,[H^+],T,HCl}/k_{2,obs,[H^+],T,H_2SO_4}$ são mostradas na tabela 68.

Tabela 68 - Razões entre as constantes de velocidade de ordem um observadas para a hidrólise da polpa celulósica e para degradação de glicose em H_2SO_4 e HCl a 200, 210 e 220°C

HCl (%)	H ₂ SO ₄ (%)	Temperatura (°C)	$k_{1,HCl}/k_{1,H_2SO_4}$	$k_{2,HCl}/k_{2,H_2SO_4}$
0,05	0,07	200	$2,417 \pm 0,128$	$1,181 \pm 0,040$
		210	$2,254 \pm 0,148$	$1,214 \pm 0,015$
		220	$1,803 \pm 0,102$	$1,314 \pm 0,033$
0,10	0,14	200	$2,073 \pm 0,064$	$1,194 \pm 0,030$
		210	$2,178 \pm 0,134$	$1,226 \pm 0,036$
		220	-	$1,447 \pm 0,054$
0,20	0,28	200	$1,839 \pm 0,142$	$1,257 \pm 0,075$
		210	$2,189 \pm 0,142$	$1,430 \pm 0,192$
		220	-	$1,664 \pm 0,168$
-	-	Média	$2,108 \pm 0,084$	$1,325 \pm 0,053$

A partir das razões entre as constantes de velocidade de reação, $k_{2,obs}/k_{1,obs}$, para ambos os catalisadores mostradas nas tabelas 54 e 62 é possível concluir que usar HCl como catalisador poderia ser mais vantajoso do que H_2SO_4 , devido às razões entre as constantes de velocidade de hidrólise da polpa celulósica, $k_{1,HCl}/k_{1,H_2SO_4}$, e de degradação de glicose, $k_{2,HCl}/k_{2,H_2SO_4}$, serem cerca de 2,11 e 1,33. No entanto, o HCl hidrolisa mais rapidamente a celulose em relação ao H_2SO_4 , e isto faz com que a concentração de glicose aumente mais rapidamente no meio reacional, mas o HCl também degrada a glicose produzida mais rapidamente. Portanto, a decisão de usar HCl ou H_2SO_4 como catalisador terá que ser tomada com base em vários aspectos econômicos. Dentre eles é possível mencionar a temperatura de hidrólise, a qual está fortemente ligada ao consumo de energia e a corrosão dos reatores e demais equipamentos. Com relação à economia de energia,

usar HCl como catalisador torna o processo mais vantajoso, visto que as velocidades de hidrólise são maiores em temperaturas menores quando comparadas ao catalisador H_2SO_4 , possibilitando economia de energia. Contudo, os íons cloretos são conhecidos por serem mais corrosivos do que os íons sulfato. Portanto, um processo que usa como catalisador HCl seria mais corrosivo do que um que usa como catalisador H_2SO_4 . Isto levaria a necessidade de maior manutenção dos reatores e demais equipamentos. No entanto, nos experimentos de hidrólise e de degradação de glicose em solução aquosa de HCl e H_2SO_4 não foram observadas diferenças apreciáveis de duração dos reatores.

Conhecendo-se as constantes de velocidade de hidrólise da polpa celulósica e de degradação da glicose em HCl foi possível construir novas curvas de rendimentos de glicose observados como função dos tempos de reação. As novas curvas de rendimento de glicose foram comparadas com aquelas geradas a partir das constantes de velocidade calculadas através do modelo cinético de Saeman, e apresentadas anteriormente nas seções 4.1.1.10 e 4.1.2.9, facilitando desta forma a compreensão do leitor. As figuras 92a e b e a figura 93 mostram as curvas de rendimentos de glicose observadas e calculadas para as concentrações de HCl 0,05%, 0,10% e 0,20%.

Comparando as curvas de rendimento de glicose obtidas a partir das constantes de velocidade de reação observadas, $k_{1,\text{obs}}$ e $k_{2,\text{obs}}$, representadas pelas linhas contínuas, com as curvas de rendimento de glicose obtidas através das constantes de velocidade de reação calculadas através do modelo cinético de Saeman, representadas pelas linhas tracejadas, é possível concluir que as curvas dos rendimentos observados apresentaram desvios em relação às curvas dos rendimentos calculados. Esses desvios foram devido às constantes de velocidade

de hidrólise, k_1 , e de degradação de glicose, k_2 , calculadas terem sido superestimadas pelo modelo de Saeman. Todas as curvas de rendimento observadas encontram-se deslocadas para a direita em relação às curvas calculadas. Observação similar foi feita quando H_2SO_4 foi utilizado como catalisador. As diferenças mais acentuadas das curvas observadas em relação às calculadas devem-se principalmente a diferença relativa entre $k_{n,obs}$ e $k_{n,calc}$, com n igual a 1 e 2.

Figura 92 - Curvas de rendimento de glicose a partir das constantes observadas e calculadas através do modelo de Saeman como uma função do tempo reacional a 200, 210 e 220°C em (a) HCl 0,05% e (b) HCl 0,10%

Onde a diferença foi menor as duas curvas assemelharam-se como pode ser visualizado nas figuras 92a e b e na figura 93. As figuras 94a e b e as figuras 95a e b mostram curvas de rendimentos de glicose a partir das constantes observadas para a hidrólise da polpa celulósica para os catalisadores H_2SO_4 e HCl. Essas curvas permitiram traçar um comparativo em termos de rendimento de glicose para os dois tipos de ácido utilizados neste trabalho. As curvas contínuas representam os rendimentos de glicose para o catalisador H_2SO_4 , enquanto as tracejadas os

rendimentos de glicose para o catalisador HCl. Como pode ser observado nestas figuras os rendimentos de glicose para o catalisador HCl foram sempre superiores aos rendimentos para o catalisador H_2SO_4 . As diferenças entre os rendimentos máximos e os tempos nos quais eles foram obtidos para ambos os catalisadores foram assinaladas por setas.

Figura 93 - Curvas de rendimento de glicose a partir das constantes observadas e calculadas pelo modelo de Saeman como uma função do tempo reacional a 200, 210 e 220°C em HCl 0,20%

Os valores dos picos de concentração de glicose e os respectivos tempos nos quais esses picos foram alcançados, a fração hidrolisada e o rendimento de glicose para a hidrólise da polpa celulósica em solução aquosa de HCl e H_2SO_4 nas temperaturas 200, 210 e 220°C são apresentados nas tabelas 69 e 70.

