

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde a
redação final de Tese defen-
dida por Humberto Conrado
Duarte e aprovada pela
Comissão Julgadora.
15/01/90 Ulf Schuchardt

Hidrólise de Bagaço de Cana com
Ácido Clorídrico Concentrado

Humberto Conrado Duarte
Tese de Doutorado

Orientador: Ulf Friedrich Schuchardt

novembro 1989

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

"O temor do Senhor é o princípio da sabedoria.
Salmos 111:10

Dedico à

Rai

Raquel

Paulo Henrique

Débora

Alice

Agradecimentos

Ao Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte pela oportunidade;

Ao Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt pela orientação e confiança;

À Profa. Dra. Inés Joeques pela co-orientação na parte do trabalho com membranas;

Ao Prof. Dr. Zacheu Luis dos Santos, ex-chefe do Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pelo apoio;

Ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas pelas condições de trabalho proporcionadas;

Aos companheiros de trabalho Adilson, André, Bete, Carlos Augusto, Dias, Eduardo, Fátima, Flávio, Macedo, Ortellado, Osvaldo e Stade, pela amizade e colaboração;

Aos técnicos Luis, Márcia e Fontana, do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pela cooperação;

A todos os professores, alunos e funcionários, do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho;

À CAPES-PICD pela bolsa concedida;

À Fundação de Ampararo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e à Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

ABREVIACÕES	I
RESUMO	II
ABSTRACT	III
1. INTRODUÇÃO	
1.1. Biomassa: Características e Potencial Químico.	01
1.2. Bagaço de Cana	02
1.3. Métodos de conversão de biomassa.	03
1.4. Hidrólise e aproveitamento de biomassa.	05
1.4.1. Hidrólise ácida de biomassa.	10
1.4.2. Histórico da hidrólise ácida de biomassa.	12
1.4.3. Processos de hidrólise com ácido clorídrico concentrado.	15
1.4.4. Processos de hidrólise com ácido clorídrico gasoso.	18
1.4.5. Morfologia da celulose e seu efeito sobre a hidrólise.	22
1.4.6. Mecanismo da hidrólise ácida de ligações glicosídicas.	25
1.4.7. Cinética da hidrólise ácida de celulose.	26
1.4.8. Subprodutos da hidrólise ácida.	30
1.4.9. Degradação da lignina na presença de ácidos.	34
1.5. Preparação do material lignocelulósico para hidrólise.	36
1.5.1. Intumescimento e dissolução da celulose.	38
1.5.2. Efeito de ultra-som sobre a hidrólise ácida.	39
1.6. Utilização de membranas em processos de separação.	41

2. OBJETIVOS	44
3. EXPERIMENTAL	
3.1. Equipamentos.	45
3.1.1. Reator de PVC.	45
3.1.2. Reator de vidro.	45
3.1.3. Banho termostatzado.	47
3.1.4. Sistema de agitação.	47
3.1.5. Banhos de ultra-som.	47
3.1.6. Membranas.	48
3.1.7. Cella de pervaporação.	48
3.1.8. Autoclave.	49
3.2. Reagentes.	50
3.3. Procedimentos.	50
3.3.1. Preparação do bagaço.	50
3.3.2. Pré-hidrólise.	50
3.3.3. Hidrólise com agitação.	50
3.3.4. Hidrólise com irradiação ultra-sônica.	51
3.3.5. Análise dos açúcares redutores.	52
3.3.6. Pervaporação.	52
3.3.7. Obtenção do hidrolisado para pervaporação	53
3.3.8. Liquefação da lignina.	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1. Composição do bagaço.	56
4.2. Influência da concentração do ácido sobre a hidrólise.	56
4.3. Influência do tempo de reação sobre a hidrólise.	59
4.4. Influência da agitação.	61
4.5. Promoção com cátions metálicos.	62
4.6. Promoção por irradiação ultra-sônica.	72

4.7. Separação do ácido por pervaporação.	78
4.8. Comportamento da membrana.	87
4.9. Sistema de pervaporação.	89
4.10. Reatividade da lignina hidrolítica.	91
4.11. Materiais para equipamentos.	95
5. CONCLUSÕES	96
6. PERSPECTIVA	100
7. BIBLIOGRAFIA	102

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Métodos de utilização direta ou de conversão de biomassa.	04
Esquema 2. Produtos químicos derivado de hemicelulose através da hidrólise.	07
Esquema 3. Produtos químicos derivados de celulose através da hidrólise.	08
Esquema 4. Produtos químicos derivados da lignina.	09
Esquema 5. Degradação de hexoses e pentoses em ácido sulfúrico diluído a quente.	31
Esquema 6. Exemplos de reações de hidrólise sob irradiação ultra-sônica.	41
Esquema 7. Sequência experimental.	50a

ÍNDICE DE FIGURAS

Figuras 1a e 1b. Ligações intramoleculares e intermoleculares em duas moléculas de celulose adjacentes.	23
Figura 2. Pacote de moléculas de celulose no retículo cristalino.	23
Figura 3. Unidade de espaço monoclinico de celulose.	23
Figura 4. Mecanismo de hidrólise ácida de ligações glicosídicas.	25
Figura 5. Conversão de madeira com H_2SO_4 2,0% em função do tempo de residência para diferentes temperaturas.	28
Figura 6. Aldeídos totais derivados de lignina em função do tempo de hidrólise de madeira, para diferentes concentrações de ácido clorídrico.	36
Figura 7. Diagrama do reator de PVC.	46

Figura 8. Diagrama do reator de vidro.	46
Figura 9. Diagrama do reator de pervaporação.	49
Figura 10. Diagrama do sistema de pervaporação.	53
Figura 11. Rendimento de açúcares redutores antes e após pós-hidrólise em função da concentração de HCl.	58
Figura 12. Conversão de bagaço pré-hidrolisado em função da concentração de cloreto de lítio.	75
Figura 13. Rendimento de açúcares redutores antes da pós-hidrólise em função da concentração de cloreto de lítio.	77
Figura 14. Rendimento de açúcares redutores após pós-hidrólise em função da concentração de cloreto de lítio.	77
Figura 15. Pervaporação de HCl em função da vazão para solução de HCl 37,5%.	79
Figura 16. Pervaporação de HCl em função do tempo para solução de HCl 37,5%.	80
Figura 17. Pervaporação de HCl em função do tempo para soluções de diferentes concentrações de HCl.	81
Figura 18. Pervaporação de HCl em função do tempo para solução de HCl 37,5% com $0,4 \text{ mol de LiCl l}^{-1}$.	82
Figura 19. Pervaporação de HCl em função do tempo sem pressão e em regime estacionário para diferentes soluções.	83
Figura 20. Pervaporação de HCl em função do tempo para hidrolisado.	84
Figura 21. Pervaporação de HCl em função do tempo para hidrolisado com cloreto de lítio.	86
Figura 22. Pervaporação de HCl em função do tempo para diferentes soluções.	87

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos de aplicações de lignina.	9
Tabela 2. Condições e rendimentos de produtos de diferentes processos.	19
Tabela 3. Dimensões da célula unitária da celulose; força e natureza das diferentes ligações.	24
Tabela 4. Características dos banhos de ultra-som utilizados.	48
Tabela 5. Composição percentual do bagaço de cana (base seca).	56
Tabela 6. Conversão do bagaço pré-hidrolisado em função da concentração de HCl.	57
Tabela 7. Conversão de bagaço pré-hidrolisado e rendimento de açúcares redutores, antes e após pós-hidrólise com HCl 37,5% e 44,0%.	60
Tabela 8. Conversão de bagaço pré-hidrolisado com HCl 37,5% em função do tempo.	61
Tabela 9. Conversão de bagaço pré-hidrolisado em função da concentração do ácido, do cloreto de lítio, do tempo e da temperatura.	63
Tabela 10. Conversão de bagaço pré-hidrolisado e rendimento de açúcares redutores com ácido clorídrico 37,5% em função do cloreto de lítio, do tempo e da temperatura.	65
Tabela 11. Conversão de bagaço pré-hidrolisado e rendimento de açúcares redutores com HCl 37,5% em função do tempo e das concentrações de cloreto de zinco e férrico.	68
Tabela 12. Conversão de bagaço pré-hidrolisado com HCl 37,5%, em função do tempo, do promotor salino e sua concentração.	71
Tabela 13. Conversão de bagaço pré-hidrolisado e promoção	

ultra-sônica com HCl 37,0% em função da frequência de irradiação.	72
Tabela 14. Conversão de bagaço pré-hidrolisado em função da concentração de ácido clorídrico.	73
Tabela 15. Conversão de bagaço pré-hidrolisado e rendimento de açúcares redutores, com HCl 39,0%, em função da frequência da irradiação ultra-sônica.	74
Tabela 16. Conversão de bagaço pré-hidrolisado e promoção ultra-sônica, com HCl 37,5%, em função da frequência de irradiação e da concentração de cloreto de lítio.	76
Tabela 17. Pervaporação de HCl 37,5% em função da vazão.	79
Tabela 18. Conversão e rendimento em óleo da liquefação de ligninas de diferentes origens.	92
Tabela 19. Atribuição das bandas de absorção no infravermelho do óleo obtido da liquefação da lignina de hidrólise com HCl.	94

ABREVIACÕES

bph bagaço pré-hidrolisado

HMF 5-hidroximetil-2-furaldeido

LHC lignina-hemicelulose-celulose

PVC cloreto de polivinila

PTFE politetrafluoretileno

US ultra-som

Termos Principais.

Pré-hidrólise: hidrólise preliminar do bagaço de cana para remoção da hemicelulose.

Pós-hidrólise: hidrólise (secundária) do hidrolisado, após sua diluição, para converter oligômeros e produtos de reversão, formados na hidrólise de bph, à D-glicose.

Título : HIDRÓLISE DE BAGAÇO DE CANA COM ÁCIDO CLORÍDRICO
CONCENTRADO

Autor : Humberto Conrado Duarte

Orientador : Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Instituição : Unicamp - Instituto de Química, C. Postal 6154 -
13.081 - Campinas - SP

A concentração mínima de ácido clorídrico, necessária para efetuar a hidrólise de bagaço de cana pré-hidrolisado a 50°C é 39,0%. O tempo apropriado de reação é 20 min, sendo fundamental a agitação. Cátions metálicos promovem esta reação e permitem a utilização do ácido clorídrico comercial (37,5%). Com 16 mmol LiCl g⁻¹ bph, em 20 min, a conversão é de 66,7% e 612 mg de açúcares redutores g⁻¹ bph são obtidas após pós-hidrólise. Cloreto de zinco é um promotor mais suave; com 8 mmol ZnCl₂ g⁻¹ bph, em 30 min, a conversão é de 65,5% e 650 mg de açúcares redutores g⁻¹ bph são obtidas após pós-hidrólise. Cloreto férrico é um promotor muito fraco para a hidrólise da celulose, porém, bom para a hidrólise de oligômeros. Os cloretos de alumínio, cálcio, estanho e sódio e os óxidos de ferro (III) e vanádio (V) não promovem a reação.

Ultra-som também promove esta reação, apresentando maior eficiência com as frequências mais baixas. Os efeitos são mais pronunciados para as reações com HCl 38,0%, sendo a promoção máxima de 34,0% observada com irradiação à frequência de 25 kHz. A combinação ultra-som e cloreto de lítio resulta em efeito acumulado de promoções, que permite a redução do cloreto de lítio de 16 para 4 mmol g⁻¹ bph com ácido clorídrico comercial e irradiação de 25 kHz. Irradiação de frequências mais altas requerem concentrações maiores de cloreto de lítio.

Membranas de PTFE são efetivas na separação do ácido clorídrico por pervaporação. A eficiência é fortemente dependente da concentração do ácido, dependente, em proporção bem reduzida, do fluxo e, quase independente da pressão estática da solução. A presença de cloreto de lítio e açúcares, isolada ou conjuntamente, promove a pervaporação, aumentando a pressão de vapor do ácido na solução. O cloreto de lítio provoca modificações permanentes na membrana melhorando sua eficiência. A melhor eficiência alcançada a 40°C é $1,8 \times 10^{-2}$ mmol min⁻¹ cm⁻² com HCl 37,5% e 0,4 mol LiCl l⁻¹. A cela de pervaporação construída mostrou-se prática e adequada para o processo. O sistema utilizado para o controle das variáveis do estudo é versátil, de simples manuseio e montagem.

A lignina obtida como resíduo tem reatividade reduzida, apresentando apenas 9,2% de rendimento em óleo pesado na liquefação com formiato a 240°C. Porém, é apropriada para a produção de coque metalúrgico. Comprovou-se que PVC e nióbio metálico, são materiais apropriados para construção ou revestimento dos equipamentos resistentes às condições do processo.

Abstract

The lowest concentration of hydrochloric acid which allows the hydrolysis of pre-hydrolyzed sugar cane bagasse at 50°C is 37.0%. Agitation is very important and the best reaction time is 20 min. Metallic cations were found to enhance this reaction, allowing the use of commercial hydrochloric acid (37.5%). In the presence of 16 mmol LiCl g⁻¹ phb, the conversion is 66.7% and 612 mg of reducing sugars g⁻¹ phb are obtained after post-hydrolysis. Zinc chloride is a weaker promoter; with 8 mmol ZnCl₂ g⁻¹ phb a conversion of 65.5% is observed after 30 min and a yield of 630 mg of reducing sugars g⁻¹ phb is obtained after post-hydrolysis. Ferric chloride is a very weak promoter for the hydrolysis of cellulose, but good for the hydrolysis of sugar oligomers. The chlorides of aluminum, calcium, tin and sodium as well as the oxides of iron (III) and vanadium (V) do not promote the reaction.

Ultra-sound also promotes the reaction, showing greater efficiency at lower frequencies. At a frequency of 25 kHz the highest promotion (34.0%) is observed with 38.0% hydrochloric acid. The combination of ultra-sound and lithium chloride shows an accumulative effect of the promotions. Irradiation with 25 kHz allows the reduction of lithium chloride from 16 to 4 mmol g⁻¹ phb with commercial hydrochloric acid. The higher frequencies need higher concentrations of lithium chloride.

PTFE membranes are effective in the separation of hydrochloric acid by pervaporation. The efficiency depends strongly on the concentration of the acid, weakly on the flow rate and is nearly independent of the static pressure of the solution. The presence of lithium chloride and sugars promote the pervaporation through an increase of the vapor pressure of the acid in the solution. Lithium chloride induces permanent modifications in the membrane which increases its efficiency. The highest efficiency obtained at 40°C is 1.8×10^{-2} mmol min⁻¹ cm⁻² for HCl 37.5% with 0.4 mol LiCl l⁻¹. The constructed pervaporation cell is shown to be practical and adequate for this process. The pervaporation system used for the control of the variables is versatile and simple to mount and handle.

The lignin obtained as a residue in this work shows very low reactivity. Its liquefaction with formate at 240°C gives a 9.2% yield of heavy oil. On the other hand, it is appropriate for the production of metallurgical coke. It is shown that PVC and metallic niobium are appropriate materials for the construction or lining of the equipments used in this process as they withstand the reaction conditions.

1. Introdução

1.1. Biomassa: características e potencial químico.

Em toda a história da humanidade, a biomassa vegetal - todo e qualquer material produzido por biossíntese - e em especial a madeira, tem sido utilizada principalmente como combustível. Apesar da indústria de papel consumir grande volume de biomassa, ainda hoje a combustão é a maneira mais empregada para seu aproveitamento, em razão da abundância, do baixo custo, da fácil estocagem e do teor extremamente baixo de enxofre.

Contudo, a composição química da biomassa que apresenta, em média, 50% de carbono, 44% de oxigênio e 6% de hidrogênio, não é apropriada para combustão. Isto porque a presença acentuada de oxigênio combinada com a umidade (tipicamente superior a 20%) reduz a capacidade calorífica. A composição não apresenta diferenças significativas em função da idade, variedade genética ou outros fatores [1]. Se a composição da biomassa fosse tão variada quanto sua morfologia, seria necessário tratar com milhares de compostos na tentativa de conversão a insumos químicos. Tal variação ocorre na verdade nos componentes que constituem a fração da biomassa chamada de extrativos, e incluem óleos voláteis, terpenos, ácidos graxos, álcoois polihidroxílicos, compostos nitrogenados, aromáticos e não saponificáveis. Os extrativos permitem até que espécies individuais possam ser diferenciadas e classificadas por um sistema de taxonomia química. Entretanto, de um modo global, as características comuns excedem muito em importância as diferenças, e somente um pequeno número de componentes da biomassa pode produzir quase todos os produtos químicos desejados, quando quantidade e não variedade é o

critério. Em plantas superiores a composição consiste fundamentalmente dos polissacarídeos celulose (40-50%) e hemicelulose (18-27%), e da lignina (18-27%). Sendo cerca de 95% da biomassa composta por apenas três polímeros, a conversão é grandemente simplificada. Outros componentes da biomassa incluem carboidratos não estruturais, como amido e sacarose, e proteínas.

Muito importante é o fato de que aproximadamente metade dos 50 produtos químicos comerciais mais importantes são oxigenados, o que confere à biomassa um potencial econômico. Cientificamente a biomassa foi declarada como mais apropriada à produção de insumos químicos do que à combustão [2].

Materiais orgânicos sintéticos tais como adesivos e borrachas indispensáveis à vida atual, dependem de uma fonte de carbono, o petróleo. Alternativamente, estes materiais podem ser produzidos a partir do carvão, mas a biomassa, precursora dos combustíveis fósseis, é a única fonte renovável de carbono.

Uma aplicação pouco interessante seria a conversão de biomassa em insumos não oxigenados. Embora seja conceitualmente possível converter oxigenados a hidrocarbonetos pela desidratação, a consequente redução (perda) de massa torna-se economicamente desinteressante.

1.2. Bagaço de cana

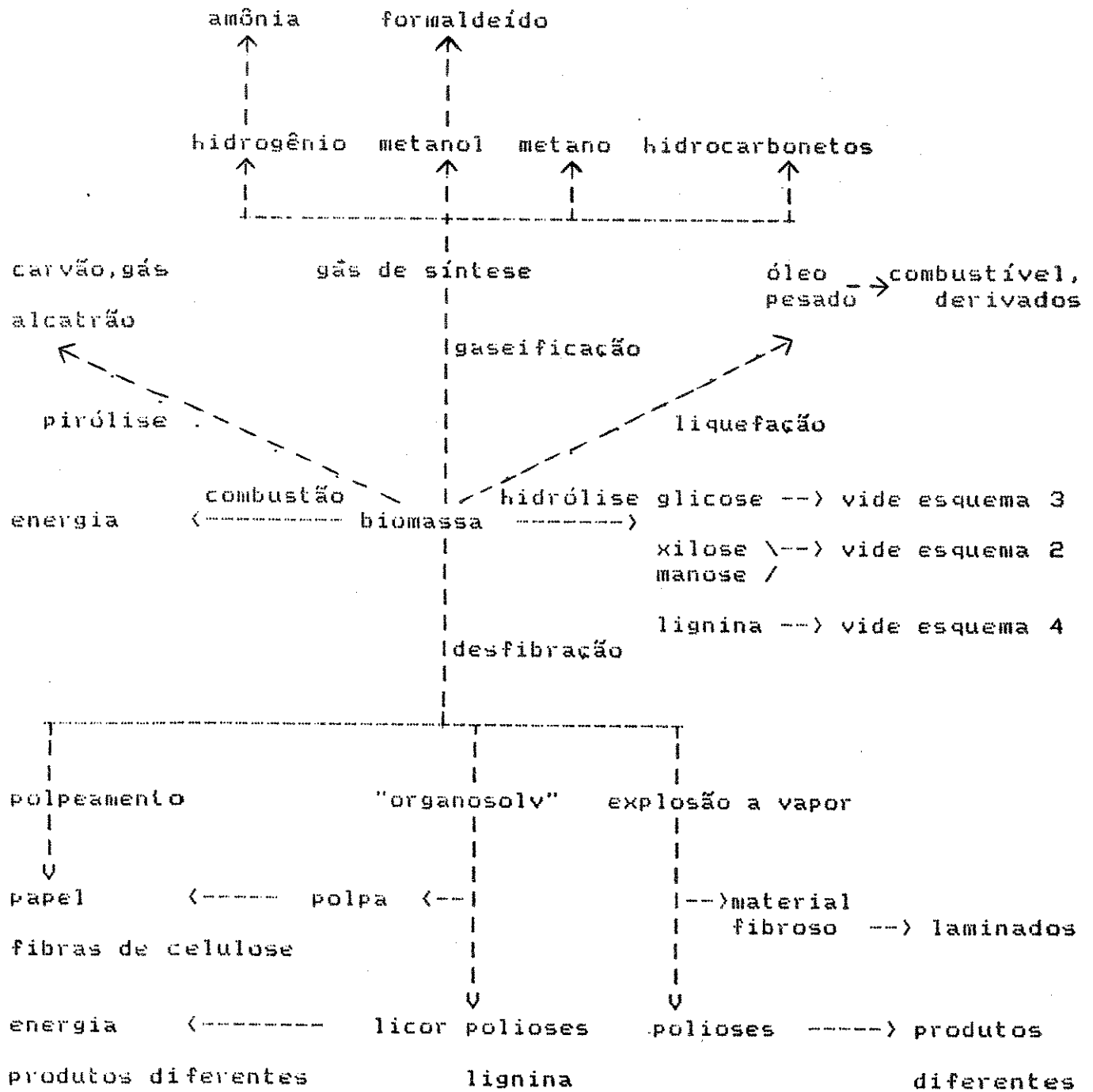
Como consequência do Proálcool, o Brasil dispõe hoje de grande oferta de bagaço de cana. Este, que há pouco tempo, era considerado um problema, fazendo com que as usinas fossem dimensionadas para queimá-lo quase por completo, passou a ser reconhecido como valioso em variadas aplicações. A simples queima do bagaço de cana não é muito valiosa devido a seu baixo calor de

combustão, aproximadamente $1.300 \text{ kcal kg}^{-1}$ [3]. Por isto, atualmente há um esforço para melhorar o balanço térmico da indústria canavieira visando o aproveitamento mais racional do bagaço. Técnica e economicamente é possível com sistemas térmicos bem regulados e caldeiras de alto rendimento a obtenção de sobras de até 40% de bagaço [4], que não seriam queimadas. Como cada tonelada de cana moída produz cerca de 300 kg de bagaço, é possível um excedente de até 120 kg por tonelada. Para uma produção anual próxima de 60 milhões de toneladas de bagaço, cerca de 24 milhões de toneladas estariam disponíveis a conversões químicas mais nobres.

Para o Brasil, o bagaço de cana não se torna importante somente pela abundância mas pelo fato de estar à disposição como subproduto na própria usina, sem despesas de coleta e transportes, traduzindo um custo reduzido como matéria-prima. Há ainda que se considerar o aspecto mais importante, o de que um aproveitamento racional e econômico do bagaço refletirá de modo positivo sobre o Proácool, podendo até mesmo se tornar o subsídio principal à sua viabilização econômica. Vale salientar que a álcoolquímica é muito sensível ao preço do álcool, uma vez que este representa 60% do custo final dos produtos, e que a mesma tem uma escala econômica compatível com as destilarias existentes, exigindo investimentos específicos menores que a petroquímica [5]. Assim, o aproveitamento do bagaço e de outros subprodutos deve ser melhor estudado para viabilizar implantações de indústrias álcoolquímicas anexas [6-8].

1.3. Métodos de conversão de biomassa.

As principais rotas de conversão direta de biomassa são apresentadas no Esquema 1.



Esquema 1. Métodos de utilização direta ou de conversão de biomassa.

A mais utilizada é a combustão para produção direta de energia. Os processos envolvendo desfibracão visam a utilização do material celulósico, descartando as hemiceluloses e a lignina para uso direto ou em conversões. Os processos térmicos de pirólise [9], gaseificação [10] e liquefacão [11], que são muito estudados para o carvão, também podem ser aplicados à biomassa produzindo gases e compostos líquidos de interesse industrial, além de carvão e alcatrão. A liquefacão requer altas temperaturas e pressões, com capitais de investimento e operação elevados [12,13]. A pirólise e a gaseificação também são necessariamente drásticas, operando a temperaturas elevadas (500 a 1000°C) e apresentando balanço energético desfavorável [14,15]. Todos estes são métodos não seletivos que atuam sobre a biomassa como um todo, não permitindo diferenciar nem explorar isoladamente as potencialidades da hemicelulose, da celulose e da lignina.