Figura 94 - Curvas de rendimento de glicose a partir das constantes observadas como uma função do tempo de reação para os catalisadores H_2SO_4 (linha contínua) e HCl (linha tracejada) (a) H_2SO_4 0,07% e HCl 0,05% a 200, 210 e 220°C e (b) H_2SO_4 0,14% e HCl 0,10% a 200, 210°C

Figura 95 - Curvas de rendimento de glicose a partir das constantes observadas como uma função do tempo de reação para os catalisadores H_2SO_4 (linha contínua) e HCl (linha tracejada) (a) H_2SO_4 0,28% e HCl 0,20% a 200, 210°C e (b) H_2SO_4 0,07%, 0,14% e 0,28% e HCl 0,05%, 0,10% e 0,20% a 200, 210 e 220°C

Tabela 69 - Rendimentos de glicose, frações hidrolisadas, concentrações de glicose máximas e tempos reacionais máximos para a hidrólise de celulose em solução aquosa de HCl

HCl (%)	Temperatura (°C)	$t_{\max}$ (min.) ^a	$G_{\max}$ (g/L) ^b	Fração hidrolisada (%) ^c	Rendimento (%) ^d
0,05	200	36,5	15,31	62,6	50,7
	210	15,8	17,63	69,7	52,4
	220	7,3	18,48	76,1	50,3
0,10	200	18,2	17,65	69,6	52,5
	210	8,1	20,52	73,9	57,5
0,20	200	9,0	17,73	71,2	51,6
	210	3,7	21,14	80,3	54,6

^a Calculado de acordo com a equação (14)

^b Calculado de acordo com a equação (15)

^c Calculado com base nos parâmetros obtidos por regressão linear dos dados de perda de massa como uma função do tempo de reação ($\ln(C_t/C_0) = -k_1t + C$, onde $C_0 = 48,283$ g/L)

^d Calculado com base na fração hidrolisada determinada como descrito acima e na quantidade de glicose potencial liberada para o meio reacional, $G_{\text{pot}} = F_H C_0$, onde F_H é a fração hidrolisada (%)

Tabela 70 - Rendimentos de glicose, frações hidrolisadas, concentrações de glicose máximas e tempos reacionais máximos para a hidrólise de celulose em solução aquosa de H₂SO₄

H ₂ SO ₄ (%)	Temperatura (°C)	$t_{\max}$ (min.)	$G_{\max}$ (g/L)	Fração hidrolisada (%)	Rendimento (%)
0,07	200	59,4	9,92	51,2	40,1
	210	25,7	12,51	57,9	44,8
	220	11,2	15,72	65,0	50,1
0,14	200	28,2	13,05	58,6	46,1
	210	13,2	15,43	62,9	50,8
	220	5,9	18,02	74,4	50,2
0,28	200	13,7	14,48	63,4	47,3
	210	6,6	17,28	73,1	49,0
	220	2,9	20,26	79,9	52,5

^a Calculado de acordo com a equação (14)

^b Calculado de acordo com a equação (15)

^c Calculado com base nos parâmetros obtidos por regressão linear dos dados de perda de massa como uma função do tempo de reação ($\ln(C_t/C_0) = -k_1t + C$, onde $C_0 = 48,283$ g/L)

^d Calculado com base na fração hidrolisada determinada como descrito acima e na quantidade de glicose potencial liberada para o meio reacional, $G_{\text{pot}} = F_H C_0$, onde F_H é a fração hidrolisada (%)

De acordo com os dados apresentados nas tabelas 69 e 70 é possível observar que as concentrações máximas de glicose para o catalisador HCl foram maiores do que para o H₂SO₄ e os tempos nos quais as concentrações máximas foram alcançadas foram menores. Para exemplificar essa diferença comparamos os

tempos máximos e as concentrações de glicose máximas a 210°C. Os tempos máximos para HCl 0,10% e H₂SO₄ 0,14% foram 8,1 min. e 13,2 min., portanto, 5,1 min. a menos, e as concentrações foram 20,52 g/L e 15,43 g/L, sendo 5,09 g/L de glicose a mais quando HCl foi usado como catalisador. As frações hidrolisadas e conseqüentemente os rendimentos de glicose também foram maiores para o catalisador HCl do que para o H₂SO₄, sendo 73,9% e 57,5% contra 62,9% e 50,8%, respectivamente. Portanto, com base nos dados apresentados nas tabelas 69 e 70 é possível concluir que o HCl foi mais eficiente do que o H₂SO₄ na obtenção de glicose a partir da polpa celulósica de fibra de bagaço pré-hidrolisada.

Capítulo 5

5. Conclusões

O objetivo principal deste trabalho foi estudar a cinética de sacarificação da polpa celulósica e a de degradação de glicose ambas em solução aquosa de H_2SO_4 e HCl pelo método ELA (extremely low acid concentration), visando à obtenção de uma eficiência máxima de conversão de celulose a glicose. Os estudos cinéticos de sacarificação da polpa celulósica e de degradação de glicose demonstraram que o mecanismo de hidrólise da celulose e de degradação de glicose por ambos os catalisadores ácidos foi o mesmo, sendo que as energias de ativação médias encontradas para a hidrólise em solução aquosa de H_2SO_4 e HCl foram 184,9 kJ/mol (44,2 kcal/mol) e 183,5 kJ/mol (43,9 kcal/mol) e para a degradação foram 124,5 kJ/mol (29,8 kcal/mol) e 142,9 kJ/mol (34,2 kcal/mol), respectivamente. Contudo as ordens de reação com relação ao íon hidrônio tanto para a hidrólise da polpa celulósica quanto para a degradação de glicose foram encontradas como sendo diferentes. Para a hidrólise de celulose as ordens de reação para os catalisadores H_2SO_4 e HCl foram encontradas como sendo 1,27 e 1,11 e para a degradação de glicose 0,75 e 0,85.

Analisando a magnitude das constantes de velocidade de reação de ordem um tanto para a hidrólise da polpa celulósica quanto para a degradação de glicose em solução aquosa de H_2SO_4 e HCl foi possível observar que as relações entre as constantes de velocidade de ordem um, $k_{1,\text{obs},T,[\text{H}^+],\text{HCl}}/k_{1,\text{obs},T,[\text{H}^+],\text{H}_2\text{SO}_4}$ e $k_{2,\text{obs},T,[\text{H}^+],\text{HCl}}/k_{2,\text{obs},T,[\text{H}^+],\text{H}_2\text{SO}_4}$, para as concentrações de HCl 0,05%, 0,10% e 0,20% e de H_2SO_4 0,07%, 0,14% e 0,28% foram encontradas como sendo 2,23, 2,02 e 1,98 (média 2,08) para a hidrólise e 1,13, 1,63 e 1,59 (média 1,45) para a degradação.

Portanto, as relações entre as constantes de velocidade tanto para a hidrólise quanto para a degradação foram superiores a 1. Isto significa que tanto as constantes de velocidades de hidrólise de celulose quanto as degradação de glicose em HCl foram superiores em relação ao H_2SO_4 .

Quando o rendimento de glicose foi analisado para ambos os catalisadores ácidos o mesmo panorama foi refletido. Os rendimentos máximos médios de glicose obtidos para o catalisador HCl foram superiores em relação ao H_2SO_4 . Comparando os rendimentos obtidos para os pares de concentração de HCl 0,05% e H_2SO_4 0,07%, HCl 0,10% e H_2SO_4 0,14% e HCl 0,20% e H_2SO_4 0,28%, tem-se 60,5% contra 59,6%, 64,9% contra 63,3% e 67,5% contra 63,2%. Para o primeiro par de concentrações de HCl e H_2SO_4 o rendimento de glicose para o catalisador HCl foi 0,9 pontos percentuais maior, o segundo 1,6 pontos percentuais maior e o terceiro 4,3 pontos percentuais maior do que para o H_2SO_4 , demonstrando que o potencial gerador de glicose, definido como sendo a razão k_2/k_1 , foi maior para o HCl do que para o H_2SO_4 .

Os estudos de determinação da massa molar conduzidos por cromatografia de permeação em gel demonstram que os graus de polimerização numérico médio (DP_n) e ponderal médio (DP_w) caíram drasticamente com o tempo de reação. As curvas de DP_w contra o tempo reacional demonstraram que nos primeiros estágios da hidrólise o DP_w foi reduzido de 1356 para valores da ordem de 350-160 dependendo da temperatura e do catalisador ácido empregado.

Os estudos de determinação do índice de cristalinidade (I_c) empregando a técnica de difração de raios-X demonstraram que o I_c da polpa celulósica aumentou de 62% para valores na ordem de 80-84% dependendo do catalisador e da

temperatura. Através das curvas de índice de cristalinidade contra celulose residual em porcentagem e de índice de cristalinidade contra grau de polimerização ponderal médio foi possível concluir que a fração amorfa, porção de fácil acesso do material, foi hidrolisada primeiramente, o que foi comprovado pelo aumento do I_c e representa na verdade um enriquecimento em fração cristalina do material. Nos estágios seguintes a celulose continuou tendo o seu grau de polimerização ponderal médio reduzido e as variações no índice de cristalinidade só foram maiores quando temperaturas superiores a 220°C foram aplicadas para ambos os catalisadores. A fração cristalina, porção resistente a hidrólise, só foi alterada em condições mais severas, onde o grau de polimerização ponderal médio foi reduzido a valores próximos de 100 e o índice de cristalinidade a valores menores do que 75%.

As análises de microscopia eletrônica de varredura mostraram que a estrutura da célula vegetal foi sendo decomposta com o decorrer da hidrólise, expondo regiões internas da parede celular. Foi possível observar a formação de cavidades e placas não uniformes bem como fissuras ao longo da superfície. Fragmentos frutos de descamações também foram observados indicando que o processo de hidrólise foi realmente drástico. A análise morfológica dos resíduos finais de hidrólise demonstrou que materiais com características semelhantes à celulose microcristalina foram obtidos, abrindo espaço para a utilização desse resíduo em aplicações mais sofisticadas e de maior valor agregado em biorrefinarias lignocelulósicas.

As perspectivas a cerca dos resultados obtidos neste trabalho dão conta que os dados cinéticos tanto para a hidrólise da polpa celulósica quanto para a degradação de glicose podem ser utilizados para simular valores das constantes de velocidade de reação para uma faixa de temperatura que pode variar de 180°C a

250°C e de concentração para H_2SO_4 de 0,035% a 0,56% e para HCl de 0,025% a 0,40%. Esse banco de constantes pode ser utilizado para alimentar o banco de dados de uma biorrefinaria virtual, tornando possível a simulação de processos de hidrólise em uma ampla faixa de tempos, temperaturas e concentrações, visando maximizar o rendimento de glicose. Além disso, as perspectivas apontam para a utilização do resíduo final, resistente ao ataque ácido, em aplicações de celulose microcristalina. Encontrar uma aplicação para esse resíduo é de extrema importância em uma biorrefinaria lignocelulósica, visto que ele poderia representar cerca de 10-20% em massa da polpa celulósica no carregamento do reator.

Com relação aos catalisadores ácidos não foram observadas diferenças de corrosão e/ou durabilidade acentuadas, visto que apesar de o HCl ser considerado mais corrosivo do o H_2SO_4 os tempos de hidrólise em HCl foram menores do que em H_2SO_4 , proporcionando um efeito compensador.

Capítulo 6

6. Referências Bibliográficas

ABASAEED, A. E. **Kinetic and process studies on free and solid acid catalyzed hydrolysis of biomass substrates**. 1987. 191 f. Tese (Doutorado) - Universidade de Auburn, Alabama, 1987.

ABATZOGLOU, N.; KOEBERLE, P. G.; CHORNET, E.; OVEREND, R. P.; KOUKIOS, E. G. Dilute acid-hydrolysis of lignocellulosics - an application to medium consistency suspensions of hardwoods using a plug flow reactor. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 68, n. 4, p. 627-638, 1990.

AGUILAR, R.; RAMIREZ, J. A.; GARROTE, G.; VAZQUEZ, M. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. **Journal of Food Engineering**, v. 55, n. 4, p. 309-318, 2002.

ALEXANDER, A. G. **Sugarcane physiology**: a comprehensive study of the saccharum source-to-sink system. Amsterdam: Elsevier, 1973. 752 p.

ANTAL, M. J.; MOK, W. S. L.; RICHARDS, G. N. Kinetic-studies of the reactions of ketoses and aldoses in water at high-temperature .1. mechanism of formation of 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and sucrose. **Carbohydrate Research**, v. 199, n. 1, p. 91-109, 1990.

ARATO, C.; PYE, E. K.; GJENNESTAD, G. The lignol approach to biorefining of woody biomass to produce ethanol and chemicals. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 121, p. 871-882, 2005.

ARNAUT, L.; FORMOSINHO, S.; BURROWS, H. **Chemical kinetics**: from molecular structure to chemical reactivity. Amsterdam: Elsevier, 2007. 562 p.

ASPINALL, G. O. Chemistry of cell wall polysaccharides. In: STUMPF, P. K.; CONN, E. E. (Ed.). **The biochemistry of plants**. London: Academic Press, 1980. v. 3, p. 473-500.

ATALLA, R. H. Mechanism of enzymatic and acid catalysis. In: BROWN, J. R. D.; JARASEK, L. (Ed.). **Hydrolysis of cellulose**. Washington: ACS, 1979. v. 181, p. 55.

BABU, C. N. **Sugarcane**. 2. ed. New Delhi: Allied Publishers, 1990. 252 p.

BADGER, P. C. Ethanol from cellulose: a general review. In: JANICK, J.; WHIPKEY, A. (Ed.). **Trends in new crops and new uses**. Alexandria: ASHS Press, 2002. p. 17-21.

BAEK, S. W.; KIM, J. S.; PARK, Y. K.; KIM, Y. S.; OH, K. K. The effect of sugar decomposed on the ethanol fermentation and decomposition reactions of sugars. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 13, n. 3, p. 332-341, 2008.

BATTISTA, O. A. Hydrolysis and crystallization of cellulose. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 42, n. 3, p. 502-507, 1950.

BAUGH, K. D.; MCCARTY, P. L. Thermochemical pretreatment of lignocellulose to enhance methane fermentation .1. monosaccharide and furfurals hydrothermal decomposition and product formation rates. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 31, n. 1, p. 50-61, 1988.

BHANDARI, N.; MACDONALD, D. G.; BAKHSHI, N. N. Kinetic-studies of corn stover saccharification using sulfuric-acid. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 26, n. 4, p. 320-327, 1984.

BLANCO-ROSETE, S.; WEBB, C. Emerging biorefinery markets: global context and prospects for Latin America. **Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr**, v. 2, n. 4, p. 331-342, 2008.

BOSCO, F. Novo status para o bagaço. **AlcoolBrás**, v. 121, p. 1-2, 2009.

BOTARO, V. R.; CURVELO, A. A. D. Monodisperse lignin fractions as standards in size-exclusion analysis: comparison with polystyrene standards. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 18, p. 3802-3806, 2009.