1.4. Hidrólise e o aproveitamento da biomassa.

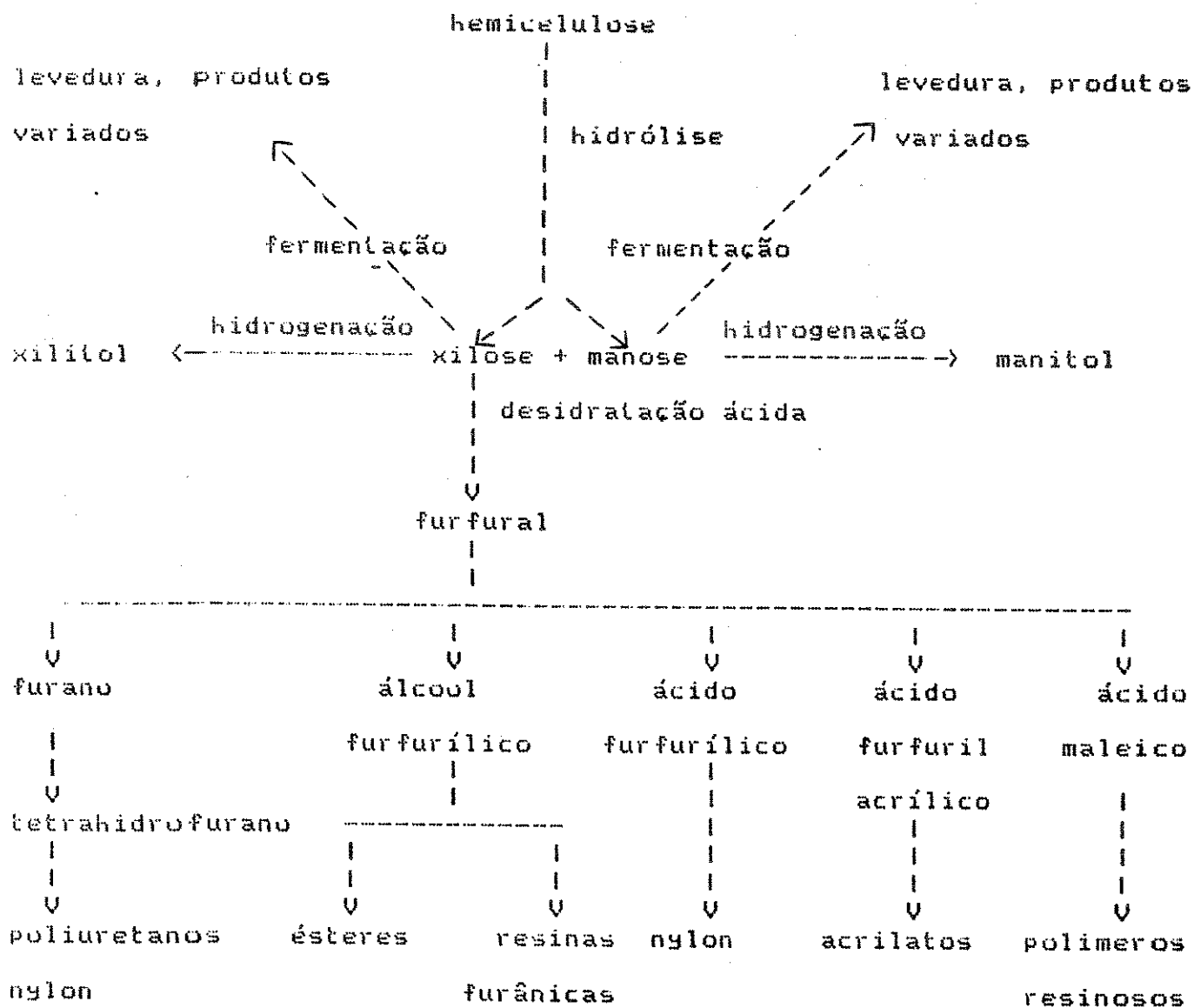
A hidrólise é um método que permite o aproveitamento individual dos potenciais dos três polímeros principais da biomassa, ao invés de provocar a conversão simultânea de todos eles. Sob condições apropriadas, a hidrólise de maneira seletiva oferece a possibilidade de conversão das hemiceluloses em monossacarídeos (principalmente xilose e manose) e da celulose em D-glicose. A lignina pode ser removida antes da hidrólise ou permanecer como resíduo da reação em função do método utilizado.

A hidrólise de biomassa tem sido estudada por mais de 100 anos, usando ácidos ou enzimas [16-21]. Embora a hidrólise enzimática de celulose possa proporcionar um rendimento de 100%

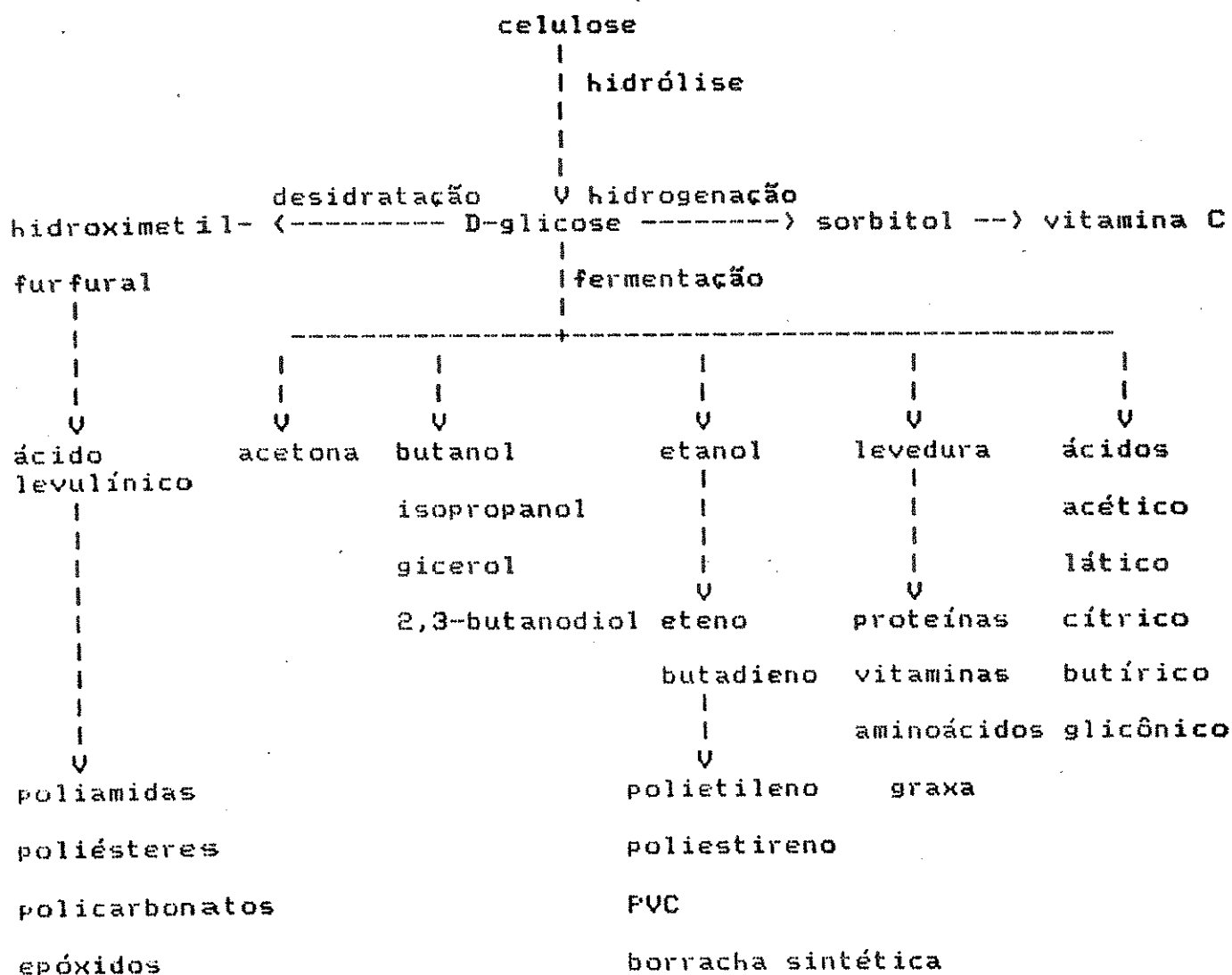
[22], ela é proibitivamente lenta, não permitindo até o momento o desenvolvimento de um processo economicamente viável. A capacidade do reator é muito superior aos da hidrólise ácida, envolvendo operação com elevados volumes de soluções diluídas, e a reciclagem do catalisador enzimático é complexa. Porém a restrição mais séria à utilização de enzimas na hidrólise de biomassa, é que a atividade enzimática é severamente restrita ou mesmo completamente bloqueada pela presença de lignina. Revestindo a celulose, a lignina torna o tamanho médio dos capilares na biomassa muito pequenos para a entrada das grandes moléculas enzimáticas, confinando o ataque à superfície externa. Portanto, torna-se imperioso um custoso pré-tratamento para aumentar a acessibilidade enzimática [23], removendo a lignina e destruindo a cristalinidade da celulose, outro obstáculo ao acesso da enzima.

A hidrólise ácida oferece as vantagens de atuação específica sem degradação prévia e tempos reduzidos de reação. Pode ser efetuada com ácidos diluídos ou concentrados, e seus problemas principais são relacionados com corrosão e recuperação do ácido. Pré-tratamentos que aumentem a área superficial e reduzam a cristalinidade da celulose promovem a reação. Enquanto que para a hidrólise enzimática a lignina deve ser previamente degradada, solubilizada e removida, na hidrólise ácida ela autocondensa-se durante a reação e permanece como resíduo insolúvel.

A hidrólise de hemicelulose torna possível as conversões indicadas no Esquema 2, e a da celulose as indicadas no Esquema 3.



Esquema 2. Produtos químicos derivados de hemicelulose através da hidrólise [66].

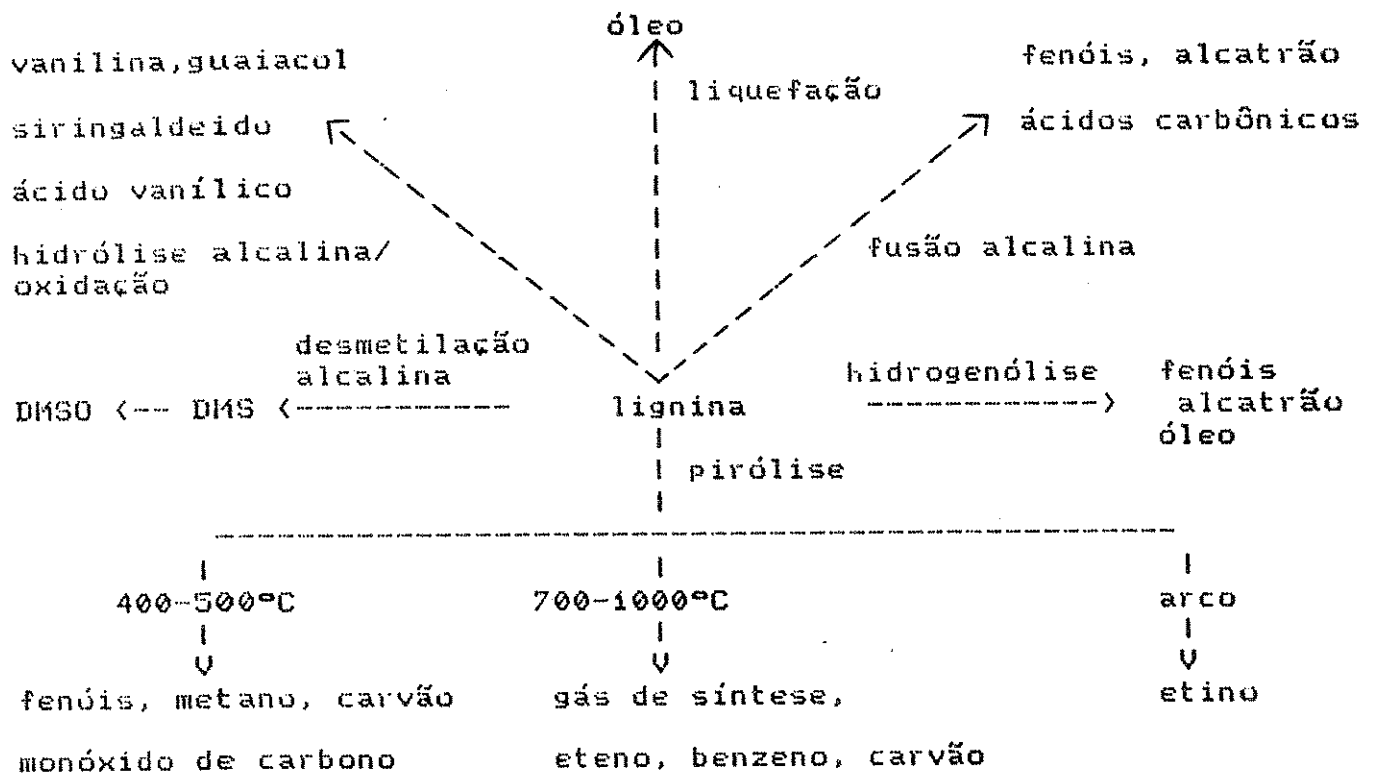


Esquema 3. Produtos químicos derivados da celulose através da hidrólise [66].

A lignina obtida com a hidrólise pode ter aproveitamentos variados que são classificados em combustível, polímeros modificados, pré-polímeros e fonte de insumos químicos de baixo peso molecular [24]. A Tabela 1 apresenta exemplos que ilustram algumas aplicações [25] e o Esquema 4 processos para sua conversão [26] em derivados importantes.

Tabela 1. Exemplos de aplicações de lignina [25].

função	aplicação
dispersante	carvão, pesticidas, tintas, pigmentos, cerâmica
emulsificante, estabilizante	solo, asfalto, ceras, borrachas, sabões e látex
sequestrante de metais	água industrial e micronutrientes em agricultura
aditivo	cimento, borrachas e plásticos.
ligante e adesivo	tintas de impressão, laminados e minérios.
co-reagente	uréia-formaldeídos, fenólicos, furanos, epóxidos - uretanos.
outras	coagulante de proteínas, protetor de colóides resinas de troca iônica, coque metalúrgico.



Esquema 4. Derivados químicos da lignina [26].

Entretanto, seu uso principal sempre foi como fonte de energia [27]. O conteúdo calorífico da lignina é estimado em 6.000 kcal kg⁻¹ [28], e na biomassa corresponde a 40% do valor combustível total [29].

1.4.1. Hidrólise ácida de biomassa.

A hidrólise ácida permite atuação seletiva inicial sobre a hemicelulose, heteropolissacarídeo ramificado de cadeia reduzida e amorfo, devido a diferenças estruturais com a celulose, homopolissacarídeo linear de cadeia muito longa e regiões cristalinas. A hemicelulose pode ser seletivamente hidrolisada em condições mais suaves [30-32], sob controle da concentração ácida e da temperatura, aos seus componentes monossacarídicos [33], sem afetar a celulose e com reduzido efeito sobre a lignina. Os monossacarídeos solúveis são separados do resíduo lignocelulósico e utilizados principalmente para fermentação. Esta reação chamada de pré-hidrólise [34], é importante para evitar uma mistura indesejável de monossacarídeos com o produto de hidrólise da celulose, a D-glicose. Ademais, a hidrólise da celulose exigindo condições mais drásticas, provocaria decomposições das pentoses da hemicelulose com formações de produtos que comprometem a fermentabilidade do hidrolisado [35]. Após isso, o resíduo lignocelulósico pode ser submetido à hidrólise principal sob condições determinadas, produzindo a D-glicose solúvel e liberando a lignina insolúvel com certo nível de autocondensações.

Os processos de hidrólise com ácido diluído são operados em temperaturas elevadas, produzindo soluções de açúcar em concentração de 10 a 12% e rendimentos limitados a 50-60%. Embora rendimentos

superiores sejam prováveis para reações com tempos reduzidos a temperaturas mais altas, há uma barreira de ordem operacional que é a falta de equipamentos de transferência de calor para aquecimento e resfriamento muito rápidos.

Muito embora os processos com ácido concentrado ofereçam resultados mais satisfatórios que os com ácido diluído, seus altos custos associados com a corrosão de equipamentos e a recuperação do ácido são uma barreira à viabilidade econômica. Estes fatores foram responsáveis pelo abandono do método e pela maior procura e desenvolvimento dos processos com ácido diluído.

Os processos utilizando ácido concentrado operam em temperaturas próximas a 50°C, pressão atmosférica (ou próxima) e com rendimentos em açúcares elevados (85% ou mais), produzindo hidrolisados concentrados. As variações principais podem estar no ácido utilizado e no sistema empregado para sua recuperação. Como o hidrolisado é concentrado, o método se torna apropriado à produção de açúcar cristalizado com menor consumo energético. Os ácidos mais comumente estudados são o sulfúrico, clorídrico, fluorídrico, trifluoracético e fórmico.

Embora Ost [36] tenha demonstrado, nos primórdios do século, que ácido sulfúrico concentrado a frio converta prontamente celulose em glicose, sua aplicação não recebeu maior atenção, devido à dificuldade elevada na recuperação do ácido. Até o momento, o melhor método (que se limita a 80%) é feito por diálise de difusão com uma membrana de troca iônica [1]. O ácido trifluoracético tem importantes vantagens sobre o ácido sulfúrico na hidrólise total de polissacarídeos puros; o tempo de reação é menor e não há necessidade da neutralização convencional, por ser o ácido

trifluoracético volátil, o que permite sua remoção por evaporação [37]. Entretanto a presença de lignina em materiais de origem vegetal dificulta a hidrólise. Os ácido fórmico e fluorídrico puros também fornecem bons rendimentos em hidrolisado, mas são parcialmente incorporados na glicose liberada [38,39].

O ácido clorídrico foi o mais estudado de todos e utilizado em várias aplicações industriais. Tem como vantagens a permeação fácil em materiais celulósicos, a volatilidade para sua recuperação e ainda o seu baixo custo.

1.4.2. Histórico da hidrólise ácida de biomassa.

A sacarificação de amido efetuada por Kirchhoff [40] em Petersburg em 1811 com ácido diluído, pode ser considerada como a precursora da sacarificação de biomassa vegetal. As primeiras tentativas para sacarificar madeira foram iniciadas alguns anos mais tarde. Braconnott [41] observou em 1819 que celulose podia ser convertida em açúcares fermentáveis pelo tratamento com ácido sulfúrico concentrado. Em suas experiências, reagiu materiais celulósicos diversos com H_2SO_4 95% a frio, completando a hidrólise com ácido sulfúrico diluído a quente. Em 1855, Melsens [40] usou ácido clorídrico diluído (3 a 5%) como meio de desintegração de raspas de madeira, enquanto que Béchamp [40], no ano seguinte, usou ácido sulfúrico concentrado.

Em 1892 Lindsey e Tollens [42] estudaram a ação de ácido diluído sobre a madeira, mas até 1898 nenhum avanço importante foi alcançado. Durante esse período Simonsen [43] estudou a reação com ácido sulfúrico sob pressão de 9 atm (alta pressão para a época). Devido à enorme quantidade de água utilizada combinada com a de

condensação do vapor, o hidrolisado era obtido em alto grau de diluição, o que inviabilizava o processo. Foi lamentável o fato de Simonsen não ter conseguido industrializar seu processo na Europa, uma vez que seu trabalho é considerado como clássico, porque as pesquisas posteriores confirmaram suas idéias.

Em 1900, Classen [44] reportou um processo com ácido sulfúrico que foi utilizado em plantas industriais nos EUA. O processo mostrou-se ineficiente principalmente por problemas de corrosão excessiva, tempo prolongado e quantidade elevada de ácido.

Após tentativas infrutíferas de aperfeiçoamento do Processo Classen, Ewen e Tomlinson introduziram modificações no Processo Simonsen dando origem ao chamado Processo Americano [16]. Assim, uma usina foi instalada em Georgetown hidrolisando raspas de madeira com H_2SO_4 0,5% sob pressão de 9 atm.

Na Alemanha a produção de álcool de madeira assumiu importância com a 1ª Guerra Mundial. Em 1916 uma planta utilizando o Processo Classen foi montada em Monheim, e posteriormente uma outra em Stettin. Como meio hidrolítico, foram utilizadas misturas de soluções diluídas dos ácidos clorídrico, sulfúrico e sulfuroso [40]. Embora os rendimentos tenham sido muito pouco superiores aos da planta americana e os custos elevados, as quantidades de álcool obtidas eram importantes pelas condições anormais da época.

Dos processos que utilizaram ácidos diluídos, o mais importante foi o idealizado por Schöller [45-47] operado com digestor em batelada. A primeira fábrica foi construída em Tornesch, Alemanha, em 1931. Cinco instalações industriais funcionaram na Europa entre 1931 e 1950, três na Alemanha, uma na Suíça e outra na

Suécia. Em 1935, a Cliffs-Dow Company construiu uma usina em Marquette (Michigan) utilizando o Processo Schöller e o Forest-Products Laboratory em 1943 introduziu modificações no processo que resultaram no Processo Madison [48], com uma fábrica em Springfield (Oregon).

Os trabalhos pioneiros com ácido concentrado foram publicados em 1910 por Willstätter e Zechmeister [40], comunicando que ácido clorídrico à concentração mínima de 40% (m/m) dissolvia celulose, formando glicose. Em 1923, Sherrard e Froehle [49] estudaram a hidrólise de celulose de diferentes fontes com ácido clorídrico concentrado. Os trabalhos de Freudenberg [50] foram especialmente notáveis nesta área.

A primeira experiência industrial da hidrólise de madeira com ácido sulfúrico concentrado, foi praticada na Itália durante a 1ª Guerra Mundial por Giordani e Leone [36], que obtiveram açúcares em rendimentos quase quantitativos. O processo envolvia uma pré-hidrólise com H_2SO_4 diluído a 135-150°C, por alguns minutos.

Em 1916, Bergius [51] iniciou a implantação de um projeto denominado Bergius Wood-Sugar Process, em Essen, utilizando HCl 40% (m/m). O Processo Prodor [52] utilizando HCl gasoso foi desenvolvido em Genebra em 1920 numa pequena usina. A corrosão de equipamentos e a recuperação do ácido foram os principais obstáculos aos processos em escala industrial.

Após 12 anos, Bergius aprimorou o Processo Prodor e uma usina foi construída em Rheinau. Após vários problemas de natureza técnica e algumas modificações, a usina foi destinada à fabricação de açúcares e leveduras, abandonando a produção de etanol por razões de rentabilidade. O método aprimorado por Bergius, ficou conhecido

como Processo Rheinau [53] e uma nova usina foi construída em Regensburg. Com base nas experiências destas usinas, foi desenvolvido por volta de 1953 na cidade de Udic o Processo Udic-Rheinau [54], com uma usina produzindo dextrose cristalizada e xilose, além de uma solução de poliálcoois (xilitol, manitol e sorbitol) e lignina. A usina foi desativada pelos problemas de corrosão e reciclagem do ácido, que exigiam altos investimentos, e pelo mercado internacional desfavorável na época, com abundância de petróleo e açúcar de-cana a preços reduzidos.

Em 1945 foi desenvolvido nos EUA a nível de planta piloto, um processo contínuo de hidrólise de resíduos agrícolas com H_2SO_4 85% a $40^\circ C$ [31], também com uma breve pré-hidrólise com ácido sulfúrico diluído a $120^\circ C$, e ainda pós-hidrólise a $121^\circ C$, com diluição do ácido para 8%.

No período de 1950 a 1960, foram desenvolvidos no Japão vários processos utilizando ácidos clorídrico e sulfúrico concentrados, visando diminuir a importação de açúcar que chegava a 80% do consumo interno. Os processos testados em escala piloto, não foram utilizados em escala industrial.

Atualmente, a hidrólise ácida de madeira é praticada em grande escala apenas na Rússia, onde a primeira usina foi construída em 1943. No início, a ênfase era a produção de etanol para ser usado na fabricação de borracha sintética, depois passou a ser a produção de levedura e furfural.

1.4.3. Processos de hidrólise com ácido clorídrico concentrado.

Processo Bergius

O processo Bergius [51] original hidrolisava cavacos de

madeira com HCl 40-45% em contra corrente em duas baterias paralelas de digestores em temperaturas próximas a 20°C. Obtinha-se uma solução com 32% de açúcar e 28% de HCl, que era conduzida a um sistema de evaporação operando a 30-40 mmHg e 40°C, onde a concentração de açúcar aumentava para 60-63% e a de ácido diminuía para 2-5%. Os carboidratos em solução consistiam principalmente de oligossacarídeos e a conversão em monossacarídeos (pós-hidrólise) se realizava por diluição e ebulição com o ácido residual. Após neutralização com CaCO_3 , a composição aproximada dos produtos em solução era 70% de glicose, 10% de pentose e 20% de cloreto de cálcio. O ácido das águas de lavagem do resíduo lignínico era recuperado na forma gasosa pela adição de CaCl_2 e o sal posteriormente seco no mesmo equipamento a 145°C para reutilização. A recuperação do ácido era muito problemática e de elevada periculosidade, exigindo equipamentos resistentes à corrosão com vedação perfeita.

Processo Rheinau

Uma das modificações realizadas no Processo Bergius [53], foi a introdução de uma pré-hidrólise com HCl 1% a 130°C. Esse procedimento introduzia acentuada umidade na madeira (~ 85%), aumentando o consumo energético e causando dificuldades operacionais pela presença de HCl nos vapores da secagem posterior que era feita até 5%.

Também a hidrólise principal foi modificada visando a obtenção de hidrolisado com concentração maior de açúcar, para tornar mais vantajosa a recuperação do ácido. A inovação consistia em conduzir a hidrólise com HCl 41% em uma bateria de 8 a 10

digestores em série. A madeira intacta no digestor 1 recebia o ácido vindo do digestor 2 com uma concentração de açúcar relativamente alta. O digestor 2 continha madeira que já teve parte de sua celulose hidrolisada e recebia a solução ácido-açúcar vinda do digestor 3, e assim por diante. O último digestor da bateria recebia o ácido superconcentrado que dissolvia os últimos traços de celulose deixando a lignina livre de celulose e açúcar. Com este método foi possível obter hidrolisado com concentração de açúcar de 40%, obviamente de enorme vantagem na posterior recuperação do ácido. Esta recuperação era efetuada a 36°C em evaporadores a vácuo de triplíce efeito, com tubos de material cerâmico. A solução obtida continha oligômeros e produtos de reversão que eram convertidos a glicose com a pós-hidrólise. Este processo foi considerado economicamente desfavorável, devido à recuperação de somente 82% do ácido.

Processo Udic-Rheinau

A modificação principal foi a pré-hidrólise efetuada a frio e com ácido clorídrico concentrado (30-35%), que permitiu uma grande redução no tempo de reação, bem como a diminuição do consumo de energia na etapa de secagem (13 vezes menor comparado ao gasto no Processo Rheinau) [54]. A hidrólise principal era efetuada no mesmo digestor com HCl 41%, a 20°C. O ácido clorídrico era recuperado por destilação a vácuo em uma combinação complexa de evaporadores e colunas. O hidrolisado resultante era submetido à pós-hidrólise, e em seguida à neutralização, deionização, concentração e cristalização para produzir glicose cristalina [55]. O Processo apresentava várias dificuldades técnicas, como o projeto e operação de evaporadores e colunas de destilação especiais para ácido

clorídrico, produção do ácido por eletrólise de NaCl e vedação e corrosão das partes em contato com o ácido. No entanto, o processo tinha vantagens, como alto rendimento de açúcares e pequeno tempo de hidrólise. As perdas com o ácido foram reduzidas para 6%, tornando o processo mais vantajoso que o anterior.