BOUCHARD, J.; ABATZOGLOU, N.; CHORNET, E.; OVEREND, R. P. Characterization of depolymerized cellulosic residues .1. residues obtained by acid-hydrolysis processes. **Wood Science and Technology**, v. 23, n. 4, p. 343-355, 1989.

BRAUNS, F. E.; BRAUNS, D. A. **The chemistry of lignin**. New York: Academic Press, 1960. 804 p.

CAHELA, D. R.; LEE, Y. Y.; CHAMBERS, R. P. Modeling of percolation process in hemicellulose hydrolysis. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 25, n. 1, p. 3-17, 1983.

CALVINI, P.; GORASSINI, A.; MERLANI, A. L. Autocatalytic degradation of cellulose paper in sealed vessels. **Restaurator-International Journal for the Preservation of Library and Archival Material**, v. 28, n. 1, p. 47-54, 2007.

CALVINI, P.; GORASSINI, A.; MERLANI, A. L. On the kinetics of cellulose degradation: looking beyond the pseudo zero order rate equation. **Cellulose**, v. 15, n. 2, p. 193-203, 2008.

CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. **Advanced organic chemistry: structure and mechanisms**. 5. ed. New York: Springer, 2007. Pte A

CHANZY, H.; HENRISSAT, B.; VUONG, R.; REVOL, J. F. Structural-changes of cellulose crystals during the reversible transformation cellulose-I reversible cellulose-lII in valonia. **Holzforschung**, v. 40, p. 25-30, 1986.

CHEN, R.; LEE, Y. Y.; TORGET, R. Kinetic and modeling investigation on two-stage reverse-flow reactor as applied to dilute-acid pretreatment of agricultural residues. **Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology**, v. 57-58, p. 133-146, 1996.

Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB). **Avaliação da safra agrícola brasileira de cana-de-açúcar: 2º levantamento**. São Paulo: CONAB, 2010. 6 p.

CONNER, A. H.; WOOD, B. F.; HILL, C. G.; HARRIS, J. F. Kinetic-model for the dilute sulfuric-acid saccharification of lignocellulose. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 5, n. 4, p. 461-489, 1985.

CONNER, A. H.; WOOD, B. F.; HILL, C. G.; HARRIS, J. F. Cellulose: structure, modification and hydrolysis. In: YOUNG, R. A.; ROWELL, R. M. (Ed.). **Structure, swelling and bonding of cellulose fibers**. New York: John Wiley, 1986. p. 281-296.

CONNORS, K. A. **Chemical kinetics: the study of reactions rates in solution**. Wisconsin: Wiley-VHC, 1990. 480 p.

COWLING, E. B.; KIRK, T. K. Properties of cellulose and lignocellulosic materials as substrates for enzymatic conversion processes. **Biotechnology and Bioengineering**, n. 6, p. 95-123, 1976.

CURVELO, A. A. S. **Processo de deslignificação organossolve**. 1992. 92 f. Tese (Livre Docência) - Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

DARUWALLA, E. H.; NARSIAN, M. G. Detection and identification of acid-sensitive linkages in cellulose fiber substances. **Tappi**, v. 49, n. 3, p. 106-111, 1966.

DARUWALLA, E. H.; SHET, R. T. Heterogeneous acid hydrolysis of alpha-cellulose from sudanese cotton. **Textile Research Journal**, v. 32, n. 11, p. 942-954, 1962.

DEL RIO, J. C.; MARQUES, G.; RENCORET, J.; MARTINEZ, A. T.; GUTIERREZ, A. Occurrence of naturally acetylated lignin units. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 14, p. 5461-5468, 2007.

DIEN, B. S.; NICHOLS, N. N.; O'BRYAN, P. J.; BOTHAST, R. J. Development of new ethanologenic Escherichia coli strains for fermentation of lignocellulosic biomass. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 84-6, p. 181-196, 2000.

DING, H. Z.; WANG, Z. D. On the degradation evolution equations of cellulose. **Cellulose**, v. 15, n. 2, p. 205-224, 2008.

DRIEMEIER, C.; CALLIGARIS, G. A. Theoretical and experimental developments for accurate determination of crystallinity of cellulose I materials. **Journal of Applied Crystallography**, n. 44, p. 184-192, 2011.

EBRINGEROVA, A.; HEINZE, T. Xylan and xylan derivatives - biopolymers with valuable properties, 1 - naturally occurring xylans structures, procedures and properties. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 21, n. 9, p. 542-556, 2000.

EKENSTAM, A. Concerning the behaviour of cellulose in mineral acid solutions, I. announcement: the classification of molecular weight in phosphoric acid solution. **Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 69, p. 549-552, 1936.

EMSLEY, A. M.; HEYWOOD, R. J.; ALI, M.; ELEY, C. M. On the kinetics of degradation of cellulose. **Cellulose**, v. 4, n. 1, p. 1-5, 1997.

EMSLEY, A. M.; STEVENS, G. C. Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose. **Cellulose**, v. 1, n. 1, p. 26-56, 1994.

ESTEGHLALIAN, A.; HASHIMOTO, A. G.; FENSKE, J. J.; PENNER, M. H. Modeling and optimization of the dilute-sulfuric-acid pretreatment of corn stover, poplar and switchgrass. **Bioresource Technology**, v. 59, n. 2-3, p. 129-136, 1997.

FAITH, W. L. Development of the scholler process in the United-States. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, n. 1, p. 9-11, 1945.

FAN, L. T. **Cellulose hydrolysis**. Berlin: Springer-Verlag, 1987. 198 p.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood, chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1984. 613 p.

FINK, H. P.; WALENTA, E. X-ray-diffraction investigations of cellulose supramolecular structure at processing. **Papier**, v. 48, n. 12, p. 739-748, 1994.

FOSTER, D. H.; WARDROP, A. B. The crystalline structure of cellulose as revealed by acid hydrolysis. **Australian Journal of Scientific Research Series A-Physical Sciences**, v. 4, n. 3, p. 412-422, 1951.

FREUDENBERG, K. **The constitution and biosynthesis of lignin.** New York: Springer-Verlag, 1968. 129 p.

GAMEZ, S.; GONZALEZ-CABRIALES, J. J.; RAMIREZ, J. A.; GARROTE, G.; VAZQUEZ, M. Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid. **Journal of Food Engineering**, v. 74, n. 1, p. 78-88, 2006.

GARDNER, K. H.; BLACKWEL, J. Structure of native cellulose. **Biopolymers**, v. 13, n. 10, p. 1975-2001, 1974.

GEHLEN, M. H. Approximate solution of the autocatalytic hydrolysis of cellulose. **Cellulose**, v. 16, n. 6, p. 1069-1073, 2009.

GEHLEN, M. H. Kinetics of autocatalytic acid hydrolysis of cellulose with crystalline and amorphous fractions. **Cellulose**, v. 17, p. 245-252, 2010.

GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. Lignins: major sources, structure and properties. In: BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. (Ed.). **Monomers, polymers and composites from renewable resources**. Amsterdam: Elsevier, 2008. p. 201-224.

GILBERT, N.; HOBBS, I. A.; LEVINE, J. D. Hydrolysis of wood - using dilute sulfuric acid. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 44, n. 7, p. 1712-1720, 1952.

GLASSER, W. G. Lignin. In: CASEY, J. P. (Ed.). **Pulp and paper chemistry and chemical technology**. 3. ed. New York: Wiley-Interscience, 1980. v. 1, p. 39-111.

GUIMARÃES, O. Energia Retomada. **O Sulco**, v. 23, p. 6-9, 2005.

HARRIS, E. E.; BEGLINGER, E. Madison wood sugar process. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 38, n. 9, p. 890-895, 1946.

HARRIS, E. E.; LANG, B. G. Hydrolysis of Wood Cellulose and Decomposition of Sugar in Dilute Phosphoric Acid. **Journal of Physical and Colloid Chemistry**, v. 51, n. 6, p. 1430-1441, 1947.

HARRIS, J. F.; BAKER, A. J.; CONNOR, A. H.; JEFFRIES, T. W.; MINOR, J. L.; PETTERSEN, R. C.; SCOTT, R. C.; SPRINGER, E. L.; WEGNER, T. H.; ZERBE, J. L. **Two-stage dilute sulfuric acid hydrolysis of wood**: an investigation of the fundamentals. Madison, Wisconsin, 1985. (General Technical Report FPL-45, Department of Agriculture Forest Products Laboratory)

HEARLE, J. W. S. A fringed fibril theory of structure in crystalline polymers. **Journal of Polymer Science**, v. 28, n. 117, p. 432-435, 1958.

HELM, R. F.; YOUNG, R. A.; CONNER, A. H. The reversion reactions of D-glucose during the hydrolysis of cellulose with dilute sulfuric-acid. **Carbohydrate Research**, v. 185, n. 2, p. 249-260, 1989.

HETTENHAUS, J. Achieving sustainable production of agricultural biomass for biorefinery feedstock. **Industrial Biotechnology**, v. 2, n. 4, p. 257-274, 2006.

HEYN, A. N. J. Microcrystalline structure of cellulose in cell walls of cotton ramie and jute fibers as revealed by negative staining of sections. **Journal of Cell Biology**, v. 29, n. 2, p. 181-197, 1966.

HIGGINS, H. G.; GOLDSMITH, V.; MCKENZIE, A. W. The reactivity of cellulose .4. the activation energy for heterogeneous acid hydrolysis. **Journal of Polymer Science**, v. 32, n. 124, p. 247-252, 1958.

HIMMEL, M. E. Biomass recalcitrance: engineering plants and enzymes for biofuels production. **Science**, v. 316, n. 5827, p. 982-982, 2007.

HORII, F.; HIRAI, A.; KITAMARU, R. **Cross-Polarization-Magic Angle Spinning Carbon-13 NMR Approach to the Structural Analysis of Cellulose**. Chicago: ACS, 1987. p. 119-134

HUANG, H. J.; LIN, W. L.; RAMASWAMY, S.; TSCHIRNER, U. Process modeling of comprehensive integrated forest biorefinery - an integrated approach. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 154, n. 1-3, p. 205-216, 2009.

HUANG, H. J.; RAMASWAMY, S.; TSCHIRNER, U. W.; RAMARAO, B. V. A review of separation technologies in current and future biorefineries. **Separation and Purification Technology**, v. 62, n. 1, p. 1-21, 2008.

IMMERGUT, E. A.; RANBY, B. G. Heterogeneous acid hydrolysis of native cellulose fibers. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 48, n. 7, p. 1183-1189, 1956.

ISOGAI, T.; YANAGISAWA, M.; ISOGAI, A. Degrees of polymerization (DP) and DP distribution of dilute acid-hydrolyzed products of alkali-treated native and regenerated celluloses. **Cellulose**, v. 15, n. 6, p. 815-823, 2008.

JACOBSEN, S. E.; WYMAN, C. E. Cellulose and hemicellulose hydrolysis models for application to current and novel pretreatment processes. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 84-86, p. 81-96, 2000.

KAMM, B.; KAMM, M. Biorefinery - systems. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 18, n. 1, p. 1-6, 2004a.

KAMM, B.; KAMM, M. Principles of biorefineries. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 64, n. 2, p. 137-145, 2004b.

KAWAHARA, K.; OHTA, K. Preparation and solution properties of Pullulan fractions as standard samples for water-soluble polymers. **Carbohydrate Polymers**, v. 4, p. 335-356, 1984.

KIM, B. J.; LEE, Y. Y.; TORGET, R. An optimal temperature policy of percolation process as applied to dilute-acid hydrolysis of biphasic hemicellulose - Scientific Note. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 39-40, n. 1, p. 119-129, 1993.

KIM, B. J.; LEE, Y. Y.; TORGET, R. Modified percolation process in dilute-acid hydrolysis of biphasic hemicellulose. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 45-46, n. 1, p. 113-129, 1994.

KIM, J. S.; LEE, Y. Y.; TORGET, R. W. Cellulose hydrolysis under extremely low sulfuric acid and high-temperature conditions. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 91-3, p. 331-340, 2001.

KIM, S. B.; LEE, Y. Y. Kinetics in acid-catalyzed hydrolysis of hardwood hemicellulose. **Biotechnology Bioengineering Symposium**, v. 17, p. 71-84, 1987.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005.

KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive cellulose chemistry: fundamentals and analytical methods**. Weinheim: Wiley-VHC, 1998. 263 p.

KOLPAK, F. J.; BLACKWELL, J. Determination of structure of celluloseii. **Macromolecules**, v. 9, n. 2, p. 273-278, 1976.

KRÄSSIG, H. A. **Cellulose**: structure, accessibility and reactivity. Amsterdam: Gordon and Breach, 1993. 240 p.

KROONBATENBURG, L. M. J.; KROON, J.; NORTHOLT, M. G. Chain modulus and intramolecular hydrogen-bonding in native and regenerated cellulose fibers. **Polymer Communications**, v. 27, n. 10, p. 290-292, 1986.

KUBIKOVA, J.; ZEMANN, A.; KRKOSKA, P.; BOBLETER, O. Hydrothermal pretreatment of wheat straw for the production of pulp and paper. **Tappi Journal**, v. 79, n. 7, p. 163-169, 1996.

LAIDLER, K. J. **Chemical kinetics**. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1965. 256 p.

LASER, M.; JIN, H. M.; JAYAWARDHANA, K.; DALE, B. E.; LYND, L. R. Projected mature technology scenarios for conversion of cellulosic biomass to ethanol with coproduction thermochemical fuels, power, and/or animal feed protein. **Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr**, v. 3, n. 2, p. 231-246, 2009.

LEE, Y. Y.; WU, Z. W.; TORGET, R. W. Modeling of countercurrent shrinking-bed reactor in dilute-acid total-hydrolysis of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 71, n. 1, p. 29-39, 2000.

LIN, C.-H. **Saccharification rates vary with cellulosic substrates: can they be predicted?** 1992. 365 f. Tese (Doutorado) - Universidade de Wisconsin, Madison, 1992.