A Tabela 2 ilustra as condições e os rendimentos de produtos de diferentes processos [56-57].

1.4.4. Processos de hidrólise com ácido clorídrico gasoso.

A maior facilidade de recuperação do HCl gasoso comparada à do ácido em solução, estimulou o desenvolvimento de processos com o primeiro. Porém, nenhum foi além do estágio de planta piloto.

O Processo Darboven [58], utiliza suspensão de madeira em CCl_4 , e a hidrólise se desenvolve à medida que a concentração do ácido aumenta na madeira. O CCl_4 é utilizado para absorver o alto calor de solução do HCl na madeira (cerca de 18 kcal mol^{-1} HCl absorvido). O processo teve pouco sucesso pela baixa recuperação do gás.

No processo Prodor [52], serragem impregnada com HCl concentrado é colocada em contra-corrente com HCl gasoso ascendente, através de um sistema mecânico de pás em movimentos descendentes. Após 8 horas, o ácido é removido com uma corrente de ar quente.

O processo Hereng [59] efetua a pré-hidrólise de cavacos de madeira com HCl 30% em um reator equipado com bandejas inclinadas para o movimento descendente do material. Após pré-hidrólise, os cavacos são reimpregnados com HCl 30% e reintroduzidos no reator recebendo HCl gasoso em contra-corrente ascendente. O material

Tabela 2. Condições e rendimentos de diferentes processos

Processo	ano	Pré-hidrólise		Hidrólise		Produtos kg (100 kg) ⁻¹ madeira seca
		Ácido %	temp. °C	Ácido %	temp. °C	
Bergius-Rheinau	1919			HCl	20-25	12 glicose
					41-45	33 lignina
Bergius-Rheinau	1948	HCl	130	HCl	20-25	31 glicose
		1		41		30 lignina
						9 etanol
Udic-Rheinau	1958	HCl	20-25	HCl	20-25	30 glicose
		35		41		11 xilose
						30 lignina
						22 melão (80%)
Noguchi	1953	HCl	100-130	HCl	40	30 glicose
		3,5		38		10 xilose
		+vapor		+HClg		24 lignina
						24 melão
						4,5 ác. acético
Schöller-Tornesch	1931	H ₂ SO ₄	140-150	H ₂ SO ₄	130-180	28 glicose
		1,2-1,5		0,4		30 lignina
						15 etanol
Madison	1944	H ₂ SO ₄	130-135	H ₂ SO ₄	150-190	20 etanol
		0,5-0,6		0,5-0,6		
Hokkaido	1948	H ₂ SO ₄	180-185	H ₂ SO ₄	20-25	28 glicose
		1,5		80		7 xilose
		+vapor				24 lignina
						6 melão

hidrolisado após secagem em corrente de HCl gasoso é, extraído com água e a solução de açúcar fracamente ácida aquecida para pós-hidrólise.

No Japão, foram desenvolvidas plantas-piloto entre 1953 e 1959 baseadas no Processo Noguchi-Chisso [60]. O processo utiliza pré-hidrólise de serragem com HCl 5% a 100°C por 3 horas, ou com HCl 2% a 130°C por 30 min. Após lavagem e secagem, o pré-hidrolisado é impregnado com pequena quantidade de HCl concentrado e resfriado abaixo de 10°C para a absorção de HCl gasoso até uma concentração de 60 a 70%. O material é então aquecido a 40°C em leito fluidizado usando terra diatomácea ou lignina para impedir a formação de uma borra. O ácido é removido com sopros de ar quente ou HCl gasoso a 125-139°C por alguns segundos e a pós-hidrólise efetuada com HCl 3% a 100°C por 4 a 5 horas, ou com HCl 6 a 7% por 1 hora. Uma importante característica do processo é o pequeno tempo de reação da hidrólise. A impregnação com ácido em solução requer de 30 a 60 min, mas com gás a absorção ocorre em menos de 1 min; a hidrólise principal ocorre em cerca de 10 min e a recuperação de HCl em somente alguns segundos. Assim todo o processo pode ser executado em aproximadamente uma hora.

O Processo Mokusai-Kasei [61] também utiliza a absorção do HCl gasoso em serragem impregnada com HCl 40%. A hidrólise é efetuada entre 1,5 e 2,5 horas a 20°C e o ácido recuperado com uma corrente de HCl gasoso anidro, com um aquecimento relativamente curto, seguido de um resfriamento rápido.

Nestes processos, após pós-hidrólise, normalmente a solução é neutralizada, descolorida com carvão ativado e purificada por

diálise ou com resinas de troca iônica.

O Processo Chalov [62] é muito similar, com absorção de HCl gasoso pela madeira e o resfriamento provido pela circulação do gás frio, mantendo a temperatura abaixo de 35°C. A madeira saturada com HCl aquecida a 40°C é completamente hidrolisada antes de atingir a temperatura de reação.

Estudos minuciosos na hidrólise de madeira com HCl à alta pressão foram realizados por investigadores russos. Sharkov [63] em 1971 estudou os efeitos de HCl sobre uma espécie de pinho, variando a pressão, temperatura e o teor de umidade do material de partida. Observou-se que o HCl à alta pressão (10-40 bar) altera a celulose à um estado mais fácil de hidrólise. Entretanto, ocorre severa decomposição da madeira se a temperatura ultrapassa 45°C durante a saturação com HCl. Entre -20 e 25°C ocorre uma perda de apenas 6% na conversão. Como a decomposição devida ao calor de solução do HCl na madeira é o fator mais importante a ser controlado, a adição deve ser fracionada e com o gás resfriado. O teor de umidade é muito importante já que é responsável pela maior ou menor absorção do ácido. A conclusão foi de que o teor de umidade ótimo situa-se entre 5 e 10%.

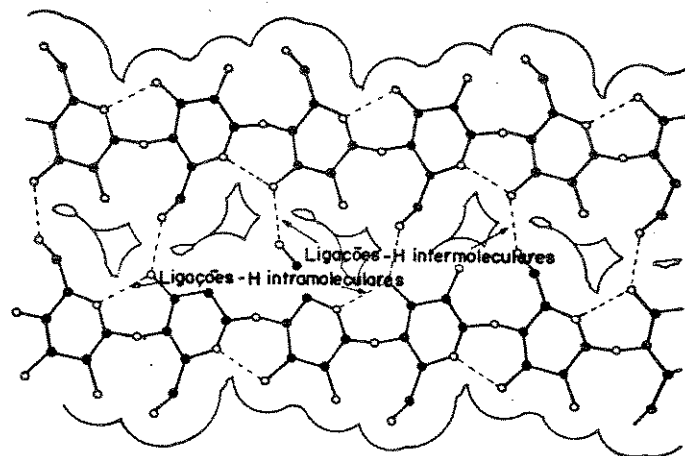
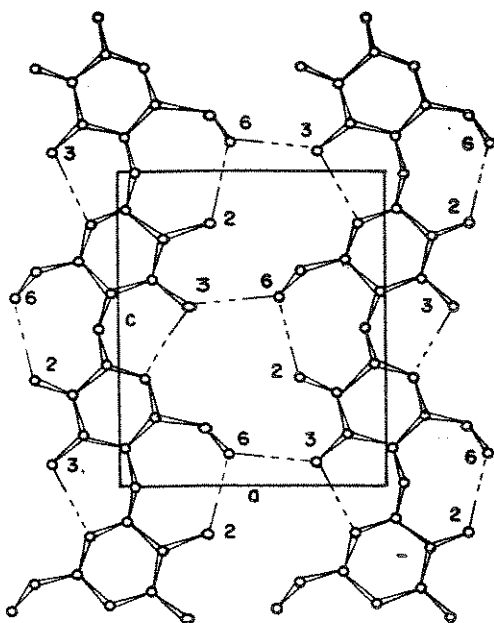
A possibilidade de formação de complexos entre o HCl e os vários componentes da madeira foi estudada [64]. Concluiu-se que o HCl forma um aduto estável com os grupos hidroxílicos disponíveis na lignina e na celulose, que é desfeito com a adição de água. A complexação parece envolver dois monômeros anidroglicose com três moléculas de HCl, e um monômero de lignina com 3,33 mol de HCl.

1.4.5. Morfologia da celulose e seu efeito sobre a hidrólise.

A celulose é um polímero linear de alto peso molecular, composto de resíduos β -D-anidroglicose unidos por ligações glicosídicas β -1,4 [65]. Na celulose nativa, até 10.000 resíduos formam uma cadeia conferindo um peso molecular de cerca de $1,5 \times 10^6$. Como o comprimento da unidade anidroglicose é 0,515 nm (5,15 Å), o comprimento total da molécula de celulose nativa é de cerca de 5 μ m.

Na cadeia celulósica, as unidades anidroglicose adotam a configuração cadeira com os grupos hidroxila em posição equatorial e os átomos de hidrogênio em posição axial. As unidades alternadamente são rotacionadas 180° em torno do eixo principal, resultando em uma configuração linear livre de tensões, com impedimento estérico mínimo. A presença de 5 átomos de oxigênio e 3 grupos hidroxila em cada unidade possibilita ligações hidrogênio intra e intermoleculares, aglutinando microfibrilas das extensas cadeias em um nível de organização que permite a identificação da celulose por difração de raio-X.

As Figuras 1a e 1b são modelos propostos em um plano para as ligações hidrogênio em cadeias paralelas [65,66]. A Figura 1a sugere as ligações intramoleculares O(3)H, O5' e O6, O(2)H', e a intermolecular O(6)H, O(3)''. Já a Figura 1b sugere a ligação intramolecular O(3)H, O(5)' e a intermolecular O(6)H, O3''. Porém ainda há outra possibilidade em outro plano através do O(6), uma vez que o grupo $-CH_2OH$ é o único que pode rotacionar e conectar 2 planos. A Figura 2 sugere o denso empacotamento das moléculas de celulose em um retículo cristalino [66].



Figuras 1a e 1b. Ligações intramoleculares e intermoleculares em duas moléculas adjacentes de celulose (projeções dos planos 020 e 002) [65,66].

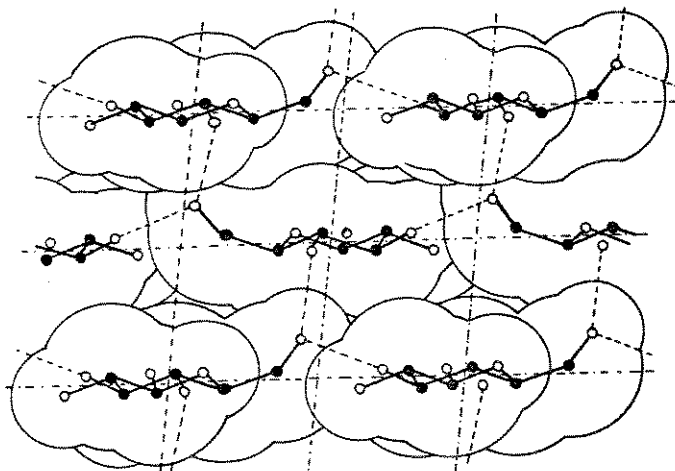


Figura 2. Pacote de moléculas de celulose no retículo cristalino (projeção do plano 040) [66].

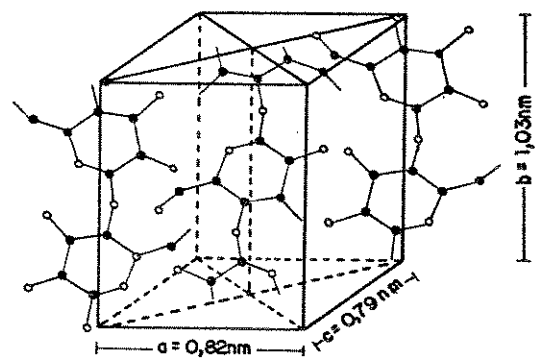


Figura 3. Unidade de espaço monocliníca da celulose [66].

Ainda persistem dúvidas quanto ao posicionamento das cadeias nas microfibrilas. Alguns estudos teóricos com base em níveis de energia sugerem o arranjo não paralelo, enquanto outros

apresentam melhores aproximações com dados de intensidade de difração para o arranjo paralelo. Do ponto de vista de extensão estérica e requisitos espaciais, o arranjo antiparalelo é mais apropriado. A Figura 3 é uma proposta para a unidade de espaço monoclinico (cristalino) da celulose [66,67]. As dimensões da célula unitária e as forças das diferentes ligações são sumariadas na Tabela 3.

Tabela 3. Dimensões da célula unitária da celulose ; força e natureza das diferentes ligações.

eixo	comprimento (nm)	estabilidade (kcal mol ⁻⁴)	natureza da ligação
a	0,82	15	hidrogênio
b	1,03	50	covalente
c	0,79	8	van der Waals

O comprimento da célula unitária, que é de 1,03 nm, é o comprimento de uma das unidades anidrocetobiose repetitiva. A menor distância entre átomos de cadeias vizinhas na celulose nativa não ultrapassa 0,25 nm na direção do eixo a, o que possibilita as ligações hidrogênio entre as cadeias adjacentes. Na direção do eixo c, a distância é muito maior, o que torna mais apropriada a ligação das cadeias por forças de van der Waals. A consequência destas ligações hidrogênio é um alto grau de ordem na celulose nativa, com um empacotamento tão denso do retículo cristalino que nenhum grupo hidroxila interno é acessível para a água ou enzima, mesmo que o grupo O(2)H não esteja efetuando uma ligação hidrogênio.

Obviamente esta cristalinidade é uma barreira à hidrólise,

uma vez que o contato microfibrila-água-ácido é restrito. Assim, agentes ou métodos que atuem sobre a cristalinidade, beneficiam a hidrólise da celulose.

1.4.6. Mecanismo da hidrólise ácida de ligações glicosídicas.

O mecanismo de hidrólise ácida de ligações glicosídicas confirmado por estudos com compostos modelo e isótopos [68,69] é apresentado na Figura 4.

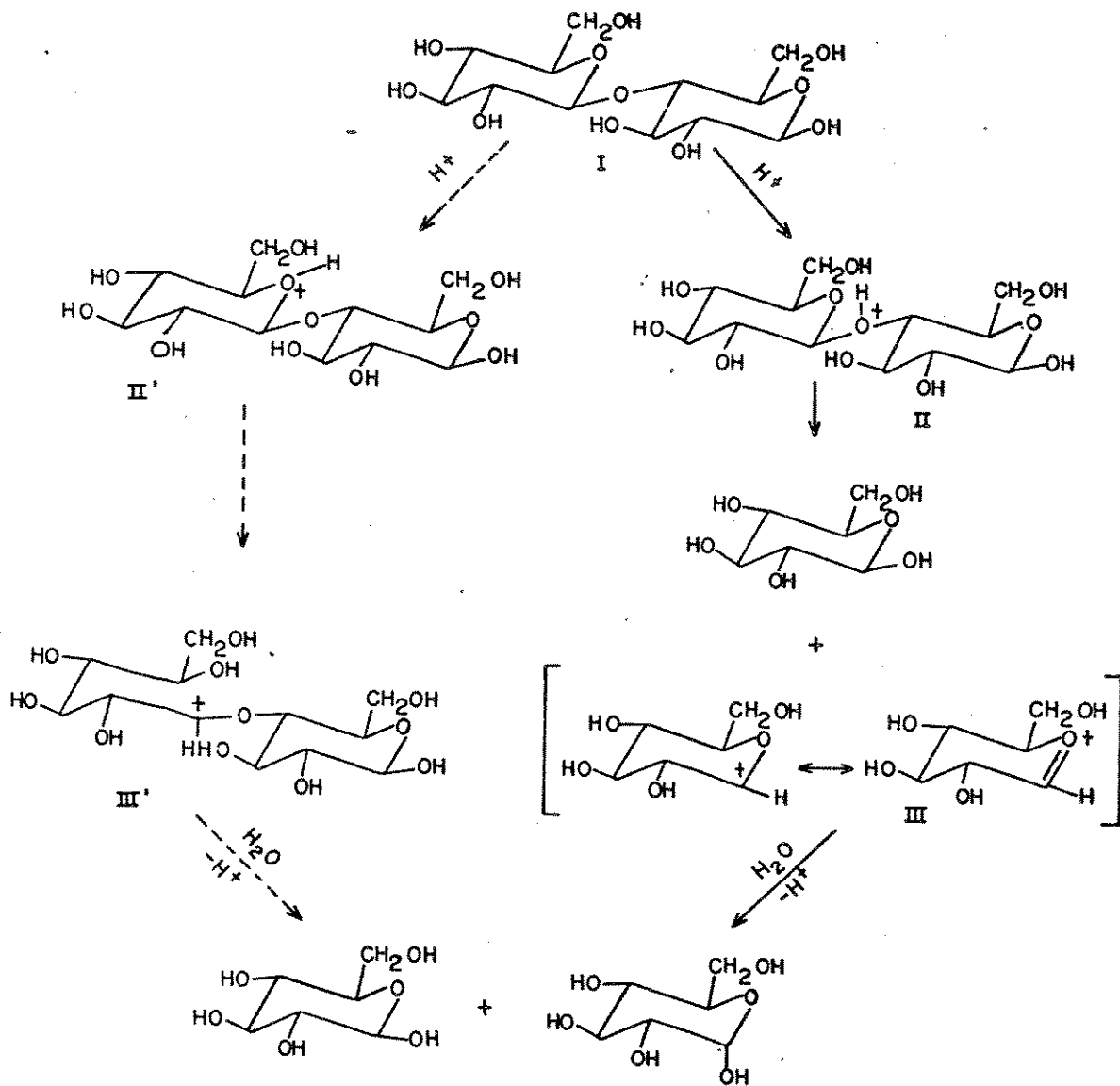


Figura 4. Mecanismo de hidrólise ácida de ligações glicosídicas[68]

São basicamente três etapas: na primeira, o próton interage rapidamente com o oxigênio glicosídico que une duas unidades monossacarídicas (I), formando o ácido conjugado (II). Esta etapa é seguida por uma lenta clivagem da ligação C-O, formando um carbocátion cíclico (III) intermediário. A protonação pode também ocorrer no oxigênio do anel formando (II'), que pela abertura do anel passa ao carbocátion acíclico (III'). Acredita-se que o cátion cíclico predomine, estabilizado pelo oxigênio do anel. O carbocátion finalmente sofre rápida adição de uma molécula de água, com a formação do produto e liberação do próton.

1.4.7. Cinética da hidrólise ácida de celulose.

Na hidrólise ácida heterogênea de celulose, parte da amostra reage muito mais rapidamente que o restante. A velocidade inicialmente rápida não é constante, mas decresce por um período, que depende do tipo de material, até finalmente atingir uma constante de velocidade consideravelmente menor. Esta desaceleração tem sido atribuída à remoção mais rápida da fração amorfa ou acessível, deixando a fração cristalina mais resistente para ser hidrolisada em uma velocidade mais reduzida [70,71]. Se é postulado que as cadeias de celulose nas regiões amorfas são livremente acessíveis ao meio hidrolítico, então, em uma primeira aproximação, a energia de ativação de Arrhenius calculada (da dependência de temperatura) da velocidade rápida nos estágios iniciais de perda de peso deveria ser restrita àquela associada com quebra de ligações na cadeia celulósica. A energia de ativação calculada para o estágio posterior, quando as regiões cristalinas estão sendo atacadas, deveria incluir uma quantidade adicional de energia relacionada às quebras de ligações hidrogênio entre as cadeias nos retículos

cristalinos. Esta hipótese é substantiada experimentalmente [72]. Sharples [73] determinou as energias de ativação para a hidrólise de algodão; para as regiões amorfas o valor corresponde a 28 kcal mol⁻¹ e para os cristalinos 38 kcal mol⁻¹.

Comparada com glicosídeos simples, a velocidade da hidrólise ácida heterogênea de celulose é de várias ordens de grandeza menor [74]. As razões principais advêm das ligações glicosídicas e da estrutura cristalina resultante que mantém firmemente agregados os rígidos anéis anidroglicose [68]. O retículo cristalino primeiramente deve passar à forma amorfa para que ocorra a hidrólise.

Hidrólise com ácido diluído.

Embora o mecanismo cinético de hidrólise heterogênea de celulose com ácidos diluídos não tenha sido estabelecido, equações empíricas permitem a representação de resultados experimentais. Saeman [75] mostrou que a formação de glicose a partir de celulose de madeira, pode ser representada por reações de primeira ordem consecutivas:



onde k_1 e k_2 , são constantes de velocidade de primeira ordem. A energia de ativação determinada para a etapa de hidrólise é de 42,9 kcal mol⁻¹ enquanto que para a degradação da glicose é de 32,8 kcal mol⁻¹. Segue-se que a razão das constantes de velocidade (k_1) pode ser aumentada com a elevação da temperatura e a diminuição do tempo de reação para minimizar a degradação. A seletividade (k_1) aumenta também com a concentração de ácido.

Grethlein [23] mostrou a utilidade do modelo cinético

desenvolvendo as relações entre conversão, tempo de residência e temperatura, que são apresentadas na Figura-5 para a hidrólise de celulose de madeira com H_2SO_4 2%. Embora valores previstos de rendimentos próximos a 65 % entre 260 e 270°C para 1 segundo sejam indicados, o rendimento efetivo registrado é de 52% de glicose a partir de rejeitos de papel a 232°C por 16 segundos com ácido sulfúrico 1,2%. A limitação é de ordem prática envolvendo a transferência de calor em frações de segundos.

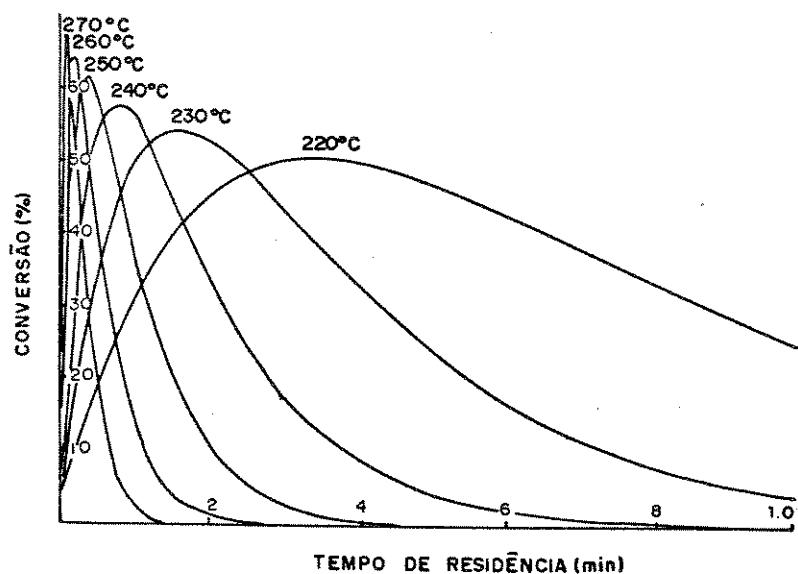


Figura 5. Conversão de madeira, com H_2SO_4 2%, em função do tempo de residência para diferentes temperaturas [1].

é importante salientar que, a cinética para a hidrólise a altas temperaturas com ácido diluído não é de primeira ordem simples, uma vez que as reações de degradação da glicose resultam em vários produtos, que são na maioria altamente reativos.

Hidrólise com ácido concentrado.

O princípio básico da hidrólise com ácido concentrado está no rompimento da estrutura cristalina da celulose por dissolução ou intumescimento. Subsequente hidrólise da celulose pode então ser

efetuada a temperaturas suficientemente baixas para evitar degradação, possibilitando assim rendimentos de glicose quase quantitativos. A equação para a hidrólise com ácido concentrado pode ser assim representada:

celulose cristalina --> celulose amorfa --> oligômeros --> D-glicose
Após dissolução ou intumescimento, a celulose é hidrolisada a oligossacarídeos que são então hidrolisados à glicose em velocidades que variam com a concentração de ácido e com a temperatura.

As concentrações ácidas mínimas necessárias para dissolver a celulose são críticas, e por causa da formação de vários complexos celulose-ácido a cinética pode variar significativamente com pequenas variações na concentração do ácido. Por exemplo, em 16 horas à temperatura ambiente celulose é hidrolisada em 100% com HCl 41%, em 73% com HCl 40%, em 45% com HCl 39% e em apenas 22% com HCl 38%. Na concentração de 41%, a velocidade de reação aumenta com o tempo; nas concentrações de 38 e 39 % a velocidade de reação diminui com o tempo, enquanto que a 40% a reação obedece cinética de primeira ordem [76].

Hidrólise mínima de celulose ocorre em 4 horas com HCl 35%. Com HCl 40% obtém-se hidrólise quantitativa em 4 horas a 40°C e em apenas 10 minutos a 60°C [77]. Até 30°C a celulose é hidrolisada somente em oligossacarídeos. Apenas a temperaturas mais altas, os oligossacarídeos são hidrolisados à glicose por uma reação de primeira ordem, cuja constante de velocidade aumenta rapidamente com a temperatura.

Um fato interessante observado foi o de que a adição de glicose ao ácido diminui o intumescimento. Tal efeito ocorre também

durante a hidrólise. Estudos confirmam que a concentração do ácido diminui rapidamente durante a hidrólise, e que a reação chega a um fim com o estabelecimento de um equilíbrio causado pela complexação do ácido com os açúcares liberados [78]. Por isso a relação ácido/celulose deve ser suficientemente alta.

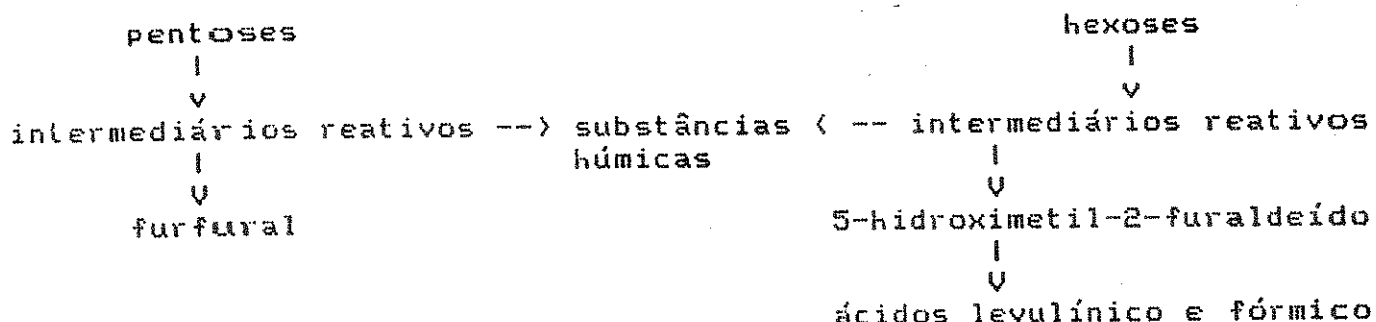
Uma complicação adicional que torna a pós-hidrólise necessária, é a recondensação da glicose liberada formando principalmente a genciobiose (6-O- β -D-glicopiranosil-D-glicopiranoose) e em proporções mais reduzidas, outros produtos de reversão pela exposição prolongada ao ácido forte [79].

A cinética da hidrólise ácida de celulose na biomassa é influenciada pela presença da lignina hidrofóbica que reveste o carboidrato, dificultando a difusão do ácido, e pelo grau de particulação do material. Também é muito sensível a agitação que atua contra o controle por difusão. Na hidrólise de madeira pré-hidrolisada com granulometria de 20-40 mesh a 50°C, com HCl 45-47%, a constante de velocidade de $2,3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ se eleva com agitação para $4,1 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$. Mas se a madeira é utilizada na forma de cavaco, mesmo com agitação, a constante é de $4,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ [80].

1.4.8. Subprodutos da hidrólise ácida.

A hidrólise ácida de polissacarídeos, especialmente com ácido diluído à alta temperatura, produz monossacarídeos em uma mistura de produtos [81]. Com exceção de anidroaçúcares e oligossacarídeos (constituíntes de equilíbrio dependentes de concentração), a mistura contém produtos de degradação que resultam de intermediários altamente reativos, os quais ocorrem em concentrações muito baixas e não são isolados prontamente. As

degradações de hexoses e pentoses em ácido sulfúrico diluído a quente são simplificadaamente indicadas no Esquema 5.



Esquema 5. Degradações de hexoses e pentoses em ácido sulfúrico diluído a quente [68].

A extensão da degradação de açúcares depende principalmente da temperatura e da concentração do ácido. Porém, a concentração do açúcar também é importante, pois enquanto uma concentração de 0,5% permite 10% de degradação, uma concentração de 10% nas mesmas condições permite uma degradação de 20% [82].

A formação de 5-hidroximetil-2-furaldeído (HMF) é significativamente menor que a de furfural nas mesmas condições. Isto pode ser atribuído à maior estabilidade do anel piranosídico. O HMF sob aquecimento prolongado é degradado a ácido levulínico que por sua vez pode passar a produtos cíclicos.

Uma outra reação lateral concomitante que ocorre sobretudo em soluções concentradas e ácidas de açúcares é a oligomerização, formando os chamados produtos de reversão. Este fenômeno, foi estudado extensivamente quando amido estava sendo hidrolisado comercialmente com ácidos minerais [83]. O uso clássico do termo reversão significa reoligomerização e a glicose pode ser recuperada destes produtos porque a reação é reversível. Devido aos produtos de reversão serem também hidrolisados a glicose no próprio meio reacional, um equilíbrio é estabelecido entre eles e a glicose. O

equilíbrio é extremamente complexo, envolvendo principalmente dissacarídeos, além de trissacarídeos, anidridos, produtos de rearranjos e combinações destes. O efeito das várias reações pode ser avaliado, submetendo a mistura de reação a uma hidrólise ácida secundária (pós-hidrólise) com a solução diluída (~ 3%), sob refluxo, que causa a conversão total dos produtos de reversão para glicose. A glicose adicional produzida, indica a quantidade total "combinada" ou convertida.

Na análise-para glicose livre antes da pós-hidrólise, os valores obtidos com cobre (II), são sempre superiores aos obtidos pela glicose oxidase. A diferença é atribuída ao poder redutor dos dissacarídeos formados por reversão. Após a pós-hidrólise, os valores obtidos pela glicose oxidase e com cobre (II) são os mesmos dentro do erro experimental. O aumento nos valores para a glicose oxidase, indica a quantidade total de glicose que sofreu reversão. Esta observação é suportada qualitativamente por cromatografia líquida. O valor analítico obtido com cobre (II), corrigido antes da pós-hidrólise, deveria ser uma medida da quantidade de di- e trissacarídeos redutores. Assumindo uma formação mínima de trissacarídeos, o valor com cobre (II) antes da pós-hidrólise deveria ser metade do valor para glicose após a pós-hidrólise. Mas experimentalmente, as diferenças dos valores com pós-hidrólise variam apenas de 10 a 22%. Isto é uma indicação de que uma maior porção de glicose não fermentável está na forma de anidridos, 1,1-dissacarídeos e oligômeros [84]. Dez dos onze possíveis dímeros piranosídicos e um dímero piranose-furanose foram observados na reação de reversão de glicose, predominando os dímeros de ligação 1

-> 6,gentiobiose e isomaltose [85].

A ação de ácidos diluídos a quente sobre a biomassa também leva à formação de furfural e hidroximetilfurfural. Mas além deles, são formados ainda os aldeídos etílicos e fórmico, ácidos fórmico, acético, propiônico e levulínico, acetona, fenóis e substâncias complexas como os ácidos húmicos [75]. Adicionalmente, a lignina sofre degradação acrescentando outros produtos, principalmente coniferina, formol, ácido cáprico, vanilina e metanol.

Além dessa diversidade de subprodutos formados durante a hidrólise, outros podem vir a se formar na etapa subsequente da neutralização. O controle do pH deve ser rigoroso, pois se for mantido acima de 7,5 ocorrem degradações sensíveis de hexoses e pentoses com formações de aldeído pirúvico, acetona, ácidos láctico, acético e fórmico [86].

A formação de subprodutos em processos de hidrólise ácida de biomassa, além de implicar em perda de rendimento de açúcares, compromete a fermentabilidade do hidrolisado e a cristalização dos açúcares. A maior fonte de inibidores de fermentação nos processos de hidrólise com ácido diluído é a degradação de açúcares, que representa uma perda aproximada de 30% [87]. Na hidrólise com ácido concentrado, a degradação de açúcares é bastante reduzida (<10%), mas sempre que biomassa for hidrolisada, seja com ácido diluído ou concentrado, formam-se também outros inibidores com origem na lignina presente [88,89].

A fermentação de hidrolisados com ácido diluído a quente não pode ser realizada sem um tratamento químico prévio, devido aos tóxicos formados [90]. Entretanto, o hidrolisado a frio com ácido clorídrico concentrado (Processos Bergius, Udic-Rheinau) fermenta

com facilidade após o simples ajuste de pH. Isso parece indicar que as substâncias tóxicas são produzidas principalmente a temperaturas elevadas [86].

Apesar de serem formados em concentrações superiores, os produtos de degradação de carboidratos têm capacidade de inibição bem mais reduzida que os formados a partir da lignina. Por exemplo, o HMF a 20 g l^{-1} reduz a fermentação em 40% e o ácido levulínico a 40 g l^{-1} reduz em 50% [91]. O furfural tem capacidade inibidora bem mais acentuada, interrompendo a fermentação com apenas $0,45 \text{ g l}^{-1}$ [92].

O efeito inibidor de subprodutos provenientes da degradação da lignina necessita ainda mais estudos. Experimentalmente, comprovou-se que a dissolução da lignina em até 10% não afeta a fermentação [93].

A combinação das toxicidades com um efeito sinérgico em tão grande número de compostos presentes no hidrolisado, tanto da lignina quanto de carboidratos, não ocorre. Por análise estatística dos resultados, não há interações significativas entre quaisquer compostos. Suas toxicidades cumulativas são observadas como a soma delas individualmente.

1.4.9. Degradação da lignina durante a hidrólise.

Na presença de ácidos, a lignina sofre degradação resultando na liberação de produtos fenólicos de baixo peso molecular [94,95], que é atribuída à clivagem de ligações do tipo éter arilglicerol- β -aril [96]. Estes produtos no próprio meio reacional condensam-se entre si, com produtos de degradação de carboidratos e com a própria lignina residual [97]. Estas reações

de condensação da lignina assumem particular importância, tanto para sua utilização na forma degradada como na macromolecular, pois determinam sua reatividade e as propriedades materiais [98]. Comprovadamente, a condensação diminui a reatividade da lignina, comprometendo processos futuros de conversão e faz com que as ligninas de hidrólise ácida sejam praticamente insolúveis em todos os solventes [99]. O alargamento das bandas nos espectros de I.V. destas ligninas em comparação com o de outras também é atribuído à condensação.

Não há um método direto para se determinar quantitativamente a extensão de condensação da lignina. Entretanto, a oxidação alcalina com nitrobenzeno tem sido usada efetivamente como um método indireto [100] no qual são determinados os produtos vanilina, siringaldeído e p-hidroxi-benzaldeído.

A Figura 6 ilustra a condensação da lignina durante a hidrólise de madeira com ácido clorídrico concentrado [82]. É aparente que a condensação da lignina ocorre mesmo em condições suaves de pré-hidrólise (HCl 20 ou 30% a 40 ou 30°C). A pré-hidrólise com HCl 30% a 40°C resulta em uma diminuição de 30% no rendimento de aldeídos totais. Prolongando-se o tempo de exposição da madeira ao ácido, o rendimento cai ainda mais e os produtos de decomposição das pentoses também passam a se condensar com a lignina [101]. O aumento da condensação em função do tempo de exposição, da temperatura e da concentração do ácido, tem sido estudado [102].

De uma maneira geral, a lignina de hidrólise ácida contém poucas ligações do tipo éter alquil-arílico, mas, muitas ligações cruzadas baseadas em combinações entre átomos de carbonos alifáticos e aromáticos [103].

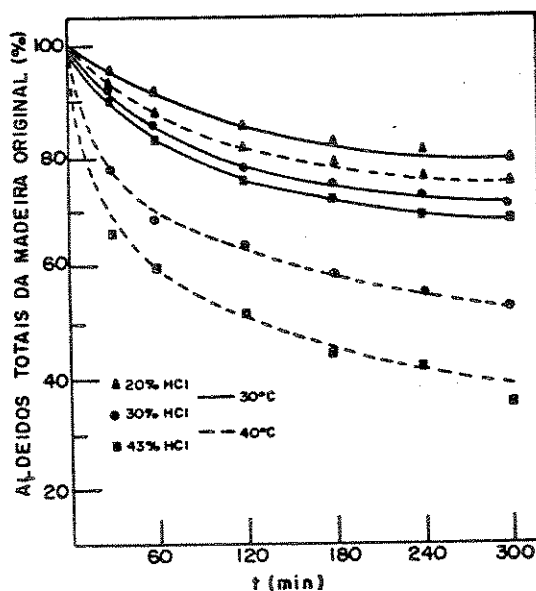


Figura 6. Aldeídos totais derivados da lignina em função do tempo de hidrólise da madeira, para diferentes concentrações de ácido clorídrico [81].

1.5. Preparação do material lignocelulósico para hidrólise.

O pré-tratamento de materiais lignocelulósicos para o favorecimento da hidrólise é uma estratégia que tem sido explorada com métodos físicos e químicos, existindo várias revisões publicadas [104-107]. Dos muitos pré-tratamentos, alguns têm se demonstrado efetivos no rompimento do complexo lignina-hemicelulose-celulose (LHC) e outros no rompimento da estrutura altamente ordenada da celulose.

Os métodos físicos podem ser classificados em mecânicos e não-mecânicos. Pré-tratamentos mecânicos subdividem o material lignocelulósico em partículas com alta relação área - volume, mais acessíveis à hidrólise, reduzindo também a cristalinidade. A moagem responde por estes métodos, com vários processos [108]. Já os pré-

tratamentos físicos não-mecânicos causam decomposição do material por exposição a forças externas severas sem ação mecânica tais como radiação gama [109], hidrotreatamento [110], microondas [111], extrusão [112], pirólise [113], ultra-som [114], explosão a frio [115] e a vapor [116].

Os métodos químicos visam a remoção da lignina que reveste a celulose e a destruição da estrutura cristalina. São vários métodos que envolvem álcalis, ácidos, gases, agentes oxidantes, solventes e agentes intumescentes [117]. Os métodos são baseados na redução do peso molecular. A hemicelulose é tão vulnerável a ataque ácido que não se constitui uma barreira à acessibilidade da celulose para hidrólise ácida. Os métodos gerais para seu processamento consistem em solubilização e redução do peso molecular, com quebra das ligações hidrogênio com a celulose e de ligações do tipo éter cruzada com a lignina. A remoção de constituintes não pertencentes ao complexo LHC que revestem o complexo protegendo-o de agentes hidrolíticos pode ser desnecessária se a hidrólise é ácida, porém é importante para a hidrólise enzimática. Apesar de favorecer muito a hidrólise da celulose, a remoção da lignina e da hemicelulose não é suficiente para possibilitar altos rendimentos de glicose. Materiais que não têm lignina e hemicelulose associadas (algodão por exemplo) são difíceis de hidrolisar sem pré-tratamentos [21].

Um outro aspecto que influencia a hidrólise, é a existência de espaços na estrutura microfibrilar da celulose que permitam a difusão da glicose formada. A glicose acumulada no interior de regiões cristalinas, é transformada, gradualmente, com o ácido concentrado, em resina que bloqueia o ataque ácido.

De todos os pré-tratamentos, o mais utilizado é a moagem.

Entretanto, a moagem de biomassa, de uma maneira geral, requer muita energia devido à natureza fibrosa [118]. Estudos comprovam que a moagem até partículas de 495 μm apresenta efeitos positivos sobre a hidrólise; valores menores nada acrescentam [92].

1.5.1. Intumescimento e dissolução da celulose.

Quando fibras de celulose seca são expostas à umidade, absorvem água aumentando sua seção cruzada. A uma umidade de 100%, o aumento no diâmetro da fibra pode corresponder a 25%. Um aumento adicional de 25% ocorre com imersão em água. Na direção longitudinal, a variação dimensional é muito pequena. Este processo, chamado de intumescência, ocorre em maiores extensões com determinados agentes que podem ser divididos em quatro categorias: ácidos minerais concentrados, bases de amônio quaternário, reagentes apróticos e complexos de metais de transição [106,119-122]. A ação destes agentes leva à redução da cristalinidade da celulose e ao rompimento do invólucro de lignina na biomassa [123].

A intensidade da intumescência depende tanto do agente específico quanto da natureza e composição química da amostra de celulose. No caso de celulose nativa com estrutura fibrosa, variações morfológicas ocorrerão dependendo da intumescência ser interfibrilar ou intrafibrilar [65]. Os efeitos são diferenciados em termos de expansão intercristalina ou intracristalina. No primeiro caso, o agente penetra somente nas regiões desordenadas (amorfas) das microfibrilas e combina-se com a celulose ordenada (cristalina) em proporções determinadas, sem destruir a ligação interfibrilar. No segundo caso, ambas as regiões amorfa e cristalina são penetradas pelo agente caracteristicamente volumoso, que forma complexos com a

celulose, provocando quebra de ligações adjacentes e, por consequência, a separação de cadeias. Desse modo, ocorre dissolução gradual da celulose.

A habilidade de soluções de sais inorgânicos de intumescer e até mesmo dissolver celulose, parece estar relacionada à solvatação dos íons que os torna mais volumosos, requerendo mais espaço para a penetração. O mecanismo exato ainda não é conhecido, mas a habilidade de dissolução resulta fundamentalmente da formação de um complexo com os dois grupos hidroxílicos secundários na celulose, com interações tipo ácido-base de Lewis com quebra de ligações hidrogênio.

Álcali não tem capacidade de dissolução de celulose nativa. Somente fragmentos de celulose com um baixo grau de polimerização são solúveis em álcali. Certos compostos de amônio quaternário são mais efetivos, resultando em dissolução completa. Uma mistura de dimetil-sulfóxido e paraformaldeído tem propriedades interessantes como solvente de celulose. Entretanto, seu efeito depende parcialmente da formação de um derivado hidroximetilcelulose. Os solventes de celulose mais importantes são soluções de complexos metálicos de bases orgânicas, tais como cuprietenodiamina (CED) e cádmio etilenodiamina (cadoxeno), soluções aquosas de tartarato de sódio, cloreto férrico, hidróxido de sódio e sulfito de sódio [124-127].

1.5.2. Efeito de ultra-som sobre a hidrólise ácida.

A utilização de ultra-som em química tem sido motivo de muito estudo, revelando muita eficiência e potencial [128]. São conhecidas várias reações que ocorrem somente sob irradiação ultra-

sônica [129].

Ultra-som foi originalmente investigado na França por Langevin [130] que visava sua utilização na detecção de submarinos. Sómente nos anos de 1950 equipamentos apropriados se tornaram disponíveis para investigações de rotina, sendo que a primeira reportagem sobre o uso de ultra-som em química orgânica surgiu apenas em 1979 [130]. Os efeitos causados por ultra-som podem ser atribuídos a três fenômenos. Primeiramente, há um rápido movimento de fluidos causado pela variação de pressão sônica que submete o solvente à compressão e rarefação. O segundo fenômeno, por sinal o mais importante, é a cavitação. É aceito geralmente que a formação e o colapso de microbolhas são responsáveis pela maioria dos efeitos químicos observados [131]. As microbolhas produzidas pela submissão de um líquido a ultra-som podem ser estáveis e oscilarem em torno do tamanho médio, ou instáveis, crescendo até a um certo tamanho antes de implodirem violentamente gerando ondas de choque. São as microbolhas instáveis que respondem pelos efeitos em reações químicas. A implosão gera momentaneamente, pressões locais de até vários kbar e temperaturas no centro da bolha de 2.000 a 3.000°C por períodos de tempo na ordem de nanossegundos [132]. No terceiro fenômeno, há microfluxo onde uma grande quantidade de energia vibracional é posta em pequenos volumes com pequeno aquecimento. Os extremos de temperatura e pressão gerados por estes fenômenos podem explicar porque superfícies duras de metais erodem, e rupturas de paredes celulares e certas reações químicas ocorrem mais facilmente. Radicais ou íons livres são gerados, camadas químicas são dispersadas e o contato íntimo entre reagentes é promovido. Efeitos

secundários incluem emulsificação e transferências de massa e calor; a intensidade cavitacional difere para líquidos diferentes e é afetada pela temperatura, pressão de vapor e a presença de gases dissolvidos.

Os exemplos apresentados no Esquema 6, ilustram o efeito de ultra-som em reações de hidrólise, sendo sugerido que o rompimento da estrutura solvolítica responde por esta promoção [133].

$\text{Ph CO}_2\text{CH}_3$	$\xrightarrow{\text{HO}^-}$	Ph CO_2^-	
			rendimento %
refluxo	90 min	97	
ultra-som	10 min	98	
$2,4 - (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\xrightarrow{\text{HO}^-}$	$2,4 - (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2^-$	
			rendimento %
refluxo	90 min	15	
ultra-som	60 min	94	

Esquema 6. Exemplos de reações de hidrólise sob irradiação ultrasônica.

O efeito de ultra-som na hidrólise ácida de polissacarídeos é também favorável [134]. Como a degradação de glicose é mais rápida em concentrações ácidas elevadas, é significativo o fato de se obter promoções com ultra-som em concentrações ácidas moderadas que não favoreçam reações laterais indesejáveis.

1.6. Utilização de membranas em processos de separação.

Os processos de separação e purificação consomem, em média, dois terços da energia utilizada em uma planta de indústria química [135]. A escolha dos métodos de separação é, portanto, da maior

importância quanto à viabilidade econômica dos processos. A separação por membranas não é frequentemente considerada nesta escolha, embora o seu consumo em energia seja tipicamente apenas 1% da energia necessária para a mesma separação por evaporação, mesmo utilizando equipamentos modernos com recompressão de vapor. Como nos processos de hidrólise com ácido concentrado um dos fatores de inviabilização econômica é a reciclagem de grande quantidade do ácido, membranas apropriadas podem tornar estes processos praticáveis e atraentes [136].

Os métodos de separação por membranas mais utilizados são a osmose reversa e a ultrafiltração, que obedecem ao mesmo princípio básico, sendo a última aplicada na separação de macromoléculas [137]. Outros métodos como a diálise, a eletrodialise, a pervaporação e a permeação de gás são igualmente importantes [138].

As aplicações de separação por membranas em escala comercial já são muito variadas [139], tais como dessalinização de água marítima, despoluição de efluentes industriais, recuperação de proteínas na indústria de laticínios e de pigmentos na têxtil, concentração de polímeros e óleos, eliminação de dióxido de carbono do gás natural, biorreatores, etc. Há um enorme potencial de aplicação em outros processos a ser explorado ainda [140-141].

A aplicação de membranas na separação de gases tem recebido muita atenção devido à habilidade de se produzirem as mesmas extremamente finas, de alto fluxo em módulos compactos e de elevada área de superfície [142]. Embora membranas possuindo seletividades para misturas gasosas comerciais fossem conhecidas desde a década de 60, nenhuma planta de larga escala foi implantada até o final da década de 70. Isto porque as membranas eram

inviáveis, economicamente, pelo seu alto custo e lentidão de separação. O problema de baixa permeação foi superado pelo desenvolvimento de membranas assimétricas [143]. Estas consistem de um filme superficial permosseletivo suportado por um substrato microporoso muito mais fino. Por ser o filme permosseletivo superficial fino, membranas assimétricas permitem altos fluxos. A camada microporosa proporciona resistência mecânica.

Separação de gases.

O modelo solução-difusão de permeação gasosa [142], assume que o gás presente no lado de alta pressão da membrana é sorvido no material da membrana e difunde, originando um gradiente de concentração, para o lado de baixa pressão, no qual é desorvido. A fase gasosa no outro lado da membrana está em equilíbrio termodinâmico com a interface polimérica, e o processo interfacial de sorção e desorção é rápido comparado com a taxa de difusão através da membrana. Assim, a etapa limitante de velocidade é a difusão através da membrana polimérica. Para gases simples, o coeficiente de difusão tende a decrescer com o aumento do diâmetro permeante porque grandes moléculas interagem com mais segmentos das cadeias do polímero e são assim menos móveis. Por outro lado, o coeficiente de sorção de gases aumenta com a condensabilidade dos mesmos porque esta é uma medida da energia requerida para os gases serem sorvidos pelo polímero. Normalmente, o coeficiente de sorção também aumenta com o diâmetro molecular, porque moléculas maiores são mais condensáveis que as menores. Assim, moléculas pequenas tais como H_2 e He, têm altas permeabilidades pelo tamanho e pelos altos coeficientes de difusão, enquanto que moléculas grandes, tais como

CO_2 , têm altas permeabilidades por serem condensáveis. Moléculas tais como N_2 , têm permeabilidades relativamente baixas por terem coeficientes de difusão e de sorção baixos.

2. Objetivos.

A proposta central deste trabalho é de fornecer subsídios à reativação do Processo Bergius, com a introdução de novas técnicas que possam solucionar os problemas que o tornaram inviável, apesar dos bons resultados que proporciona. É pretensão do estudo, adaptar o processo ao bagaço de cana, já que a situação do Brasil é singular, com oferta abundante a custo reduzido desta fonte de biomassa. Com base em registros bibliográficos de que cátions metálicos (tipo ácido de Lewis) favorecem a hidrólise ácida de celulose, foram programadas reações na presença dos mesmos, para verificar a possível redução na concentração do ácido, que no processo original é muito elevada. Nos parâmetros de estudo constam a espécie catiônica, sua concentração, a concentração do ácido, o tempo e a temperatura de reação. Com informações da literatura, indicando que ultra-som tem apresentado notáveis efeitos sobre reações de hidrólise, foi traçado um programa de estudo para avaliar sua ação sobre a hidrólise do bagaço de cana. Os parâmetros de estudo envolvem a frequência de irradiação, a concentração do ácido, o tempo e temperatura de reação, e ainda, os efeitos da combinação ultra-som/cátion metálico. Para a atenuação da complexa e dispendiosa reciclagem do ácido, a sugestão foi a utilização de membranas com o processo de pervaporação, baseado na volatilidade do ácido clorídrico. O estudo requer a construção de uma cela e a montagem de um sistema, especificamente projetados, para permitir o

controle das variáveis, que são a pressão da solução sobre a membrana, o fluxo da solução pela cela, o fluxo do gás de arraste e a determinação simultânea da separação. Para o sério problema da corrosão, foram escolhidos PVC e nióbio como materiais de construção do sistema, efetuando testes de resistência às condições da reação. A avaliação da lignina residual é programada através da reação de liquefação com formiato. Finalmente pretende-se fazer uma avaliação do processo modificado com as novas técnicas para a elaboração de uma proposta de estudos futuros em escala maior.

3. Experimental.

3.1. Equipamentos.

3.1.1. Reator de PVC.

O reator de PVC foi confeccionado na oficina mecânica do IQ - UNICAMP a partir de um tarugo de PVC não modificado e está representado na Figura 7. É constituído de um corpo principal cilíndrico com cerca de 65 ml de capacidade, 103 mm de altura, 29 mm de diâmetro interno, 44 mm de diâmetro externo e uma tampa rosqueável. A tampa é provida com uma válvula hidráulica de esfera de 1/2" rosqueada, também de PVC. A vedação em ambas as roscas é assegurada com fita de vedação de PTFE.