LIN, C.-H.; CONNER, A. H.; HILL JUNIOR, C. G. Heterogeneous character of the dilute acid hydrolysis of crystalline cellulose. II. hydrolysis in sulfuric acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 42, n. 2, p. 417-426, 1991.

LIN, C. H.; CONNER, A. H.; HILL, C. G. The heterogeneous character of the dilute acid-hydrolysis of crystalline cellulose .3. kinetic and X-ray data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 45, n. 10, p. 1811-1822, 1992.

LIN, S. Y. Accessibility of cellulose: a critical review. **Fibre Science and Technology**, v. 5, n. 4, p. 303-314, 1972.

MALONEY, M. T.; CHAPMAN, T. W.; BAKER, A. J. Dilute acid-hydrolysis of paper birch - kinetics studies of xylan and acetyl-group hydrolysis. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 27, n. 3, p. 355-361, 1985.

MAMMAN, A. S.; LEE, J. M.; KIM, Y. C.; HWANG, I. T.; PARK, N. J.; HWANG, Y. K.; CHANG, J. S.; HWANG, J. S. Furfural: Hemicellulose/xyloseederived biochemical. **Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr**, v. 2, n. 5, p. 438-454, 2008.

MAPLE, J. R.; HWANG, M. J.; STOCKFISCH, T. P.; DINUR, U.; WALDMAN, M.; EWIG, C. S.; HAGLER, A. T. Derivation of class-Ii force-fields .1. methodology and quantum force-field for the alkyl hunctional-group and alkane molecules. **Journal of Computational Chemistry**, v. 15, n. 2, p. 162-182, 1994.

MARABEZI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar**. 2009. 158 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MARCHESSAULT, R. H.; HOWSMON, J. A. Experimental evaluation of the lateral-order distribution in cellulose. **Textile Research Journal**, v. 27, n. 1, p. 30-41, 1957.

MCKIBBINS, S. W.; HARRIS, J. F.; SAEMAN, J. F.; NEIL, W. K. Kinetics of the acid catalyzed conversion of glucose to 5-hydroxymethyl-2-furadehyde and levulinic acid. **Forest Products Journal**, v. 12, p. 17-23, 1962.

MILLETT, M. A.; BAKER, A. J.; SATTER, L. D. Physical and chemical pretreatments for enhancing cellulose saccharification. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 6, p. 125-153, 1976.

MILLETT, M. A.; EFFLAND, M. J.; CAULFIELD, D. F. Influence of fine grinding on the hydrolysis of cellulosic materials - acid vs. enzymatic. In: BROWN, J. R. D.; JURASEK, L. (Ed.). **Hydrolysis of cellulose**: mechanisms of enzymatic and acid catalysis. Washington: ACS, 1979. p. 71-89.

MILLETT, M. A.; MOORE, W. E.; SAEMAN, J. F. Preparation and properties of hydrocelluloses. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 46, n. 7, p. 1493-1497, 1954.

MOK, W. S. L.; ANTAL, M. J.; VARHEGYI, G. Productive and parasitic pathways in dilute acid-catalyzed hydrolysis of cellulose. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 31, n. 1, p. 94-100, 1992.

MONK, P. **Physical chemistry**: understanding our chemical world. Chichester: John Wiley, 2004. 618 p.

MOREHEAD, F. F. Ultrasonic disintegration of cellulose fibers before and after acid hydrolysis. **Textile Research Journal**, v. 20, n. 8, p. 549-553, 1950.

MORTIMER, R. G. **Physical chemistry**. 3. ed. Amsterdam: Elsevier, 2008. 1416 p.

MÜHLETHALER, K. **Cellulose ultrastructure of woody plants**. Syracuse: Syracuse University Press, 1965. 603 p.

NEHLS, I.; WAGENKNECHT, W.; PHILIPP, B.; STSCHERBINA, D. Characterization of cellulose and cellulose derivatives in solution by high-resolution C-13-NMR spectroscopy. **Progress in Polymer Science**, v. 19, n. 1, p. 29-78, 1994.

NEISH, A. C. Monomeric intermediates in the biosynthesis of lignin and related compounds. In: FREUDENBERG, K.; NEISH, A. C. (Ed.). **Constitution and biosynthesis of lignin**. Berlin: Springer-Verlag, 1968. p. 5-43.

NELSON, M. L. Apparent activation energy of hydrolysis of some cellulosic materials. **Journal of Polymer Science**, v. 43, n. 142, p. 351-371, 1960.

NIMZ, H. Beech lignin - proposal of a constitutional scheme. **Angewandte Chemie-International Edition in English**, v. 13, n. 5, p. 313-321, 1974.

NISHIYAMA, Y.; LANGAN, P.; CHANZY, H. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose 1 beta from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 31, p. 9074-9082, 2002.

NISHIYAMA, Y.; SUGIYAMA, J.; CHANZY, H.; LANGAN, P. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose 1(alpha), from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 47, p. 14300-14306, 2003.

NOGUEIRA, L. A. H. **Cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro: BNDS, 2008. 316 p.

OJUMU, T. V.; OGUNKUNLE, O. A. Production of glucose from lignocellulosic under extremely low acid and high temperature in batch process, auto-hydrolysis approach. **Journal of Applied Sciences**, v. 5, n. 1, p. 15-17, 2005.

ORTS, W. J.; HOLTMAN, K. M.; SEIBER, J. N. Agricultural chemistry and bioenergy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 11, p. 3892-3899, 2008.

PASQUINI, D.; PIMENTA, M. T. B.; FERREIRA, L. H.; CURVELO, A. A. S. Sugar cane bagasse pulping using supercritical CO₂ associated with co-solvent 1-butanol/water. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 34, n. 2, p. 125-131, 2005.

PERES DE PAULA, M. **Hidrólise ácida de polpa de sisal: características do processo heterogêneo e estudo das reações correlatas**. 2009. 142 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

PHILIPP, B.; JACOPIAN, V.; LOTH, F.; HIRTE, W.; SCHULZ, G. Hydrolysis of cellulose. In: BROWN, R. D., JR; JURASEK, L. (Ed.). **Mechanisms of enzymatic and acid catalysis**. Washington: Advances in Chemical Series, 1979. 181, 399 p.

PHILIPP, H. J.; NELSON, M. L.; ZIIFLE, H. M. Crystallinity of cellulose fibers as determined by acid hydrolysis. **Textile Research Journal**, v. 17, n. 11, p. 585-596, 1947.

PILATH, H. M.; NIMLOS, M. R.; MITTAL, A.; HIMMEL, M. E.; JOHNSON, D. K. Glucose reversion reaction kinetics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 10, p. 6131-6140, 2010.

PLOW, R. H.; SAEMAN, J. F.; TURNER, H. D.; SHERRARD, E. C. The rotary digester in wood saccharification. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, n. 1, p. 36-43, 1945.

QURESHI, N.; DIEN, B. S.; NICHOLS, N. N.; SAHA, B. C.; COTTA, M. A. Genetically engineered *Escherichia coli* for ethanol production from xylose - Substrate and product inhibition and kinetic parameters. **Food and Bioproducts Processing**, v. 84, n. C2, p. 114-122, 2006.

RAMIRES, E. C. **Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glioxal reforçadas com fibras naturais**. 2010. 277 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

REDDY, N.; YANG, Y. Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. **Trends in Biotechnology**, v. 23, n. 1, p. 22-27, 2005.

RODRIGUEZ-CHONG, A.; RAMIREZ, J. A.; GARROTE, G.; VAZQUEZ, M. Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: a kinetic assessment. **Journal of Food Engineering**, v. 61, n. 2, p. 143-152, 2004.

RUBIN, E. M. Genomics of cellulosic biofuels. **Nature**, v. 454, n. 7206, p. 841-845, 2008.

SAEMAN, J. F. Kinetics of wood saccharification - hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute acid at high temperature. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, n. 1, p. 43-52, 1945.

SAEMAN, J. F. Key factors in the hydrolysis of cellulose. In: KLASS, D. L. (Ed.). **Biomass as a nonfossil fuel source**. Washington: ACS, 1981. v. 144, 185-197.

SARKANEN, K. V. Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. (Ed.). **Precursors and their polymerization**. New York: Wiley-Interscience, 1971. p. 43-94.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, J., A.E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, p. 786-794, 1959.

SHARPLES, A. The hydrolysis of cellulose .1. the fine structure of egyptian cotton. **Journal of Polymer Science**, v. 13, n. 70, p. 393-401, 1954a.

SHARPLES, A. The hydrolysis of cellulose .2. acid sensitive linkages in egyptian cotton. **Journal of Polymer Science**, v. 14, n. 73, p. 95-104, 1954b.

SHARPLES, A. The hydrolysis of cellulose and its relation to structure. **Transactions of the Faraday Society**, v. 53, n. 7, p. 1003-1013, 1957.

SHARPLES, A. The hydrolysis of cellulose and its relation to structure .2. **Transactions of the Faraday Society**, v. 54, n. 6, p. 913-917, 1958.

SHIJUN, K. Ultrastructure of bagasse and distribution of hemicellulose across its cell wall. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 17, n. 5, p. 507-514, 1983.

SILVA, I. S. R. D. **Utilização de um algoritmo de caminho mínimo no processo de recolhimento do palhiço da cana-de-açúcar**. 2009. 71 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Agrônômicas Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2009.

SJÖSTROM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 1993. 293 p.

SMITH, P. C.; GRETHLEIN, H. E.; CONVERSE, A. O. Glucose decomposition at high temperature, mild acid, and short residence times. **Solar Energy**, v. 28, n. 1, p. 41-48, 1982.

SOARES, P. A. Workshop em Hidrólise: a visão da DEDINI. Campinas: Centro de Ciência e Tecnologia do Bioetanol - CTBE, 2008. Disponível em: <
<http://www.bioetanol.org.br/hotsite/arquivo/editor/file/Presentation%20-%20Paulo%20Soares.pdf> >. Acesso em: 05 nov. 2010.

SONG, S. K.; LEE, Y. Y. Counter-current reactor in acid catalyzed cellulose hydrolysis. **Chemical Engineering Communications**, v. 17, n. 1-6, p. 23-30, 1982.

SPIRIDON, L.; POPA, V. I. Hemicelluloses: major sources, properties and applications. In: BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. (Ed.). **Monomers, polymers and composites from renewable resource**. Amsterdam: Elsevier, 2008. p. 289-304.

SPRINGER, E. L. Hydrolysis of aspenwood xylan with aqueous solutions of hydrochloric acid. **Tappi**, v. 49, n. 3, p. 102-106, 1966.

STEPHENS, C. H.; WHITMORE, P. M.; MORRIS, H. R.; BIER, M. E. Hydrolysis of the amorphous cellulose in cotton-based paper. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 4, p. 1093-1099, 2008.

STOCKER, M. Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 47, n. 48, p. 9200-9211, 2008.

SUN, J. X.; SUN, X. F.; SUN, R. C.; SU, Y. Q. Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 195-204, 2004.

TANG, L. G.; HON, D. N. S.; PAN, S. H.; ZHU, Y. Q.; WANG, Z.; WANG, Z. Z. Evaluation of microcrystalline cellulose. I. changes in ultrastructural characteristics during preliminary acid hydrolysis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 59, n. 3, p. 483-488, 1996.

THOMPSON, A.; ANNO, K.; WOLFROM, M. L.; INATOME, M. Acid reversion products from D-glucose. **Journal of the American Chemical Society**, v. 76, n. 5, p. 1309-1311, 1954.

THOMPSON, D. R.; GRETHLEIN, H. E. Design and evaluation of a plug flow reactor for acid-hydrolysis of cellulose. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 18, n. 3, p. 166-169, 1979.

TILLMAN, L. M.; ABASEED, A. E.; LEE, Y. Y.; TORGET, R. Effect of transient variation of temperature on acid-hydrolysis of aspen hemicellulose. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 20-1, p. 107-117, 1989.

TIMELL, T. E. Acid hydrolysis of glycosides .I. general conditions effect of nature of aglycone. **Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie**, v. 42, n. 6, p. 1456-1472, 1964.

TORGET, B.; NAGLE, N.; HAYWARD, T. K.; ELANDER, R. Total hydrolysis of lignocellulosic biomass using very dilute acid for ethanol production – a novel continual shrinking-bed countercurrent reactor design. In: SYMPOSIUM ON BIOTECHNOLOGY FOR FUELS AND CHEMICALS, 19., 1997, Colorado Springs. **Proceedings...** Colorado, USA, 1997. v. 4.

TORGET, R.; HATZIS, C.; HAYWARD, T. K.; HSU, T. A. N.; PHILIPPIDIS, G. P. Optimization of reverse-flow, two-temperature, dilute-acid pretreatment to enhance biomass conversion to ethanol. **Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology**, v. 57-58, p. 85-101, 1996.

TORGET, R.; TEH-AN, H. Two-temperature dilute-acid prehydrolysis of hardwood xylan using a percolation process. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 45-46, n. 1, p. 5-22, 1994.

TRIANA, O.; LEONARD, M.; SAAVEDRA, F.; FERNÁNDEZ, N.; GÁLVEZ, G.; PEÑA, E. **Atlas del bagazo de la caña de azucar**. México: GEPLACEA/PNUD/ICIDCA, 1990. 143 p.

VAN WYK, J. P. H. Biotechnology and the utilization of biowaste as a resource for bioproduct development. **Trends in Biotechnology**, v. 19, n. 5, p. 172-177, 2001.

VINK, H. Degradation of cellulose and cellulose derivatives by acid hydrolysis. **Makromolekulare Chemie**, v. 94, n. 1, p. 1-14, 1966.

WATANABE, S.; HAYASHI, J.; AKAHORI, T. Molecular chain conformation and crystallite structure of cellulose .1. fine-structure of rayon fibers. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 12, n. 5, p. 1065-1087, 1974.

WILKIE, K. C. B. The hemicelluloses of grasses and cereals. In: TIPSON, R. S.; DEREK, H. (Ed.). **Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry**. Old Aberdeen: Academic Press, 1979. v. 36, p. 215-264.

WRIGHT, J. D.; BERGERON, P. W.; WERDENE, P. J. Progressing Batch Hydrolysis Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, n. 4, p. 699-705, 1987.

WRIGHT, M. M.; BROWN, R. C. Comparative economics of biorefineries based on the biochemical and thermochemical platforms. **Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr**, v. 1, n. 1, p. 49-56, 2007.