3.1.2. Reator de Vidro.

O reator de vidro foi confeccionado na oficina de hialotecnica do IQ - UNICAMP a partir de um tubo de vidro com 40 mm de diâmetro interno e 4 mm de espessura e está representado na Figura 8. É constituído de um corpo principal cilíndrico (E) com

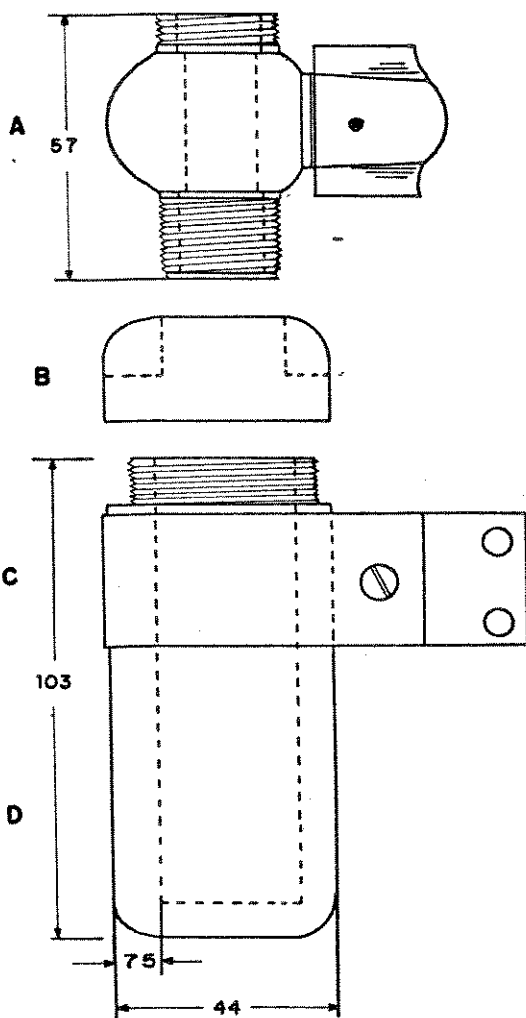


Figura 7

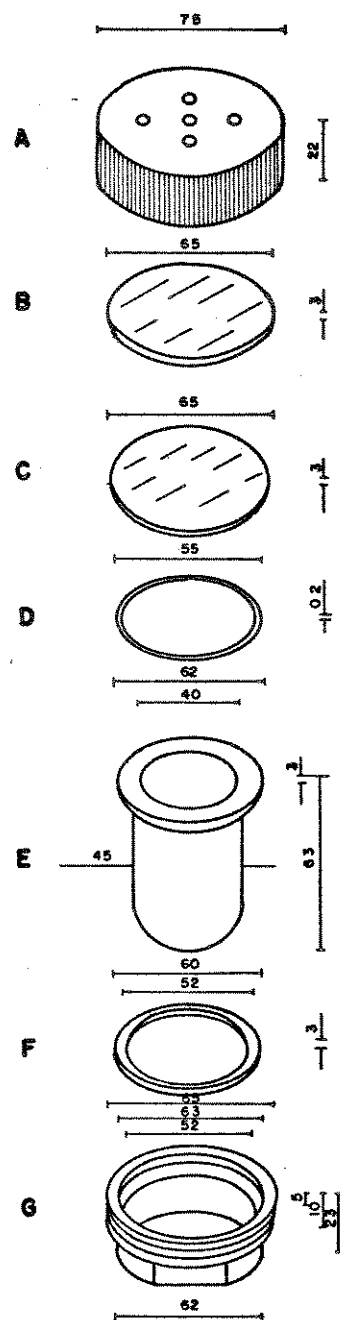


Figura 8

Figura 7. Diagrama do reator de PVC (A, válvula de esfera; B, tampa rosqueável; C, suporte para fixação; D, reator; medidas em mm).

Figura 8. Diagrama do reator de vidro (A e G, flange de alumínio rosqueável; B, disco de borracha; C, disco de PVC; D, anel de PTFE; E, reator; F, anel de borracha; medidas em mm).

cerca de 85 ml de capacidade, 83 mm de altura e flange de 3 mm de espessura e 62 mm de diâmetro externo. O fechamento é efetuado com flanges rosqueáveis de alumínio (A e G) e equipadas, respectivamente, com disco de borracha (B) e anel de borracha (F) para proteção do vidro. A vedação é assegurada com um disco de PVC (C) com 65 mm de diâmetro provido com um O-ring (D) de PTFE de 55 mm de diâmetro.

3.1.3. Banho termostatizado.

O banho termostatizado foi montado, utilizando-se um reservatório d'água em fibramento de 50 l. Possui um aquecedor elétrico com resistência em bainha inox de 1000 W e um termostato.

3.1.4. Sistema de agitação.

O sistema de agitação foi montado na oficina mecânica do IQ - UNICAMP. Utiliza um agitador mecânico Fisatom de laboratório para rotar uma polia (disco de ferro), que transfere seu movimento através de uma pequena barra, presa a si excentricamente para um cursor. O cursor é movimentado em um trilho afixado no topo do reservatório, com o reator a ele conectado pela base e imerso no banho. A frequência varia entre 2 e 3 Hz.

3.1.5. Banhos de ultra-som.

Nas experiências foram utilizados diferentes banhos de ultra-som, originalmente destinados à limpeza, cujas características são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Características dos banhos de ultra-som utilizados.

frequência (kHz)	produtor/modelo (origem)	potencial acústica (W)	área do fundo do banho (cm ²)	intensidade (W.cm ⁻²)
25	Thorton/GA 240 TA 400 (Brasil)	240	390	0,80
35	Bandelin/RK 1028 MI (Alemanha)	2000	1475	1,36
40	Branson Sonomax / TG1 (Brasil)	420	395	1,06

3.1.6. Membranas

As membranas utilizadas no estudo de pervaporação são assimétricas, de politetrafluoretileno (PTFE), reforçadas com poliéster e com diâmetro nominal de poro de 0,02 μm . Foram fornecidas por Schleicher e Schüll da RFA.

3.1.7. Cella de pervaporação.

A Figura 9 representa a cela de pervaporação. Compõe-se de quatro elementos principais: a tampa aberta superior (A), a câmara (D) para escoamento de líquido com 21,5 ml de capacidade, a câmara (G) para o arraste gasoso com 13,5 ml de capacidade e a tampa aberta inferior (L). Estes elementos são confeccionados em PVC não modificado e rosqueados entre si. Entre a tampa (A) e a câmara (D) há uma janela de vidro (B) e um O-ring de PTFE (C). A câmara (G) é igualmente fechada por um O-ring de PTFE (I), uma janela (J) e a tampa (L). Entre as câmaras (D) e (G) são colocados um O-ring (E) e a membrana (F) com 14,12 cm² de área. Na câmara (G) é colocado um suporte (H) para a membrana (F), que é apoiada na janela (J) e evita a deformação desta quando o líquido é escoado sob pressão.

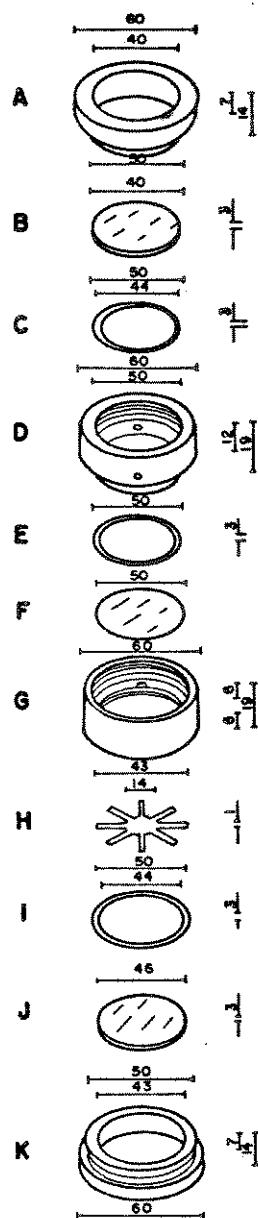


Figura 9. Diagrama da cela de pervaporação em PVC (A e K, tampas rosqueáveis; B e J, janelas de vidro; C, E, e I, anéis de PTFE; D, unidade da cela para líquidos; F, membrana; G, unidade da cela para gases; H, suporte; medidas em mm).

3.1.8. Autoclave.

A autoclave e o sistema de aquecimento e agitação utilizados para a liquefação da lignina encontram-se descritos na literatura [144].

3.2. Reagentes.

O ácido e os sais utilizados foram de grau p.a.. O ácido clorídrico 44% foi preparado borbulhando-se lentamente o gás durante 50 min no ácido p.a. resfriado a -40°C com gelo seco e acetona.

3.3. Procedimentos.

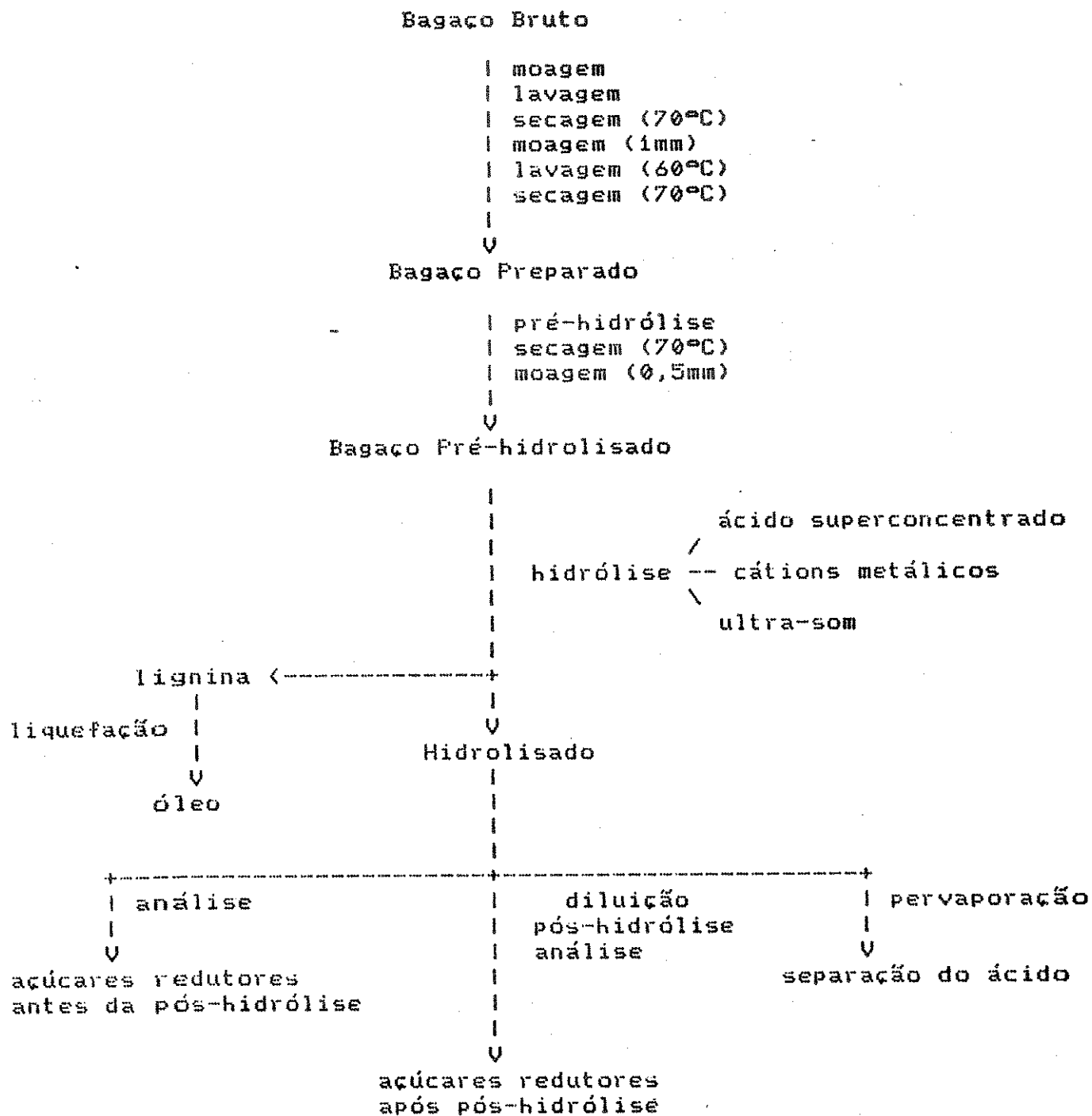
O Esquema 7 apresenta a sequência experimental.

3.3.1. Preparação do bagaço.

O bagaço de cana foi obtido da FTI em Lorena, SP. Após trituração, o bagaço é lavado com água e seco em estufa a 70°C durante 72 h. Depois é moído em moinho de facas de modo a passar por uma peneira com malha de 1 mm, e lavado extensivamente com água quente (60°C) para remoção de resíduos de usinagem e carboidratos de baixo peso molecular. Sua composição é determinada conforme método padrão descrito na literatura [145].

3.3.2. Pré-hidrólise.

A pré-hidrólise é efetuada com 20 g de bagaço preparado e 200 ml de ácido clorídrico 31% a 30°C , com agitação mecânica vigorosa por 10 min [146], em um becker de 500 ml. Ao final da reação, são adicionados 200 ml de água destilada gelada e o bagaço pré-hidrolisado (bph) filtrado a vácuo em um funil de Büchner, lavado com 2 l de água e seco em estufa a 70°C durante 48 h. São obtidas 15,13 g de bph que é moído em um moinho de facas até passar por uma peneira com malha de 0,5 mm. A umidade do bph em exposição ao ar varia entre 6,5 e 7,0%.



Esquema 7. Sequência experimental.

3.3.3. Hidrólise com agitação.

São pesados diretamente no reator aberto, a quantidade determinada do sal promotor e sobre ele 3 g (base seca) de bph. Com o reator fechado, adicionam-se rapidamente 30 ml do ácido, na concentração estipulada, pela válvula que é imediatamente fechada para reduzir ao mínimo as perdas de HCl por evaporação. O reator é colocado sob agitação no banho termostatizado à temperatura e tempo definidos. No final da reação, o reator é submerso em água gelada por 10 min, para reduzir a pressão interna. Com a válvula aberta, a mistura reacional é despejada sobre 50 ml de água destilada gelada, filtrada com um funil de Büchner e o resíduo lavado lentamente com 180 ml de água destilada, cujo filtrado é utilizado na análise de açúcares. O resíduo após lavagem com mais 1 l de água é seco em estufa a 105°C por 12 h, sendo que a diferença de peso entre ele e o bph inicial corresponde à celulose solubilizada, ou seja, à conversão de bph.

3.3.4. Hidrólise com irradiação ultra-sônica.

No reator de vidro são colocados a quantidade determinada do promotor e 3 g (base seca) de bph. Adicionam-se 30 ml de ácido na concentração determinada, escoando-os pelas paredes do reator de modo que o sal ao fundo seja solubilizado antes do bph ser impregnado. Para evitar perda do ácido por evaporação, a adição do mesmo e o fechamento da flange devem ser feitos o mais rápido possível. Após breve agitação manual para impregnação de todo o bph, o reator é submerso no centro do banho termostatizado para irradiação pelo tempo determinado, em posição vertical e suspenso cerca de 1 cm do fundo com um fio preso a um suporte externo. Ao

final da reação, o reator é mergulhado em água gelada por 10 min, repetindo-se o procedimento descrito no item 3.3.3.

3.3.5. Análise dos açúcares redutores

Os rendimentos em açúcares redutores são determinados pelo método volumétrico geral de Lane-Eynon, utilizando a modificação Soxhlet da solução de Fehling [147]. As análises são efetuadas em duplicata, a partir do filtrado de cada hidrólise cujo volume é previamente ajustado em 250 ml, com as águas de lavagem do resíduo lignínico. São utilizadas alíquotas de 50 ml deste filtrado, neutralizadas com NaOH 10% e diluídas para 100 ml. Para a determinação após pós-hidrólise, a alíquota de 50 ml é primeiramente mantida sob refluxo (100-110°C) durante 6 h. O cálculo analítico é feito pela diferença entre os volumes consumidos da solução padrão de glicose na titulação com amostra e na titulação sem amostra. As titulações, a quente com ebulição, são rigorosamente executadas em menos de 3 min.

3.3.6. Pervaporação.

Detalhes do sistema utilizado para os experimentos de pervaporação são mostrados na Figura 10. Os diversos componentes são conectados com tubos de polietileno de 2 mm de diâmetro. A cela de pervaporação é imersa no banho de água termostaticado (E). A solução a ser estudada é armazenada no frasco (H), do qual é transportada para a coluna de vidro (G) por pressurização, com argônio, regulada através da válvula (K). No topo da coluna (G) encontra-se um pequeno reservatório onde é controlada a altura da solução que exerce a pressão sobre a membrana. A solução é sempre completada quando a altura atinge a marca inferior de. O fluxo da solução pela

cela (F) é controlado na sua saída pela válvula de ajuste fino (I) e medido com a proveta (J). O fluxo de argônio pela câmara inferior da cela (F) é controlado pela válvula (K) e medido pelo bolhômetro (A). O ácido gasoso arrastado pelo argônio é absorvido em água no frasco fechado (C), onde é periodicamente titulado com uma solução padronizada de hidróxido de sódio contida na bureta (D). O agitador magnético (B) auxilia a titulação.

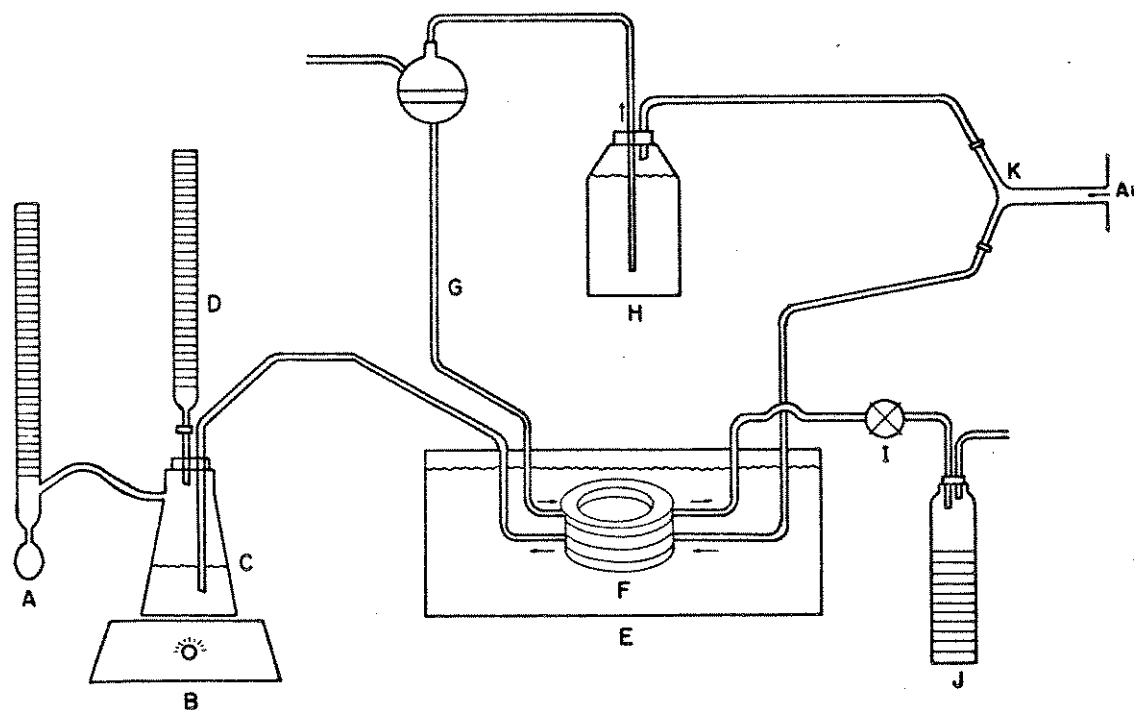


Figura 10. Diagrama do sistema de pervaporação (A, bolhômetro; B, agitador magnético; C, frasco selado; D, bureta; E, banho termostatisado; F, cela de pervaporação; G, coluna de vidro; H, reservatório; I, válvula de ajuste fino; J, proveta graduada; K, válvulas).

3.3.7. Obtenção do hidrolisado para pervaporação.

O hidrolisado para pervaporação é obtido com 80 g de bph e 800 ml de HCl 37,5% a 50°C sob irradiação ultra-sônica de 25 kHz durante 30 min, com ou sem LiCl. Como reator, é utilizado um frasco de vidro de boca larga de 1 l com tampa de plástico rosqueada. Ao final da reação o frasco é resfriado em água gelada e armazenado em congelador por 14 h. Após transferência para um frasco plástico apropriado, o conteúdo é centrifugado e o sobrenadante transferido em porções de 50 ml para uma coluna de vidro de 60 ml de capacidade com a base perfurada e recoberta com lã de vidro para filtração. A coluna é pressurizada gradativamente até 1 bar com ar comprimido para manter a difícil operação, durante cerca de 45 min. O filtrado é recolhido em um erlenmeyer de 50 ml conectado à saída da coluna e resfriado com gelo e sal. A concentração do ácido após a filtração é 36,0%, devido à retenção pela lignina e alguma perda por evaporação.

3.3.8. Liquefação da lignina.

Preparação da lignina.

A lignina é preparada utilizando 60 g de bph (base seca), 600 ml HCl 37,5% e 10 g LiCl (4 mmol g⁻¹ bph) a 50°C sob irradiação ultra-sônica de 25 kHz durante 30 min, conforme procedimento descrito para a reação no item 3.3.7.. Ao final da reação, o frasco é imerso em água gelada por 10 min, e a mistura de reação vertida sobre 1 l de água gelada. A lignina filtrada a vácuo é lavada com água até pH 5-6, deixada ao ar por 5 dias, em dessecador com sílica sob vácuo por 7 dias e finalmente ao ar por 7 dias. São obtidas 17,3 g de lignina com 8,7% de umidade (15,79 g base seca) correspondendo a 26,3% do bph. A lignina é então homogeneizada manualmente em almofariz até passar por uma malha de 0,5 mm. Não é possível

determinar o peso molecular médio, devido a insolubilidade da lignina nos solventes usuais.

Reação.

A reação foi efetuada com base em estudos anteriores [12]. 11,6 g de lignina (base seca) são pesados em um becker de 100 ml e adicionados 40 ml de água destilada. O pH é ajustado em 8,0 com NaOH 10%. Após a adição de 1,2 g de formiato de sódio, a mistura é transferida para a autoclave com o auxílio de 20 ml de água destilada. A autoclave é pressurizada com argônio a 60 bar e submetida à agitação de 3 Hz com aquecimento. A temperatura de reação (240°C), é atingida em 25 min e mantida durante 15 min; a pressão é elevada para 125 bar. Ao final da reação, a autoclave é imediatamente resfriada em água corrente, despressurizada e o conteúdo coletado. É necessário raspagem com espátula para remoção total de sólidos, utilizando 7 porções de 20 ml de clorofórmio para lavagem da autoclave. A fase aquosa é filtrada, transferida para um funil de separação de 125 ml e extraída 15 vezes com clorofórmio em porções de 50 ml. O resíduo insolúvel é extraído também 15 vezes com clorofórmio em porções de 50 ml, e seco em estufa a 105°C por 24 horas e fornece 10,88 g. Os extratos de clorofórmio são combinados e após secagem sobre $MgSO_4$, filtração e evaporação sob vácuo a temperatura ambiente, são obtidas 0,41 g de óleo vermelho, que escurece e solidifica-se. A fase aquosa é evaporada em um becker de 250 ml sobre uma placa de aquecimento, fornecendo um resíduo de 1,08 g.

4. Resultados e discussão.

4.1. Composição do bagaço.

As composições percentuais do bagaço de cana lavado e pré-hidrolisado são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Composição percentual do bagaço de cana (base seca).

bagaco	extrativos	holocelulose	lignina	cinzas
lavado	5,4	71,6	20,1	3,3
pré-hidrolisado	0,9	68,4	28,7	2,4

Com a pré-hidrólise, a lignina tem seu valor aumentado para 28,7%, que é o valor correspondente ao resíduo da hidrólise total da fração carboidrato do bph. Sendo a participação da holocelulose no bph de 68,4%, este é o valor para a conversão máxima, na hidrólise. Valores superiores, serão consequência da solubilização da lignina e valores menores, resultado de conversão incompleta.

A tabela 5 também indica que a pré-hidrólise além de hemicelulose, remove substancialmente os extrativos, reduzindo seu valor para apenas 0,9 %. O teor de cinzas sofre uma redução de aproximadamente 30%, mostrando solubilidade restrita em ácido concentrado.

4.2. Influência da concentração do ácido sobre a hidrólise.

Nos processos de hidrólise de celulose com ácido clorídrico, o ponto crítico é a concentração do ácido, que deve ser no mínimo de 41% para o carboidrato puro sem pré-tratamentos [76]. Em materiais lignocelulósicos, a pré-hidrólise ao remover a hemicelulose, rompe as ligações celulose-hemicelulose-lignina, diminuindo

a cristalinidade da celulose e originando novos sítios amorfos [92]. Estes fatos além da moagem e secagem, são fatores que facilitam a hidrólise e permitem a redução da concentração crítica do ácido.

A Tabela 6 apresenta a conversão de bph em função da concentração de HCl, para reações efetuadas a 50°C por 20 min em repouso.