XIANG, Q. **Conversion of lignocellulosic substrate into chemicals: kinetic study of dilute acid hydrolysis and lignin utilization**. 2002. 163 f. Tese (Doutorado) - Universidade de Auburn, Alabama, 2002.

XIANG, Q.; KIM, J. S.; LEE, Y. Y. A comprehensive kinetic model for dilute-acid hydrolysis of cellulose. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 105, p. 337-352, 2003a.

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

XIANG, Q.; LEE, Y. Y.; TORGET, R. W. Kinetics of glucose decomposition during dilute-acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 113-16, p. 1127-1138, 2004.

ZEIKUS, J. G.; JAIN, M. K.; ELANKOVAN, P. Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 51, n. 5, p. 545-552, 1999.

ZERVOS, S.; MOROPOULOU, A. Cotton cellulose ageing in sealed vessels. Kinetic model of autocatalytic depolymerization. **Cellulose**, v. 12, n. 5, p. 485-496, 2005.

ZOU, X.; UESAKA, T.; GURNAGUL, N. Prediction of paper permanence by accelerated aging .1. kinetic analysis of the aging process. **Cellulose**, v. 3, n. 4, p. 243-267, 1996.

ZUGENMAIER, P. Recent findings from structural studies of crystalline and liquid-crystalline celluloses and cellulose derivatives. **Papier**, v. 43, n. 12, p. 658-664, 1989.

Anexo I

A composição dos hidrolisados foi determinada por CLAE. Curvas de calibração para cada componente presente no hidrolisado foram feitas. Para tal foram preparadas soluções contendo os seguintes padrões de grau de pureza cromatográfico: celobiose, glicose, xilose, arabinose, ácido fórmico e ácido levulínico em oito concentrações distintas. A figura 96 mostra os perfis de eluição dos padrões em coluna do tipo Aminex HPX 87H e mistura eluente composta de H_2SO_4 5 mmol/L bombeada com fluxo de 0,6 mL/min. A tabela 71 mostra as concentrações de cada um dos padrões utilizados na preparação das curvas de calibração.

Figura 96 - Cromatograma mostrando os perfis de eluição dos padrões celobiose, glicose, xilose, arabinose, ácido fórmico e ácido acético em várias concentrações

As figuras 97a e b mostram cromatogramas das soluções coletadas após a hidrólise da polpa celulósica de fibra de bagaço de cana em H_2SO_4 0,07% a 210°C (a) e 230°C (b) em diferentes intervalos de tempo.

Tabela 71 - Concentração dos padrões cromatográficos utilizados na preparação das curvas de calibração

Padrão	Concentração dos padrões de grau cromatográfico (g/L)					
	Celobiose	Glicose	Xilose	Arabinose	Ácido Fórmico	Ácido Acético
I	0,671	0,824	0,578	0,557	0,780	0,444
II	0,266	0,368	0,297	0,281	0,290	0,340
III	0,191	0,198	0,187	0,197	0,261	0,254
IV	0,537	0,659	0,462	0,446	0,624	0,355
V	0,403	0,494	0,347	0,334	0,468	0,266
VI	0,096	0,099	0,094	0,099	0,131	0,127
VII	0,053	0,074	0,059	0,056	0,058	0,068
VIII	0,000	1,760	1,568	0,000	0,000	0,000

Figura 97 - Cromatogramas das soluções coletadas após a hidrólise da polpa celulósica de fibra de bagaço de cana em (a) H₂SO₄ 0,07% a 210°C e (b) H₂SO₄ 0,07% a 230°C

As figuras 98a e b mostram cromatogramas das soluções coletadas após a hidrólise da polpa celulósica de fibra de bagaço de cana em HCl 0,05% a 210°C (a) e 230°C (b) em diferentes intervalos de tempo. As figuras 99a e b mostram cromatogramas das soluções de glicose coletadas após os experimentos de degradação em H₂SO₄ 0,07% a 210°C (a) e HCl 0,05% a 210°C (b) em diferentes intervalos de tempo.

Figura 98 - Cromatogramas das soluções coletadas após a hidrólise da polpa celulósica de fibra de bagaço de cana em (a) HCl 0,05% a 210°C e (b) HCl 0,05% a 230°C

Figura 99 - Cromatogramas das soluções de glicose coletadas após os experimentos de degradação em (a) H₂SO₄ 0,07% a 210°C e (b) HCl 0,05% a 210°C

As massas molares numérica média e ponderal média da polpa celulósica de fibra de bagaço antes e após as hidrólises em solução aquosa de ácido sulfúrico 0,07% e em ácido clorídrico 0,05% foram determinadas por cromatografia de permeação em gel. A calibração foi feita com o padrão pullulan (Polymer Laboratories) e as massas molares usadas foram: 1600000, 380000, 200000, 107000, 48000, 23700, 12200, 5800, 738, 342 (celobiose), 180 (glicose) e 150 g/mol (xilose). A figura 100 mostra os perfis de eluição dos padrões em sistema de colunas em série composto de pré-coluna Plgel 10 μ m, Plgel 10 μ m Mixed-B, Plgel 10 μ m Mixed-B e mistura eluente de DMAc/LiCl 0,5% com fluxo 0,6 mL/min.

Figura 100 - Cromatograma mostrando os perfis de eluição dos padrões de Pullulan, celobiose, glicose e xilose em várias concentrações

As figuras 101a e b mostram cromatogramas da polpa celulósica de fibra de bagaço antes da hidrólise e dos resíduos dessa polpa após a hidrólise em H_2SO_4 0,07% a 210°C (a) e 230°C (b) em diferentes intervalos de tempo. As figuras 102a e b mostram cromatogramas da polpa celulósica de fibra de bagaço antes da hidrólise

e dos resíduos dessa polpa após a hidrólise em HCl 0,05% a 210°C (a) e 230°C (b) em diferentes intervalos de tempo.

Figura 101 - Cromatogramas mostrando os perfis de eluição da polpa celulósica de fibra de bagaço antes da hidrólise e dos resíduos após a hidrólise em (a) H₂SO₄ 0,07% a 210°C e (b) H₂SO₄ 0,07% a 230°C em diferentes intervalos de tempo

Figura 102 - Cromatogramas mostrando os perfis de eluição da polpa celulósica de fibra de bagaço antes da hidrólise e dos resíduos após a hidrólise em (a) HCl 0,05% a 210°C e (b) HCl 0,05% a 230°C em diferentes intervalos de tempo

As figuras 103a e b mostram difratogramas da polpa celulósica de fibra de bagaço antes da hidrólise e dos resíduos dessa polpa após a hidrólise em H_2SO_4 0,07% a 210°C (a) e 230°C (b) em diferentes intervalos de tempo.

Figura 103 - Difratogramas da polpa celulósica antes da hidrólise e dos resíduos após a hidrólise em (a) H_2SO_4 0,07% a 210°C e (b) H_2SO_4 0,07% a 230°C

Figura 104 - Difratogramas da polpa celulósica antes da hidrólise e dos resíduos após a hidrólise em (a) HCl 0,05% a 210°C e (b) HCl 0,05% a 230°C