Tabela 6. Conversão de bagaço pré-hidrolisado em função da concentração de HCl (reações efetuadas a 50°C durante 20 min em repouso).

conc. HCl (%)	36,0	37,0	37,5	38,0	38,5	39,0	40,0	41,0	44,0*
conv. bph (%)	23,9	26,6	34,6	40,8	51,8	64,5	65,3	65,8	66,2

* com agitação

Até a concentração de 38,0% de HCl obtém-se conversões insatisfatórias. Nesta faixa de concentração de ácido, apenas as partes mais facilmente hidrolisáveis, as regiões amorfas, estão sendo atingidas. A abrupta elevação da conversão para 51,8% com HCl 38,5%, sugere uma hidrólise mais profunda, com atuação mais efetiva sobre regiões cristalinas. A conversão cresce então, exponencialmente até 64,5% com HCl 39,0%. Em concentrações mais altas, a conversão tende à estabilização com 65,8 e 66,2% para HCl 38,0 e 39,0%, respectivamente. O valor obtido com HCl 39,0%, já significa 94,3% da conversão máxima possível (68,4%).

Os valores comprovam a variação significativa da cinética da reação com a concentração do ácido, já descrito na literatura [76]. A diferença de apenas 1,0% na concentração do ácido, entre 38,0% e 39,0%, é responsável por uma variação de 23,7% na conversão.

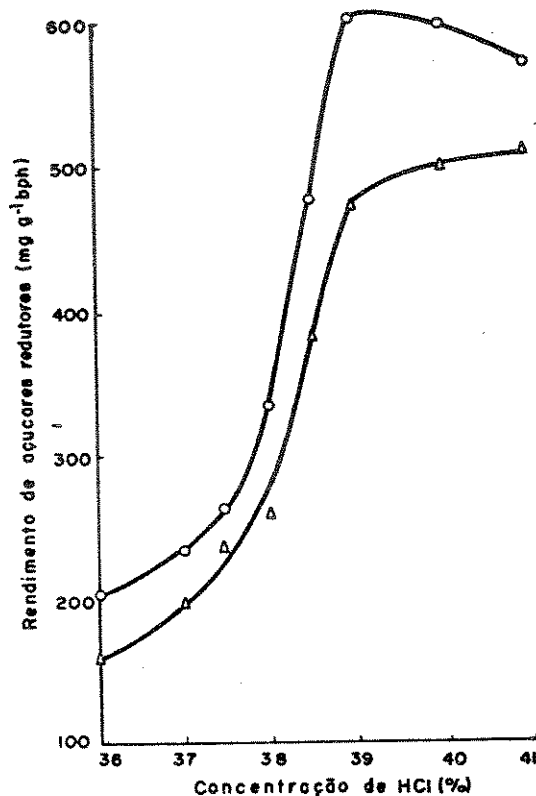


Figura 11. Rendimento de açúcares redutores antes e após pós-hidrólise em função da concentração de HCl (Δ , antes; \circ , após pós-hidrólise; reações efetuadas a 50° em repouso por 20 min).

Os resultados de conversão em função da concentração do ácido, refletem-se no rendimento de açúcares redutores. A Figura 11 apresenta o rendimento em açúcares redutores antes e após pós-hidrólise, em função da concentração de HCl. Observa-se que o rendimento de açúcares cresce também exponencialmente com pequenos aumentos na concentração do ácido, até a concentração de HCl 39,0%, tanto antes quanto após pós-hidrólise. O rendimento antes da pós-hidrólise ainda aumenta levemente até à concentração de 41,0%, como consequência da própria conversão. Porém, o rendimento após pós-hidrólise,

atinge um máximo com HCl 39,0%, com diferença substancial comparada ao rendimento de antes da pós-hidrólise. E após isto, o rendimento tende a cair, contrariando a tendência de estabilização do rendimento antes da pós-hidrólise, o que se atribui à decomposição.

O aumento mais substancial entre HCl 38,5% e 39,0%, está relacionado com a maior quantidade de oligômeros, formados pela atuação mais efetiva do ácido sobre as regiões cristalinas da celulose. Após a concentração de HCl 39,0%, o rendimento após pós-hidrólise passa a se aproximar ao de antes da pós-hidrólise. A diferença, entre os rendimentos de antes e após pós-hidrólise para HCl 41,0%, é muito pequena, o que significa que foram formados menos oligômeros, ou que os mesmos foram hidrolisados em sua maioria. Como a conversão com HCl 41,0% foi ligeiramente superior à com HCl 39,0%, o rendimento após pós-hidrólise deveria ser superior ao obtido. A diferença é atribuída à decomposição dos açúcares.

4.3. Influência do tempo de reação sobre a hidrólise.

A Tabela 7 apresenta as conversões e os rendimentos de açúcares redutores, obtidos com HCl 37,5% e 44,0% a 50°C em função do tempo.

Em ambas as concentrações, observam-se as maiores variações no intervalo 10-20 min, na conversão e no rendimento de açúcares. A variação com HCl 44,0% é bastante significativa, passando a conversão de 43,5 para 66,2%, e os açúcares após pós-hidrólise de 315 para 571 mg g⁻¹ bph (acréscimo de 81,0%).

Tabela 7. Conversão de bagaço pré-hidrolisado e rendimento de açúcares redutores, antes e após pós-hidrólise, com HCl 37,5% e 44,0%, em função do tempo (reações efetuadas a 50°C em repouso).

HCl (%)	tempo (min)	conversão (%)	açúcares redutores (mg g ⁻¹ bph)	
			antes	após pós-hidrólise
37,5	10	28,6	164	259
37,5	20	34,6	252	296
37,5	30	38,5	307	322
44,0	10	43,5	238	315
44,0	20	66,2	511	571
44,0	30	70,6	577	619

No intervalo 20-30 min as variações são reduzidas. Com HCl 37,5%, a conversão passa de 34,6 para 38,5% e os açúcares após pós-hidrólise de 296 para 322 mg g⁻¹ bph. Com HCl 44,0%, os açúcares após pós-hidrólise passam de 571 para 619 mg g⁻¹ bph (acrécimo de 8,4%) e a conversão passa de 66,2 para 70,6%.

O tempo de 10 min é, sem dúvida, insuficiente para a reação. O tempo de 30 min, acrescenta muito pouco aos resultados já obtidos com 20 min e apesar de possibilitar um rendimento de 91,0% em açúcares redutores com HCl 44,0%, permite dissolução da lignina, já que a conversão ultrapassa o valor máximo de 68,4%. Este último fato deve ser evitado, para não contaminar o hidrolisado e comprometer sua fermentabilidade.

Estes dados indicam que o tempo de 20 min é apropriado à hidrólise de bph, uma vez que com o ácido em concentração inferior à crítica, o prolongamento mostra a tendência de estabilização. Se o ácido tiver concentração apropriada, a reação praticamente é completa sem dissolução da lignina.

4.4. Influência da agitação.

A agitação tem um efeito pronunciado sobre a velocidade de hidrólise de celulose. Demonstrou-se, que sem ou com lenta agitação, a hidrólise é incompleta, mas torna-se mais rápida e completa quando a agitação é aumentada [148].

Na Tabela 8, é apresentada a conversão de bph com agitação de 2-3 Hz em função do tempo a 50°C, com HCl 37,5%.

Tabela 8. Conversão de bagaço pré-hidrolisado com HCl 37,5% em função do tempo (reações efetuadas a 50°C sob agitação de 2-3 Hz).

tempo (min)	10	15	20
conversão (%)	45,0	47,0	50,6

Comprova-se que a velocidade de hidrólise é maior que nas reações sem agitação (Tabela 7). Com o mesmo tempo de 20 min, a conversão com agitação (50,6%) é cerca de 1,5 vezes maior que a de em repouso (34,6%). Mesmo com o tempo de 10 min, a agitação permite uma conversão bem superior, 45,0%. Permite também, obter conversões que em repouso são só alcançadas com concentração ácida superior. Assim, com agitação e HCl 37,5%, obtém-se a conversão de 50,6%, muito

próxima à obtida em repouso, 51,8%, também com 20 min, mas com HCl 38,5%.

Na hidrólise de celulose com ácidos concentrados, a velocidade é grandemente influenciada pelo nível de penetração do ácido nas regiões cristalinas. Nos casos de penetrações reduzidas, a hidrólise é lenta e incompleta. Um dos maiores problemas na hidrólise ácida, é a formação de gel, originada pela descristalização da celulose nas regiões penetradas pelo ácido sob certas condições desfavoráveis, tais como baixa relação líquido-sólido, agitação insuficiente e grande tamanho da partícula de substrato. Este gel afeta profundamente a extensão e a velocidade da reação, e em alguns casos interrompe-a completamente, agindo como uma barreira à penetração do ácido [149-150]. A agitação certamente causa o rompimento mecânico do gel, promovendo a hidrólise.

Outra alternativa ao problema do gel, sem a agitação, é o aumento da proporção líquido-sólido para 20:1 [80], elevando porém o consumo e a dificuldade de reciclagem do ácido.

4.5. Promoção com cátions metálicos [169].

Neste estudo, foram variadas as espécies catiônicas e suas concentrações, a temperatura, o tempo e a concentração do HCl, mantendo-se a agitação de 2 a 3 Hz. As conversões obtidas com cloreto de lítio são apresentadas na Tabela 9.

Para o ácido comercial 37,5%, a concentração ótima de cloreto de lítio que possibilita a conversão máxima (68,3%) em 15 minutos a 50°C é de 16 mmol g⁻¹ bph. Interessantemente, para esta concentração de LiCl, o tempo tem efeito muito reduzido, com a reação praticamente completa já em 10 min. A redução da temperatura

Tabela 9. Conversão de bagaço pré - hidrolisado em função da concentração do ácido, do cloreto de lítio, do tempo e da temperatura (reações efetuadas sob agitação de 2-3 Hz).

LiCl (mmol g ⁻¹ bph)	HCl (%)	tempo (min)	temperatura (°C)	conversão (%)
4	37,5	20	50	42,6
8	37,5	20	50	50,1
16	37,5	20	50	66,7
16	37,5	10	50	67,0
16	37,5	15	50	68,3
16	37,5	20	40	68,3
16	37,5	20	30	51,9
16	30,0	20	50	19,0
24	30,0	20	50	23,0
32	30,0	20	50	26,1

para 40°C, não traz prejuízo à conversão, mantendo seu máximo após 20 min, mas a 30°C há uma significativa redução para 51,9%. O parâmetro mais crítico é a concentração do ácido. Com a concentração do ácido de 30%, a conversão atinge apenas 19,0%. Aumentando-se a concentração de 16 para 24 mmol LiCl g⁻¹ bph, a conversão se eleva em somente 4,0%. Mesmo com 32 mmol LiCl g⁻¹ bph, a conversão limita-se ao reduzido valor de 26,1%. Assim, com 16 mmol LiCl g⁻¹ bph, torna-se possível a utilização de HCl comercial, com vantagens operacionais e de segurança sobre o ácido superconcentrado, que

necessita manipulação do gás sobre pressão e estrita observação da concentração.

O cloreto de lítio promove, não só a conversão, como também o rendimento de açúcares redutores. Na Tabela 10, são apresentados os valores de conversão e rendimento de açúcares redutores, com HCl 37,5%, em função da concentração de LiCl, tempo e temperatura de reação.

As concentrações de 4 e 8 mmol LiCl g⁻¹ bph, devido à baixa promoção na conversão, não possibilitam rendimentos de açúcares redutores satisfatórios. A concentração de 16 mmol LiCl g⁻¹ bph que possibilita a conversão máxima, permite altos rendimentos de açúcares a 50°C. O mais alto, 623 mg g⁻¹ bph, é obtido após pós-hidrólise, com o tempo de 10 min. O prolongamento da reação para 20 min, aumenta o rendimento de açúcares redutores antes da pós-hidrólise de 441 para 575 mg g⁻¹ bph, mas diminui o de após pós-hidrólise para 612 mg g⁻¹ bph. Se o tempo é prolongado para 30 min, o rendimento de açúcares redutores antes da pós-hidrólise volta a diminuir ligeiramente para 450 mg g⁻¹ bph, mas o de após pós-hidrólise diminui ainda mais para 602 mg g⁻¹ bph. Esta redução no rendimento de açúcares, é atribuída à reoligomerização dos açúcares e em pequena extensão à decomposição. A constante de degradação da glicose, em HCl 37,0% na presença de cloreto de lítio, a 50°C, é $0,366 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, mil vezes mais lenta que a correspondente para a hidrólise da celulose [151], o que justifica sua pequena influência. A reoligomerização é mais evidente com o prolongamento da reação de 20 para 30 min, em que o rendimento de açúcares redutores é reduzido sensivelmente antes da pós-hidrólise, mas pouco afetado após pós-hidrólise. Como a quantidade de oligômeros diminui com o tempo de 20 min, refletindo

Tabela 10. Conversão de bagaço pré-hidrolisado e rendimento de açúcares redutores, com ácido clorídrico 37,5%, em função da concentração de cloreto de lítio, do tempo e da temperatura (reações efetuadas sob agitação de 2-3 Hz).

LiCl (mmol g ⁻¹ bph)	temperatura (°C)	tempo (min)	conversão (%)	açúcares redutores	
				antes pós-hidrólise	após pós-hidrólise (mg g ⁻¹ bph)
4	50	20	42,6	327	363
8	50	20	50,1	384	450
16	50	10	69,4	441	623
16	50	20	66,7	575	612
16	50	30	67,6	450	602
16	40	10	59,5	253	422
16	40	20	67,1	459	593
16	40	30	68,1	493	578
16	30	20	60,4	297	435

uma hidrólise mais efetiva, e torna a aumentar com 30 min, indicando a reoligomerização, a grande quantidade dos mesmos com 10 min de reação, deve ser proveniente da hidrólise parcial da celulose. A reoligomerização é observada igualmente, na hidrólise de madeira com ácido sulfúrico concentrado, comprovando-se inclusive que a mesma também recondensa oligômeros e glicose aos grupos hidroxílicos de resíduos de celulose remanescentes da reação [152]. A diminuição dos rendimentos de açúcares após pós-hidrólise com o prolongamento do tempo de reação de 623 par 612 e 602 mg g⁻¹ bph, é atribuída à decomposição. E a decomposição de açúcares repercute na conversão,

que é determinada pela massa residual da reação. Isto porque, os produtos de decomposição dos açúcares condensam-se com a lignina durante a hidrólise [97]. Por este motivo, o tempo de 10 min, com menor decomposição de açúcares, apresenta a conversão de 69,4% que ultrapassa o valor máximo, indicando solubilização da lignina, enquanto que com 20 min, a conversão é de 66,7%, abaixo do valor máximo. A conversão de 67,6% com 30 min, é consequência da solubilização do resíduo lignínico pelo tempo prolongado.

A redução da temperatura para 40°C, torna a reação mais suave. A conversão e o rendimento de açúcares redutores antes da pós-hidrólise aumentam regularmente com o tempo, alcançando com 30 min os valores respectivos de 68,1% e 493 mg g⁻¹ bph. O maior rendimento de açúcares redutores é obtido com 20 min, após pós-hidrólise, sendo de 593 mg g⁻¹ bph. A reoligomerização não é tão evidente, uma vez que o rendimento de açúcares redutores antes da pós-hidrólise não diminui com o tempo. A pequena decomposição é evidenciada pela redução no rendimento de açúcares redutores após pós-hidrólise, que cai, de 593 para 578 mg g⁻¹ bph, com o aumento do tempo de 20 para 30 min, enquanto a conversão e o rendimento de açúcares antes da pós-hidrólise aumentam. A redução da temperatura, para 30°C, torna os resultados da reação muito reduzidos. O cloreto de zinco também tem propriedades interessantes, e em combinação com ácido clorídrico, dissolve celulose sem formação de gel ou agregação [153]. Os efeitos de ZnCl₂ e FeCl₃ podem ser apreciados na Tabela 11, que apresenta as conversões de bph em função da concentração do sal e do tempo com HCl 37,5% a 50°C.

O cloreto de zinco apresenta discreta promoção com 4 mmol

g^{-1} bph em 20 min de reação, mas com 8 mmol g^{-1} bph, a promoção leva à conversões elevadas. Com 30 min de reação, a conversão chega a 65,5% correspondendo a 95,7% da máxima. O mais notável, é o rendimento de açúcares redutores de 650 mg g^{-1} bph após pós-hidrólise, superando o mais alto valor obtido com $16 \text{ mmol LiCl g}^{-1}$ bph. Este rendimento de açúcares redutores, é igual a 95,0% do valor máximo e igual à conversão. Isto torna evidente, que o cloreto de zinco promove a hidrólise sem a mínima decomposição de açúcares, embora requerendo um tempo mais prolongado (30 min) e também a pós-hidrólise, visto que há maior quantidade de oligômeros que na hidrólise com cloreto de lítio. A origem dos oligômeros é atribuída à hidrólise parcial da celulose, e não aos produtos de reversão, porque o rendimento de açúcares aumenta com o prolongamento do tempo, por ser o íon de zinco promotor mais suave, com ação mais lenta. A comparação de resultados, mostra que o íon de lítio é promotor mais efetivo em termos de massa, enquanto que o íon de zinco é mais efetivo em termos molar. Observações similares tem sido publicadas [148]. Apesar do íon de zinco apresentar boa promoção, possibilitando rendimentos elevados de açúcares redutores, há uma reserva quanto a utilização posterior do hidrolisado, referente a fermentação por causa da toxicidade do metal para as leveduras. Este problema deve ser estudado com a utilização de resinas ou membranas de troca iônica para a separação, permitindo a obtenção de hidrolisados livres de promotores salinos. Porém, salienta-se que embora tóxico, o zinco tem sido usado com sucesso em pré-tratamentos, de materiais celulósicos, para hidrólise enzimática [154].

Já o cloreto férrico não promove a conversão do bph. Mesmo

Tabela 11. Conversão de bagaço pré - hidrolisado e rendimento de açúcares redutores, com HCl 37,5%, em função do tempo e das concentrações dos cloretos de zinco e férrico (reações efetuadas a 50°C sob agitação de 2-3 Hz).

promotor (mmol g ⁻¹ bph)	tempo (min)	conversão (%)	açúcares redutores (mg g ⁻¹ bph)	
			antes	após pós-hidrólise
4	10	50,7	-	-
4	15	51,4	-	-
ZnCl ₂ 4	20	54,7	-	-
8	10	59,5	433	571
8	20	62,0	508	602
8	30	65,5	549	650
4	10	41,2	-	-
4	15	48,2	-	-
FeCl ₃ 4	20	50,0	-	-
8	10	38,6	146	161
8	20	50,0	272	276
8	30	50,7	394	398
ZnCl ₂ 8 \	20	64,9	520	646
FeCl ₃ 4 /				

dobrando a concentração de 4 para 8 mmol FeCl₃ g⁻¹ bph e prolongando o tempo para 30 min, a conversão não se altera, permanecendo no valor obtido com o ácido puro. Apesar de não promover a hidrólise da celulose, o cloreto férrico se mostra um excelente promotor para a

hidrólise de oligômeros à glicose, a 50°C. Dentro do erro experimental, os rendimentos em açúcares redutores antes e após pós-hidrólise são idênticos, após 20 e 30 min. A combinação dos cloretos para promoção, da hidrólise de celulose com zinco e dos oligômeros com ferro paralelamente, não apresenta efeito sinérgico acentuado. A conversão é 3,0% maior que a obtida com 8 mmol ZnCl₂ g⁻¹ bph no mesmo tempo, e o rendimento de açúcares redutores antes da pós-hidrólise, ligeiramente maior. Não é nitida a ação do ferro sobre os oligômeros. Por outro lado, após pós-hidrólise, obtém-se o excelente rendimento de 646 mg⁻¹ de açúcares redutores em 20 min.

Apesar do cloreto férrico não ser um bom promotor para a hidrólise ácida, ele é o melhor para a dissolução da lignina no processo "organosolv", no qual, o cloreto de zinco tem atividade intermediária e o de lítio muito baixa [155]. Esta inversão na ordem de promoção, está relacionada com tipo e o sítio de interação sobre o qual o promotor atua. No processo "organosolv" o sítio é a lignina, e a interação, supostamente, envolve o sistema π aromático e os orbitais d elétron-deficientes do íon férrico (interação base mole-ácido mole) [156]. No caso da hidrólise o sítio é a celulose, supondo-se a interação entre os elétrons não ligantes dos átomos de oxigênio e o pequeno íon de lítio (interação base dura-ácido duro). Com seu reduzido volume, o íon de lítio consegue migrar para dentro das regiões cristalinas da celulose, rompendo ligações de hidrogênio intermoleculares e causando dilatação entre as cadeias, facilitando assim a difusão do ácido clorídrico e conseqüentemente a hidrólise. O cátion férrico forma, com ácido clorídrico, os íons $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{FeCl}_6]^{3-}$, muito volumosos para penetrar nas microfibrilas da celulose e que não podem interagir com os elétrons não ligantes dos

grupos hidroxílicos do polissacarídeo.

Óxido férrico (barato e abundante no Brasil), apresenta efeito negativo sobre a reação, por diminuir a concentração do ácido, reagindo com o mesmo e formando cloreto férrico e água. Mesmo duplicando o volume de ácido clorídrico, o efeito é negativo. Pentóxido de vanádio semelhantemente, apresenta efeito negativo.

Outros cátions, estudados na forma de cloreto foram sódio, cálcio, estanho e alumínio. As conversões são apresentadas na Tabela 12 em função do promotor, de sua concentração e do tempo para reações com HCl 37,5% a 50°C. Os rendimentos em açúcares não foram determinados, devido aos resultados insatisfatórios nas conversões.

O cloreto de sódio, não solubiliza-se e nem apresenta promoção. O cloreto estanoso dihidratado apresenta pequena promoção. Em 20 min, eleva a conversão para 53,6% com 4 mmol g⁻¹ bph e para 56,6% com 8 mmol g⁻¹ bph. Com cloreto de cálcio não se observa promoção, mesmo na forma anidra. O cloreto de alumínio apresenta efeito negativo que se intensifica com o aumento da sua concentração. Isto, poder ser consequência da elevada quantidade de água associada, que diminui a concentração do ácido. O efeito negativo do alumínio, é explicado como sendo semelhante ao exposto para o ferro.

Tabela 12. Conversão de bagaço pré-hidrolisado, com HCl 37,5%, em função do tempo, do promotor salino e sua concentração (reações efetuadas a 50°C sob agitação de 2-3 Hz).

promotor (espécie)	concentração (mmol g ⁻¹ bph)	tempo (min)	conversão (%)
CaCl ₂ ·2H ₂ O	4	10	35,1
CaCl ₂ ·2H ₂ O	4	15	45,0
CaCl ₂ ·2H ₂ O	4	20	50,4
CaCl ₂ ·2H ₂ O	8	10	31,3
CaCl ₂ ·2H ₂ O	8	15	42,3
CaCl ₂ ·2H ₂ O	8	20	48,8
CaCl ₂	8	10	47,2
CaCl ₂	8	15	47,2
CaCl ₂	8	20	49,3
SnCl ₂ ·2H ₂ O	4	10	46,2
SnCl ₂ ·2H ₂ O	4	20	53,6
SnCl ₂ ·2H ₂ O	8	10	46,2
SnCl ₂ ·2H ₂ O	8	20	56,6
AlCl ₃ ·6H ₂ O	4	10	24,4
AlCl ₃ ·6H ₂ O	4	20	31,6
AlCl ₃ ·6H ₂ O	8	10	24,4
AlCl ₃ ·6H ₂ O	8	20	23,2

Um aspecto que vale destacar, é a massa elevada utilizada para estes sais, devido aos pesos moleculares mais elevados. Neste sentido, o cloreto de lítio apesar de em proporção molar superior, é utilizado em massa bem menor, com excelente promoção.

4.6. Promoção por irradiação ultra-sônica [170].

O efeito promotor de ultra-som sobre a hidrólise de bph, com ácido clorídrico, foi estudado na faixa de concentração de HCl de 37,0 a 39,0%, na qual pequenas variações no sistema causam grandes mudanças nos rendimentos de açúcares redutores.

A Tabela 13 apresenta a conversão de bph, com HCl 37,0% a 50°C durante 20 min, em função da frequência de irradiação ultra-sônica.

Tabela 13. Conversão de bagaço pré-hidrolisado e promoção ultra-sônica, com HCl 37,0% em função da frequência de irradiação (reações efetuadas a 50°C durante 20 min).

Frequência (kHz)	0	25	35	40
Conversão (%)	26,6	34,4	33,8	33,2
Promoção (%)	0	29	27	25

As promoções observadas são pequenas, mas confirma-se que as frequências mais baixas têm um impacto maior sobre a reação [157]. Assim, a irradiação de ação de 25 kHz apresenta a maior promoção de 29% que se reduz para 27 e 25% nas frequências de 35 e 40 kHz respectivamente.

Com irradiação na frequência de 25 kHz, foram obtidas conversões com diferentes concentrações de HCl, e os resultados são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14. Conversão de bagaço pré-hidrolisado em função da concentração do ácido clorídrico (reações efetuadas sob irradiação ultra-sônica de 25 kHz, a 50°C durante 20 min).

HCl	(%)		37,0	38,0	39,0
Conversão	(%)	sem US	26,6	40,8	64,5
		com US	34,4	54,7	65,5
Promoção	(%)		29	34	2

Para a concentração de HCl 38,0%, a irradiação ultra-sônica apresenta promoção mais elevada (34%). A promoção com HCl 39,0% foi quase imperceptível (2%), pois a reação sem ultra-som já apresenta 94,0% da conversão máxima. Mas, pode-se concluir que a irradiação não causa a dissolução da lignina, uma vez que a massa residual não acusou esta variação.

A tabela 15 apresenta a conversão de bph e os rendimentos de açúcares redutores antes e após pós-hidrólise, com HCl 39,0%, em função da frequência de irradiação.

Tabela 15. Conversão de bagaço pré-hidrolisado e rendimento de açúcares redutores, com HCl 39,0%, em função da frequência de irradiação ultra-sônica (reações efetuadas a 50°C durante 20 min).

Frequência (kHz)	Conversão (%)	Açúcares redutores (mg g ⁻¹ bph)	
		antes	após pós-hidrólise
0	64,5	476	603
25	65,5	540	595
35	65,3	494	599
40	65,5	529	608
25*	68,0	536	646

* com 2 mmol LiCl g⁻¹ bph

Devido à elevada concentração do ácido, as conversões independem da frequência de irradiação. Os rendimentos de açúcares redutores após pós-hidrólise, são também idênticos dentro do erro experimental, confirmando que ultra-som não provoca decomposição nem reoligomerização dos açúcares nestas condições. A adição de uma pequena quantidade de LiCl (2 mmol g⁻¹ bph), junto com a irradiação de 25 kHz, aumenta o nível de conversão para 99,0% e o rendimento de açúcares após pós-hidrólise, para 95,0. Este fato, evidencia que LiCl e ultra-som exercem efeitos cumulativos sobre a reação.

A conversão de bph, com HCl 37,5% a 50°C em 20 min, usando agitação mecânica ou irradiação ultra-sônica, em função da concentração de LiCl, é apresentada na Figura 12. Observa-se que a conversão é fortemente promovida pela irradiação nas três frequências. Com 25 kHz, somente 4 mmol de LiCl g⁻¹ bph são

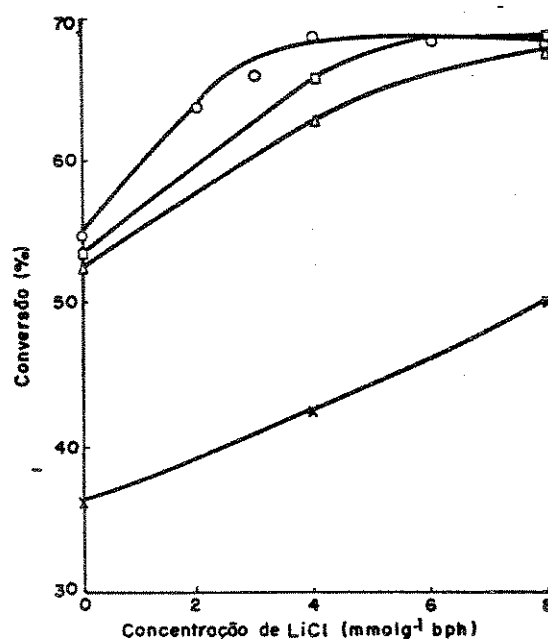


Figura 12. Conversão de bagaço pré-hidrolisado em função da concentração de cloreto de lítio (X, agitação mecânica; O, 25 kHz; □, 35 kHz; Δ, 40 kHz; reações efetuadas com KCl 37,5% a 50°C por 20 min).

necessários para alcançar conversão completa da porção holocelulósica. Para as frequências maiores, com o efeito promotor do ultra-som mais reduzido, são necessários 8 mmol LiCl g⁻¹ bph para conversão completa. Como as intensidades dos banhos ultra-sônicos são bem similares, o efeito promotor depende somente da frequência. O fato da menor frequência resultar em uma maior promoção, pode ser atribuído à formação de bolhas maiores e pressões negativas superiores, que resultam em choques mais poderosos em seus colapsos [157]. Interessantemente, o efeito promotor do LiCl também é mais alto para a menor frequência, como pode ser observado pelo aumento da inclinação da curva. A promoção ultra-sônica da conversão em função da frequência de irradiação, é apresentada na Tabela 16

para as concentrações de 0, 4 e 8 mmol LiCl g⁻¹ bph.

Tabela 16. Conversão de bagaço pré-hidrolisado e promoção ultra-sônica, com HCl 37,5%, em função da frequência de irradiação e da concentração de cloreto de lítio (reações efetuadas a 50°C durante 20 min).

mmol LiCl g ⁻¹ bph		0		4		8	
Frequência (kHz)	Conv. (%)	Prom. (%)	Conv. (%)	Prom. (%)	Conv. (%)	Prom. (%)	
0	36,2	0	42,6	0	50,1	0	
25	54,7	51	68,9	62	68,5	37	
35	53,5	48	65,9	55	68,8	37	
40	52,5	45	62,9	48	67,9	36	

A frequência mais reduzida, na presença de uma concentração intermediária de 4 mmol LiCl g⁻¹ bph, resulta na promoção elevada de 62%. Concentrações mais elevadas de LiCl não alteram mais os resultados, uma vez que a hidrólise já é completa. A promoção ultra-sônica da hidrólise de bph é superior à observada para a hidrólise de dextrano com ácido clorídrico e ácido fósfórico, que apresentam os valores de 42,0% [158] e 36,0% [159], respectivamente.

O rendimento de açúcares redutores antes de pós-hidrólise, em função da concentração de LiCl para os diferentes sistemas de reação, é apresentado na Figura 13. Na ausência de LiCl, a promoção ultra-sônica é maior que 50% para todas as frequências estudadas. Com a adição de 4 mmol de LiCl g⁻¹ bph, a promoção do rendimento de açúcares redutores é similar, quando as frequências de 35 ou 40 kHz são usadas. Sob irradiação de 25 kHz, entretanto, o rendimento diminui com o aumento da concentração de LiCl, embora a conversão de

bph aumente acentuadamente sob estas condições. Esta redução pode ser atribuída ou à decomposição, ou à reoligomerização dos açúcares formados.

O rendimento de açúcares redutores após pós-hidrólise, apresentado na Figura 14, mostra um aumento similar com a concentração de LiCl, como o observado na conversão de bph (Figura 12). Até a concentração de 4 mmol LiCl g⁻¹ bph, a promoção ultra-sônica é maior que 50% para as três frequências. Irradiação com 25 kHz mostra a promoção mais alta; com somente 2 mmol de LiCl g⁻¹ bph, o rendi-

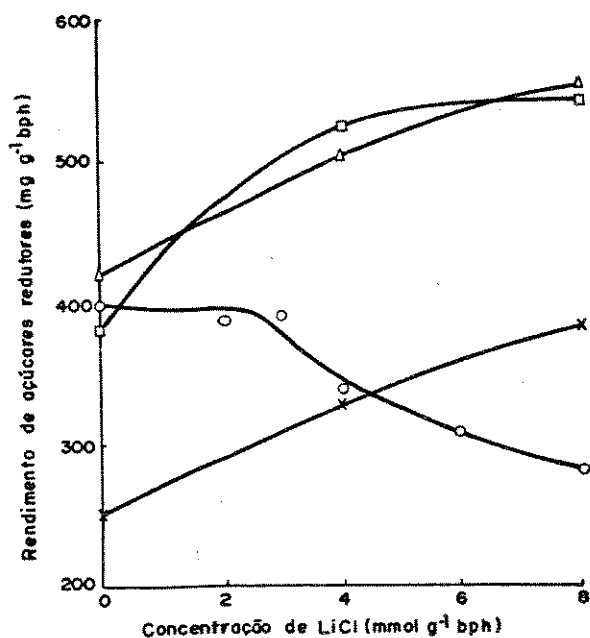


Figura 13

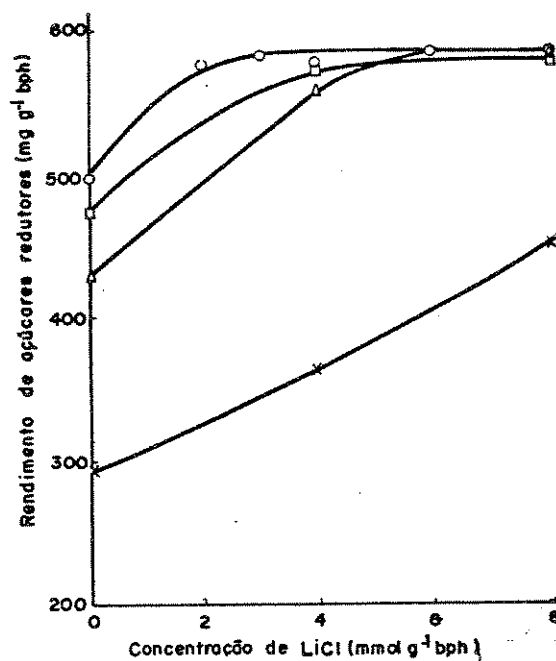


Figura 14

Figura 13. Rendimento de açúcares redutores antes da pós-hidrólise em função da concentração de cloreto de lítio (X, agitação mecânica; O, 25 kHz; □, 35 kHz; Δ, 40kHz; reações efetuadas com HCl 37,5% a 50°C por 20 min).

Figura 14. Rendimento de açúcares redutores após pós-hidrólise em função da concentração de cloreto de lítio (X, agitação mecânica; O, 25 kHz; □, 35 kHz; Δ, 40kHz; reações efetuadas com HCl 37,5% a 50°C por 20 min).

mento de açúcares já é 85,0% e permanece neste valor em concentrações mais altas do sal. Isto mostra claramente, que a redução no rendimento de açúcares redutores antes da pós-hidrólise, com o aumento na concentração de LiCl, é devido à reoligomerização da glicose, muito provavelmente do tipo 1-6 [84], e não à sua decomposição. Frequências de irradiação mais altas não causam esta reoligomerização, mas requerem concentrações mais altas de LiCl para levar à hidrólise completa e altos rendimentos em açúcares. Observa-se em experimentos com tempos de irradiação mais prolongados, que a irradiação de 40 kHz promove também a pós-hidrólise, dispensando esta etapa que demanda tempo e energia. A reação com 8 mmol LiCl g⁻¹ bph e 40 kHz por 30 min, produz o mesmo rendimento de açúcares de 85,0 %, antes e após pós-hidrólise.

4.7. Separação do ácido por pervaporação [171].

Os estudos foram iniciados com HCl 37,5% p.a., a 40°C, sob pressão hidrostática de 1 m de coluna da solução e com o fluxo do gás de arraste de 3 ml min⁻¹. A influência da vazão do líquido, importante para processos contínuos, foi o primeiro parâmetro a ser estudado com escoamentos de 50 ml de solução pela cela. Foram realizadas medidas com quatro vazões diferentes, cujos resultados estão indicados na Tabela 17, representados na Figura 15 em função da vazão, e na Figura 16 em função do tempo.

A maior eficiência de pervaporação alcançada é de $1,02 \times 10^{-2}$ mmol min⁻¹ cm⁻² com a vazão de 0,675 ml min⁻¹. A eficiência é reduzida para $0,89 \times 10^{-2}$ ou $0,73 \times 10^{-2}$ mmol min⁻¹ cm⁻² se a vazão é alterada para 1,087 ou 0,500 ml min⁻¹ respectivamente. Com a vazão mais baixa de 0,284 ml min⁻¹, obtém-se a maior pervaporação de HCl

dos 50 ml de solução escoados, que é de 15,45 mmol. Mas devido ao tempo prolongado de 176 min, a eficiência é a menor, $0,62 \times 10^{-2}$ mmol min⁻¹ cm⁻². Assim, a vazão ótima para o sistema e condições de

Tabela 17. Pervaporação de HCl em função da vazão (escoamentos de 50 ml de solução de HCl 37,5%, sob coluna de 1 m, a 40°C).

Vazão média (ml min ⁻¹)	tempo (min)	HCl pervaporado (mmol)	eficiência ($\times 10^{-2}$ mmol min ⁻¹ cm ⁻²)
0,284	176	15,45	0,62
0,500	100	10,78	0,73
0,675	74	10,69	1,02
1,087	46	5,83	0,89

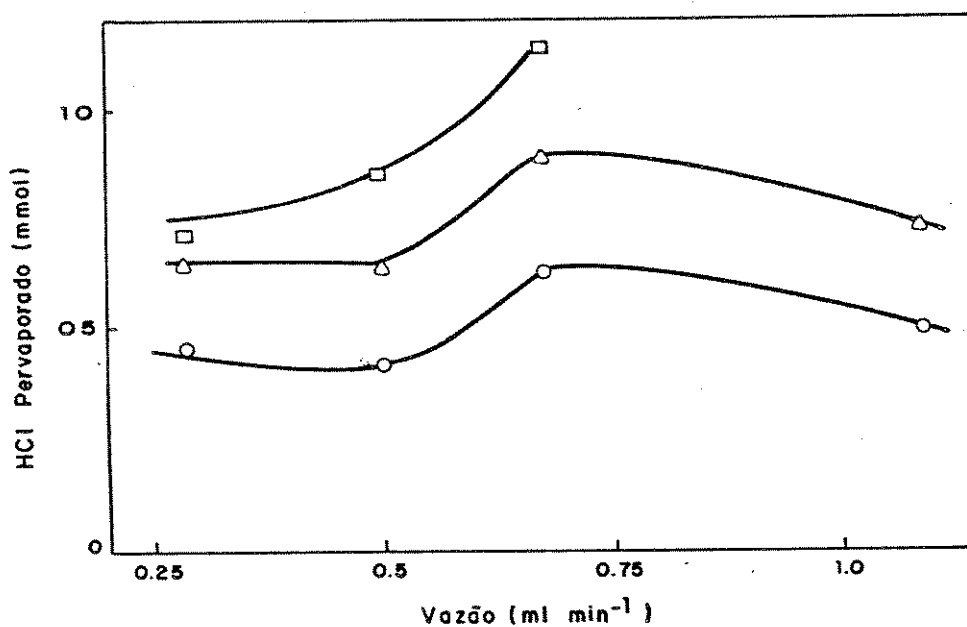


Figura 15. Pervaporação de HCl em função da vazão para solução de HCl 37,5% (escoamentos de 50 ml da solução sob coluna de 1m a 40°C; ○, 40 min; △, 60 min; □ 80 min).

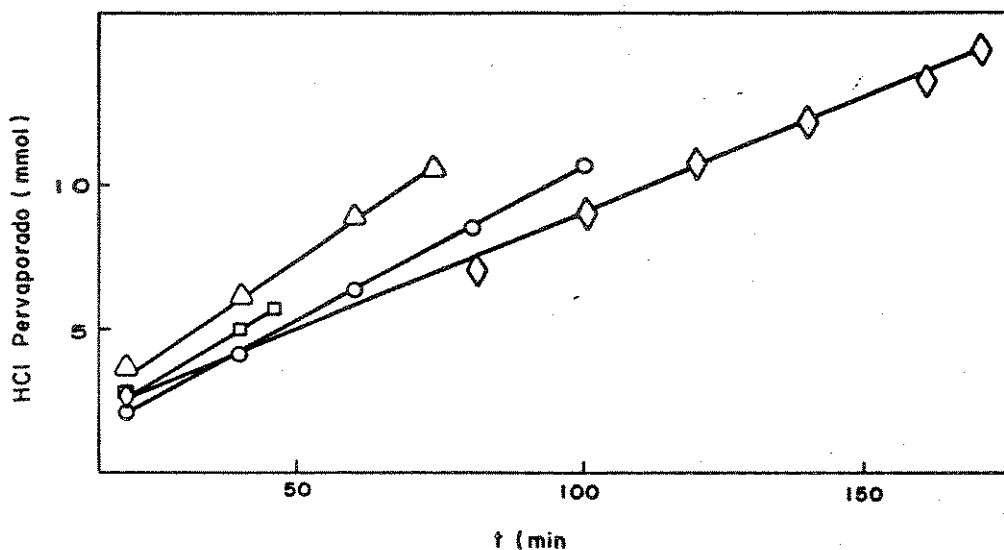


Figura 16. Pervaporação de HCl em função do tempo para solução de HCl 37,5% (escoamentos de 50 ml de solução sob coluna de im a 40°C; \diamond , 0,284 ml min⁻¹; \circ , 0,500 ml min⁻¹; Δ , 0,675 ml min⁻¹; \square , 1,087 ml min⁻¹).

estudo situa-se entre 0,500 e 1,000 ml min⁻¹, provavelmente mais próxima de 0,700 ml min⁻¹. No entanto as variações são relativamente pequenas e assim estas membranas podem ser utilizadas com vazões bem diferentes sem problemas.

A influência da concentração do ácido sobre a eficiência da pervaporação, é de fundamental importância. A Figura 17 representa a pervaporação para diferentes concentrações do ácido, com vazões próximas a 0,350 ml min⁻¹ em função do tempo. A eficiência de $0,62 \times 10^{-2}$ mmol min⁻¹ cm⁻² com HCl 37,5%, se reduz para $0,10 \times 10^{-2}$ mmol min⁻¹ cm⁻² com HCl 32,0% e para $0,01 \times 10^{-2}$ mmol min⁻¹ cm⁻² com HCl 26,0%. A diminuição das eficiências de pervaporação, para as concentrações mais baixas do ácido, é consequência natural da redução da pressão de vapor parcial do mesmo, cuja dependência é diretamente proporcional. Na temperatura dos experimentos (40°C), a pressão de vapor parcial do ácido para HCl 37,5, 32,0 e 26,0% é respectivamente

de 515, 81 e 9 mm Hg. Mas, como a pressão de vapor é uma função exponencial da temperatura, um aquecimento gradual e proporcional a redução da concentração do ácido com o desenvolvimento da pervaporação, pode manter a eficiência. Por exemplo, a 110°C a pressão de vapor parcial do ácido para HCl 26,0% é 436 mm Hg, superior a de HCl 36,0% a 40°C que é de 322 mm Hg.

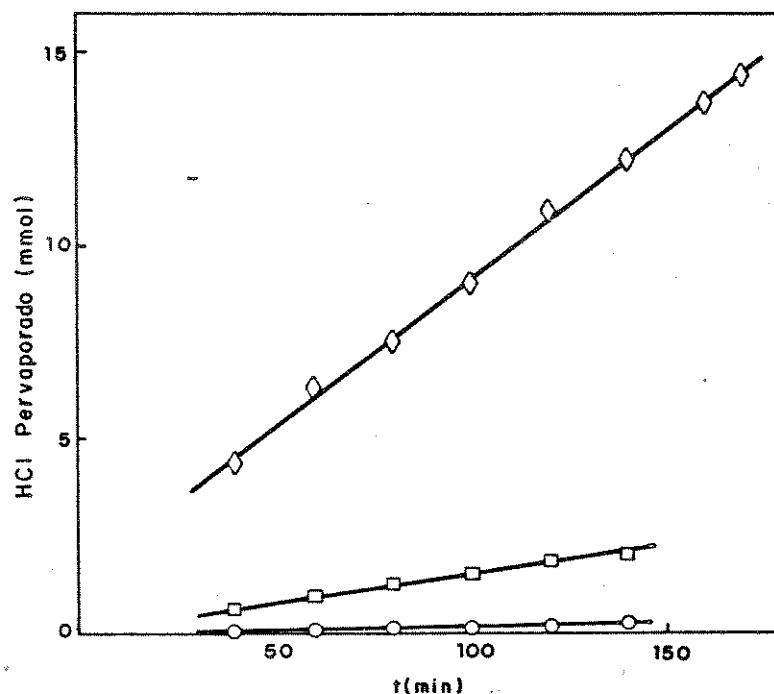


Figura 17. Pervaporação de HCl em função do tempo para soluções de diferentes concentrações de HCl (escoamentos de 50 ml de solução sob coluna de 1 m a 40°C e com vazões próximas a 0,300 ml min⁻¹; \diamond , HCl 37,5%; \square , HCl 32,0%; \circ , HCl 26,0%).

O cloreto de lítio aumenta a pervaporação do ácido, fato que se atribui ao conseqüente aumento da pressão de vapor de HCl. Na Figura 18, é apresentada a pervaporação de HCl 37,5% contendo 0,4 mol LiCl l⁻¹ em função do tempo, com as vazões de 0,333 e 0,699 ml min⁻¹, sob pressão de 1 m de coluna da solução. As eficiências são respectivamente de $1,64 \times 10^{-2}$ e $2,08 \times 10^{-2}$ mmol HCl min⁻¹ cm⁻². Esta última, é a maior eficiência obtida em todo o estudo, e repre-

sentando uma promoção superior a 100% sobre a pervaporação com HCl 37,5%, em vazão semelhante.

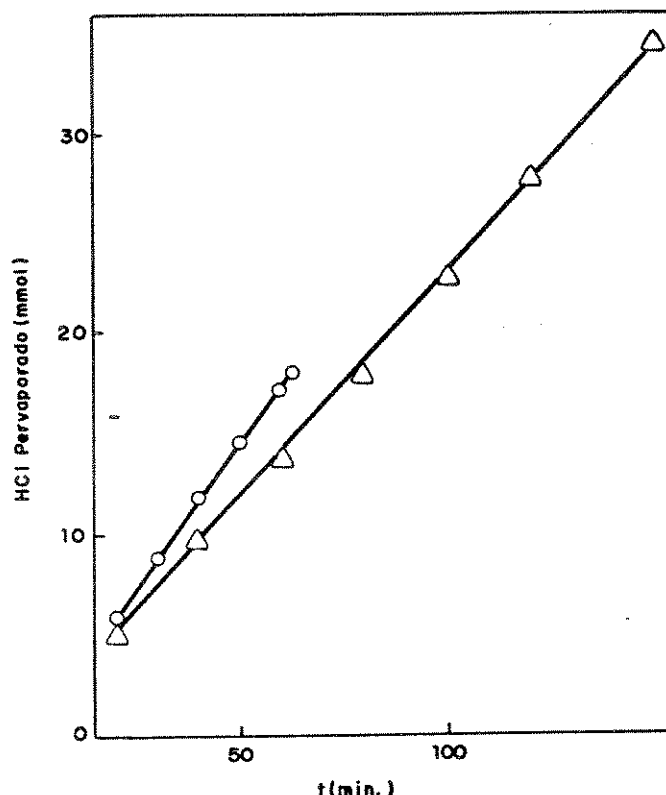


Figura 18. Pervaporação de HCl em função do tempo para solução de HCl 37,5% com $0,4 \text{ mol LiCl l}^{-1}$ (escoamentos de 50 ml de solução sob coluna de 1 m a 40°C ; Δ , $0,333 \text{ ml min}^{-1}$; O , $0,794 \text{ ml min}^{-1}$).

Para avaliar o efeito da pressão, a pressão da coluna de solução e o fluxo desta são reduzidos a zero. Os resultados de pervaporação em regime estacionário e sem pressão para HCl 32,0%, HCl 37,5%, HCl 37,5% com $0,4 \text{ mol LiCl l}^{-1}$ e ainda HCl 37,5% após utilização da membrana com cloreto de lítio, são representados na Figura 19. Todas as eficiências são menores que as obtidas com o escoamento da solução. Para HCl 37,5% e 32,0% os valores reduzem-se para $0,48 \times 10^{-2}$ e $0,07 \times 10^{-2} \text{ mmol min}^{-1}\text{cm}^{-2}$ respectivamente. Após 100 min as pervaporações de HCl 37,5% e de HCl 37,5% com $0,4 \text{ mol LiCl l}^{-1}$, apresentam redução nas eficiências. No caso do HCl 37,5%

com $0,4 \text{ mol LiCl l}^{-1}$, a variação é mais nítida após a pervaporação de $21,5 \text{ mmol HCl}$ e o tempo de 115 min , com a eficiência reduzindo-se de $1,33 \times 10^{-2}$ para $0,96 \times 10^{-2} \text{ mmol min}^{-1}\text{cm}^{-2}$. Com a taxa de pervaporação mais elevada, a concentração do ácido no interior da cela é reduzida de $37,5$ para $34,4\%$ aproximadamente, suficiente para diminuir a eficiência. A pervaporação de $\text{HCl } 37,5\%$ com a membrana utilizada anteriormente em pervaporação de $\text{HCl } 37,5\%$ com $0,4 \text{ mol LiCl l}^{-1}$ revela que o sal provoca modificações permanentes na membrana. Isto porque a eficiência observada de $1,52 \times 10^{-2} \text{ mmol min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, corresponde à uma promoção de 300% superior à obtida com a membrana sem prévio contato com o cloreto de lítio. Supõe-se que o sal cause expansão dos poros da membrana. Assim, o cloreto de lítio promove a pervaporação com efeitos sobre a solução e sobre a membrana.

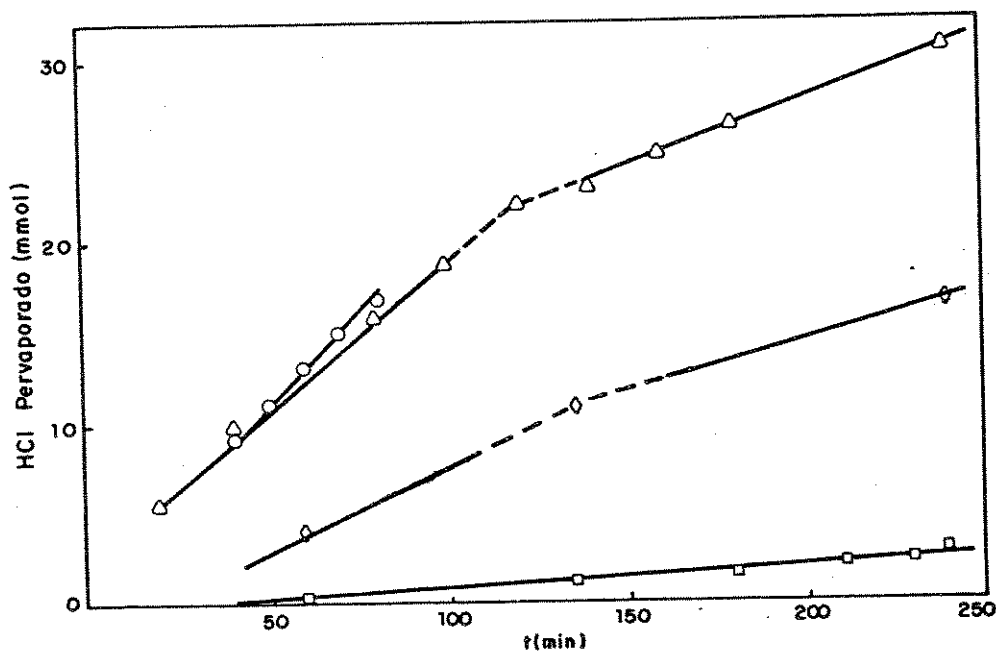


Figura 19. Pervaporação de HCl em função do tempo, sem pressão e em regime estacionário, para diferentes soluções (a 40°C ; Δ , $\text{HCl } 37,5\%$ com $0,4 \text{ mol LiCl l}^{-1}$; \circ , $\text{HCl } 37,5\%$ após utilização da membrana com LiCl ; \diamond , $\text{HCl } 37,5\%$; \square , $\text{HCl } 32,0\%$).

A eficiência da membrana também é favorecida pela presença de açúcares, mas em intensidade bem menor que pelo cloreto de lítio. Os açúcares aumentam a pressão osmótica da solução promovendo a pervaporação, mas também originam a formação de complexo açúcar-HCl que retém parte do ácido em solução. A pervaporação de hidrolisado contendo cerca de 50mg de açúcar ml^{-1} , obtido pela hidrólise de bph com HCl 37,5% a 50°C sob irradiação ultra-sônica de 25 kHz durante 30 min, é representada na Figura 20 em função do tempo para 3 vazões, sob pressão de 1 m de coluna da solução. A influência da vazão é muito menor que na pervaporação com o ácido puro, diminuindo ligeiramente com o aumento da vazão. A menor vazão de $0,292 \text{ ml min}^{-1}$ permite a eficiência de $1,10 \times 10^{-2} \text{ mmol min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, que se reduz para $1,03 \times 10^{-2}$ e $0,97 \times 10^{-2} \text{ mmol min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ com a vazão aumentando para $0,555$ e $0,794 \text{ ml min}^{-1}$, respectivamente. Considerando que a concentração do ácido no hidrolisado é de 36,0%, o fato das eficiên-

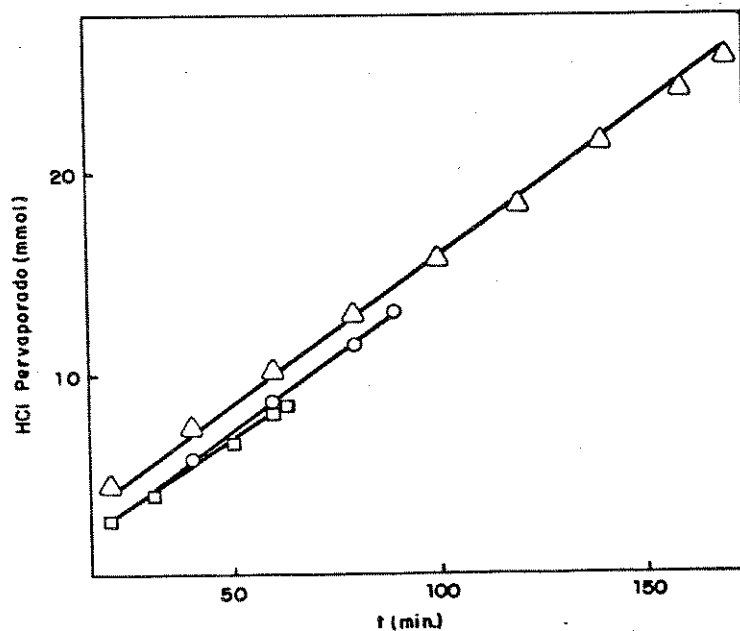


Figura 20. Pervaporação de HCl em função do tempo para hidrolisado (escoamentos de 50 ml de hidrolisado ca. 50 mg ml^{-1} de açúcares sob coluna de 1m a 40°C; Δ , $0,292 \text{ ml min}^{-1}$; \circ , $0,555 \text{ ml min}^{-1}$; \square , $0,794 \text{ ml min}^{-1}$).

cias serem superiores às obtidas com HCl 37,5% puro, principalmente nas vazões mais reduzidas, é atribuído à um efeito promotor dos açúcares. Isto porque nesta temperatura (40°C) a pressão de vapor parcial do ácido para HCl 36,0% é 322 mm Hg, enquanto que para HCl 37,5% é 515 mm Hg.

No hidrolisado contendo cerca de 57mg de açúcar ml^{-1} , obtido pela hidrólise de bph com HCl 37,5% é $0,4 \text{ mol LiCl l}^{-1}$ a 50°C sob irradiação ultra-sônica de 25 kHz durante 20 min, os efeitos do sal e dos açúcares apresentam-se somados na pervaporação. Os resultados para três vazões em função do tempo a pressão constante de 1 m de coluna da solução, são representados na Figura 21. A influência da vazão é muito reduzida. Com as vazões de 0,292, 0,500 e 0,794 ml min^{-1} , as eficiências são respectivamente de $1,37 \times 10^{-2}$, $1,48 \times 10^{-2}$ e $1,49 \times 10^{-2} \text{ mmol min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. São valores superiores aos obtidos com hidrolisado sem cloreto de lítio, mas ainda inferiores aos obtidos com HCl 37,5% e $0,4 \text{ mol LiCl l}^{-1}$, fato que é justificado pela concentração ácida menor (36,0%).

Na Figura 22 são comparadas as pervaporações de HCl 37,5%, HCl 37,5% com $0,4 \text{ mol LiCl l}^{-1}$, hidrolisado e de hidrolisado com $0,4 \text{ mol LiCl l}^{-1}$, a pressão constante de 1 m de coluna da solução e vazões próximas de $0,300 \text{ ml min}^{-1}$, em função do tempo. Os efeitos promotores dos açúcares e do cloreto de lítio sobre a pervaporação são bem nítidos, com coeficientes angulares distintos. Ressalta-se que uma eficiência de membrana de $1,50 \times 10^{-2} \text{ mmol HCl min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ é muito boa [160], permitindo a separação de 9 mol HCl h^{-1} com apenas 1 m^2 de área de membrana. Para tanto é necessário que a pressão de vapor parcial do ácido clorídrico, seja mantida em valores superiores a 700 mm Hg. Assim, com aquecimento gradual até 110°C, a

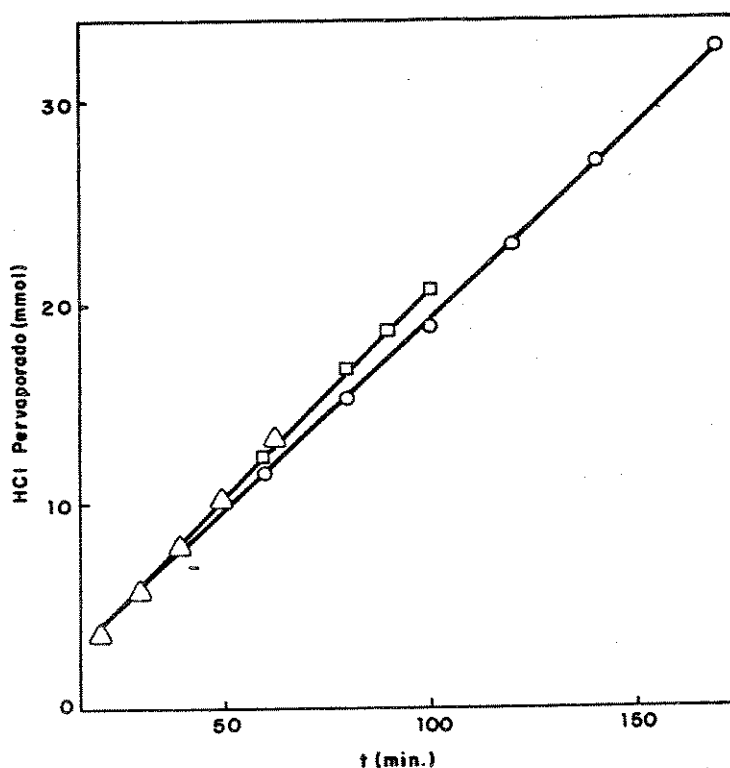


Figura 21. Pervaporação de HCl em função do tempo para hidrolisado com cloreto de lítio (escoamentos de 50 ml de hidrolisado com $0,4 \text{ mol LiCl l}^{-1}$ e ca. 57 mg ml^{-1} de açúcares sob coluna de im a 40°C ; Δ , $0,292 \text{ ml min}^{-1}$; O , $0,555 \text{ ml min}^{-1}$; \square , $0,794 \text{ ml min}^{-1}$).

temperatura de pós-hidrólise, o processo para soluções aquosas puras de ácido clorídrico seria muito bom até a redução da concentração chegar a HCl 28,0%, na qual a pressão de vapor parcial é 760 mm Hg, já que para HCl 27,0% o valor calculado é 560 mm Hg. Porém nesta temperatura, concentrações ácidas superiores a 8,0% causam decomposição dos açúcares. Para a pervaporação de hidrolisados, o aquecimento gradual e o pré-tratamento da membrana com cloreto de lítio, que tornam o processo muito mais eficiente, provavelmente podem viabilizar a separação do ácido em quantidades razoáveis, minimizando a decomposição e ao mesmo tempo promovendo a pós-hidrólise.

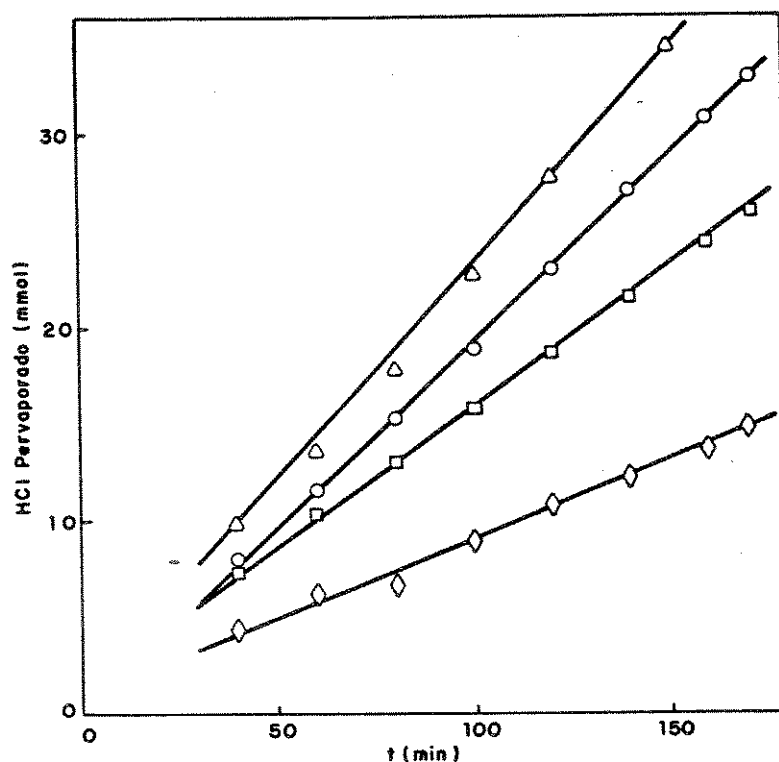


Figura 22. Pervaporação de HCl em função do tempo para diferentes soluções (escoamentos de 50 ml de solução sob coluna de 1m a 40°C com vazões próximas a 0,300 ml min⁻¹; Δ , HCl 37,5% com 0,4 mol LiCl l⁻¹; \circ , hidrolisado com 0,4 mol LiCl l⁻¹; \square , hidrolisado; \diamond , HCl 37,5%).

Outra alternativa, pode ser um sistema de celas tubulares em série, com diâmetro reduzido, longo percurso e com temperaturas crescentes. Esta proposta, deve ser estudada juntamente com novas membranas mais eficientes, para aprimorar este método que se mostra promissor.

4.8. Comportamento da membrana

Existem diversos tipos de membranas que atuam por mecanismos variados, em função do meio e do componente a separar [138]. Para uma separação eficiente a membrana escolhida deve ter afinidade apenas com o componente a separar, de modo a permitir exclusivamente sua difusão. Como o ácido clorídrico é volátil, a pervaporação de soluções concentradas parece ser a mais adequada.

Para tanto, é necessário que a membrana seja resistente à solução ácida concentrada, hidrofóbica para reter a água, apropriada para difusão do ácido e sem afinidade com os açúcares. Membranas de PTFE satisfazem estes requisitos. Suportam sem problemas longas jornadas de trabalho, sem perda de eficiência nem alterações superficiais. Porém, sofrem danos se após trabalho com solução de ácido concentrado, são colocadas em contacto com água destilada, apresentando bolhas e enrugamentos. A difusão do gás pela membrana de PTFE é muito rápida, já que além de não existirem fortes interações PTFE-HCl, a película é extremamente fina ($< 0,1$ mm). Com remoção constante do ácido pervaporado por arraste gasoso, favorece-se o seu transporte através da membrana. A passagem de água pela membrana não é perceptível.

Com a presença de cloreto de lítio na solução, a pervaporação efetua-se com um desempenho bem melhor, mas a membrana após um período de 34 h apresenta enrugamentos, mantendo porém a eficiência, a estabilidade mecânica e a impermeabilidade à água. A incorporação de cloreto de lítio pela membrana após trabalhos com soluções contendo este sal, não é observada. É sugerido que o íon lítio modifique superficialmente a membrana, aumentando o tamanho dos poros. Este fato, aliado à um aumento de pressão de vapor do gás HCl em soluções contendo cloreto de lítio, justifica a melhor eficiência.

A presença de açúcares na solução também contribui favoravelmente ao processo, embora em menor proporção. Os açúcares não apresentam efeitos diretos sobre a membrana, mesmo com longos tempos de contato. O aumento da pressão de vapor do HCl no hidrolisado, que favorece a pervaporação, deve ser atribuído a maior pressão osmótica neste sistema.

A pervaporação com membrana que já tenha sido utilizada com solução contendo lítio, é mais intensa do que com aquela sem prévio contato. O cloreto de lítio de alguma maneira melhora a eficiência da membrana. Com base neste resultado, é provável que membranas com poros maiores apresentem eficiência mais elevada. O limite é imposto pela impermeabilidade à água.

4.9. Sistema de pervaporação.

O sistema de pervaporação revelou-se muito prático, versátil e de manuseio simples. A cela, peça principal, composta de peças rosqueáveis entre si, permite a fácil substituição da membrana. A vedação com anéis de PTFE foi perfeita, dispensando o uso de cola ou fitas. As janelas de vidro permitem o acompanhamento visual do estado da membrana (recobrimento, deformações, corrosão, furos) e da solução (nível, sedimentações, bolhas de gases, alterações na cor e viscosidade). O suporte mecânico evita a deformação e ruptura da membrana por estiramento, devido à diferença de pressão entre as câmaras.

As variáveis que podem afetar a pervaporação são a temperatura, a pressão sobre a membrana, o fluxo da solução e o fluxo do gás de arraste. O sistema permite o estudo das influências destas variáveis, apresentando dados com clareza, reprodutibilidade e com o controle fácil das condições determinadas.

A pressão da solução sobre a superfície da membrana pode ser facilmente variada através da altura da solução na coluna de vidro. Com a simples pressurização controlada do reservatório, a solução passa para a coluna mantendo ou aumentando o seu nível. O fluxo da solução é controlado na saída da cela, com o auxílio de uma

torneira de ajuste fino. Já o fluxo do gás de arraste é controlado com uma válvula, antes da entrada na cela. A determinação do fluxo gasoso é feita na saída da cela, após borbulhamento em água para retenção do HCl, com o auxílio de um bolhômetro, confeccionado a partir de uma bureta. A pervaporação, é acompanhada por titulação contínua da solução de borbulhamento do efluente gasoso, com NaOH padronizado. Um banho termostaticado assegura a temperatura desejada na cela submersa. As conexões entre as diversas partes do sistema, feitas com tubos de polietileno, são adequadas e facilitam o posicionamento e o manuseio. O material utilizado, com exceção da membrana, é de baixo custo e comum nos laboratórios de química.

A cela foi projetada de forma circular para permitir o fechamento com rosca e a vedação com anel. Como a cela permanece em repouso, o fluxo da solução em regime laminar deve ser lento, o suficiente, para permitir o gradiente máximo de concentração dentro da cela, possibilitando a difusão do ácido para a membrana. Acreditamos que o aumento do percurso da solução pela membrana em uma cela tubular de diâmetro reduzido, permite a obtenção de melhores resultados em um tempo menor. Outra sugestão, é o uso de celas em série, com a temperatura aumentando proporcionalmente com a diminuição da concentração do efluente de cada cela. Ambas propostas abrem as possibilidades para o processo contínuo.

Destacamos que com a cela utilizada neste trabalho, podemos comprovar o emprego de membranas na recuperação do HCl. O ácido é recuperado puro, o que simplifica muito sua reciclagem, sem a manipulação de grandes volumes de soluções diluídas. Também simplifica o ajuste da concentração da solução de hidrólise subsequente. Há ainda

a considerar que o ácido separado, puro, permite sua reciclagem sem acúmulo de tóxicos para fermentação. Todavia, a grande vantagem está no consumo energético, que é muito reduzido por ser operado a baixas temperaturas. Considerando-se que os processos de separação e purificação consomem, em média, dois terços da energia global dos processos em indústrias químicas [135], esta vantagem é da maior importância à viabilidade do processo.

Também deve ser considerado que o fato de se recuperar o ácido à baixas temperaturas, evita a degradação dos açúcares em soluções concentradas, significando rendimentos mais elevados. Outra vantagem, é que a medida que a concentração do ácido diminui e a temperatura é aumentada, a pós-hidrólise é promovida. Não havendo a necessidade de diluição do hidrolisado para a pós-hidrólise, a solução de açúcares redutores é obtida em alto rendimento e alta concentração, com grande contribuição à economia do processo.

4.10. Reatividade da lignina hidrolítica.

A reatividade da lignina obtida no presente trabalho, foi testada através da reação de liquefação com formiato de sódio, em água, sob pressão. Esta avaliação fez parte de um estudo comparativo entre ligninas obtidas por diferentes métodos, afim de se conhecer a influência do processo de obtenção sobre a reatividade das mesmas. Todas as ligninas foram obtidas a partir da mesma amostra de bagaço de cana. Os resultados das reações de liquefação das ligninas oriundas da hidrólise com ácido concentrado e diluído, da explosão a vapor e da extração com solventes orgânicos, são apresentados na tabela 18.

Tabela 18. Conversão e rendimento em óleo da liquefação de ligninas de diferentes origens (reações efetuadas com 11,6 g de lignina, 1,2 g de formiato de sódio, 60 ml de água, pH 8,0, 240°C e 60 bar com argônio durante 15 min).

origem	resíduo (g)	conversão (%)	rendimento em óleo (g)	rendimento em óleo (%)
hidrólise ácido concentrado	10,88	6,2	0,41	3,5
hidrólise ácido diluído	9,43	18,6	1,87	16,1
organosolv	8,08	30,3	2,63	22,7
explosão a vapor	5,59	51,8	5,59	48,2

A lignina de hidrólise com ácido concentrado, apresenta o rendimento mais reduzido de todas (apenas 3,5%). Tal fato, deve ser atribuído às reações de auto-condensação que ocorrem durante a obtenção da lignina e que levam à perda de centros de reatividade. Já a lignina obtida com ácido diluído, apresenta uma reatividade um pouco mais expressiva que permite um rendimento de 16,1%. Apesar de insatisfatória, esta conversão maior, indica que a condensação ocorre em menor grau.

O processo termo-mecânico de explosão a vapor produz a lignina mais reativa de todas que permite o rendimento mais alto (48,2%). Como trata-se de um processo de fragmentação da estrutura polimérica, em cujas condições os oligômeros não se condensam [161], o número de sítios ativos para transformação química é maior. A lignina obtida pelo processo organosolv é de reatividade intermediária, e permite um rendimento de 22,7%. Esta lignina é pouco modificada, uma vez que o processo de solubilização envolve um reduzido número de quebras de ligações químicas [162,163].

As diferenças entre conversão e rendimento, se devem principalmente à desidratação, e dependem da composição da lignina. A desidratação é significativa com a lignina de extração orgânica, representando 7,6% de perda em massa devido a presença de resíduos de carboidrato [164,165].

Para a lignina de explosão a vapor, a desidratação é bem menor, apenas 3,6%, embora a reatividade seja a mais elevada. As ligninas de hidrólise apresentam as desidratações mais reduzidas, sendo 2,7 e 2,5% os valores para as ligninas obtidas por hidrólise com ácido concentrado e ácido diluído, respectivamente. Pode-se concluir que as ligninas obtidas por hidrólise têm maior grau de pureza.

O espectro de infravermelho do resíduo da reação de liquefação da lignina obtida neste trabalho, mostra que não há modificação, quando comparado ao da lignina original. Considerando a quantidade recuperada, fica evidente a estabilidade da lignina às condições de reação. O espectro do óleo obtido mostrou-se bastante semelhante ao da lignina, mas com variações nas intensidades das bandas, revelando pesos moleculares diferentes [166]. A Tabela 19 apresenta as posições, aparências e atribuições das bandas de absorção no infravermelho do óleo obtido [167,168].

Em particular, as absorções em 2859 e 2921 cm^{-1} , correspondentes à estiramentos C-H, são mais intensas, e a em 1030 cm^{-1} , correspondente à estiramento O-H, mais reduzida. Com a condensação e reticulação a lignina, de PM elevado, apresenta resistência à formação de novas ligações C-H e à quebra de ligações C-C e C-O-C.

Tabela 19. Atribuição das bandas de absorção no infravermelho do óleo obtido da liquefação da lignina (lignina preparada pela hidrólise de bph com HCl 37,5% e 0,4 mol LiCl l⁻¹, a 50 °C sob irradiação de 25 kHz) [166,167,168].

posição (cm ⁻¹)	aparência	atribuições
3.422	F, ampla	estiramento O-H fenólico (associação polimérica)
2.921	F, aguda	estiramento C-H
2.859	F, aguda	estiramento C-H
1.700	m	estiramento C=O carboxílico e carboníl.
1.600	m	estiramento C=C aromático
1.515	f	estiramento C=C aromático
1.462	m	deformação C-H de grupos CH ₂ e -CH ₃
1.429	fr	deformação simétrica C-H e vibrações do esqueleto aromático
1.270	m, larga	estiramento C-O-C em éter
1.220	fr	estiramento C-O fenólico
1.220	m	estiramento C-O hidroxila fenólica livre ou eterificada
1.030	fr	estiramento O-H alcoólico
839	fr	deformação C-H aromático

F = forte m = médio fr = fraco

é provável que em condições de conversão mais drásticas, tanto a lignina de explosão a vapor como a de organosolv, possam ser convertidas quase completamente em óleos pesados. Estas ligninas são potencialmente apropriadas para conversões por outros processos.

As ligninas de hidrólise, apresentam resistência à despolimerização, mesmo a altas temperaturas e pressões. Devido ao baixo conteúdo de voláteis, elas são apropriadas para a produção de coque metalúrgico, que é obtido com cerca de 50% de rendimento com excelentes propriedades mecânicas [166].

4.11. Materiais para equipamentos

Nos processos tradicionais de hidrólise com ácido concentrado, a prevenção da corrosão representa a parte mais dispendiosa [51]. Vidro e cerâmica são resistentes à ácido clorídrico em qualquer concentração, porém são frágeis, maus condutores de calor e problemáticos para instalações de válvulas. PTFE pode ser usado na própria confecção dos equipamentos ou como revestimento, sendo contudo de alto custo e de baixa estabilidade mecânica. PVC obtido de tarugos, sem modificações, foi utilizado por vários anos na condução deste trabalho. Os reatores e celas especialmente construídos foram extensivamente usados, sem apresentarem qualquer alteração ou comprometimento. Seu uso só se torna impróprio para reações com ultra-som, nas quais a irradiação leva a vazamentos pela rosca de fechamento do reator. Suas grandes vantagens são o baixo custo, fácil aquisição e fácil confecção de equipamentos. Pode ser utilizado como revestimento de equipamentos de grande porte.

Como material metálico para taxas elevadas de transferência de calor e resistência a impactos, o nióbio é adequado. Imerso em HCl 42,0% a 70°C durante 21 dias, não apresenta variação de massa, de dimensões, da resistência mecânica e aspecto superficial. Sendo que 80,0% das reservas mundiais de nióbio estão no Brasil, este fato

torna-se relevante. Entretanto, as limitações ao seu uso são o alto custo e, principalmente, a complexa tecnologia de soldagem que requer altas temperaturas (pf do Nb ~ 2.400°C) sob atmosfera de argônio super puro, uma vez que o nióbio é facilmente oxidado nestas temperaturas, mesmo com traços de oxigênio, tornando-se quebradiço.

5. Conclusões

A concentração mínima de ácido clorídrico para a hidrólise de bph na ausência de promotor é 39,0%. A agitação é de importância elevada. Ácido clorídrico super-concentrado (44,0%) é muito efetivo na hidrólise de bph em 20 min, mas tem a desvantagem da necessidade de pós-hidrólise. Com tempos de reação mais prolongados, ocorre dissolução de parte da lignina, que deve ser evitada para não dificultar a fermentação subsequente dos açúcares.

Dentre vários sais inorgânicos, o cloreto de lítio é o promotor mais efetivo para a hidrólise. Na presença de 16 mmol LiCl g⁻¹ bph, o ácido clorídrico comercial dissolve completamente a porção holocelulósica em 20 min, com alto rendimento de açúcares redutores sem pós-hidrólise. Tempos de reação mais prolongados levam à reoligomerização e decomposição dos açúcares. Redução nas concentrações de cloreto de lítio ou do ácido faz com que a conversão seja incompleta. Redução da temperatura de reação não é vantajosa por tornar necessária a pós-hidrólise. O cloreto de zinco é um promotor mais suave. Na concentração de 8 mmol ZnCl₂ g⁻¹ bph são necessários tempos de reação mais prolongados para dissolver a porção holocelulósica do bph, não promovendo a hidrólise dos oligômeros, mas em compensação, não decompõe os açúcares formados possibilitando rendimentos superiores, após tempos de reação mais

prolongados e pós-hidrólise. Cloreto férrico quase não mostra efeito promotor na hidrólise de bph. Com ácido clorídrico comercial, a hidrólise não é completa, mas por outro lado, trata-se de um bom promotor para a hidrólise de oligômeros nas condições da própria reação, e pode ser útil para pós-hidrólise suave. O estudo mostra que o sistema mais apropriado para a hidrólise de materiais lignocelulósicos é a combinação de cloreto de lítio com ácido clorídrico comercial, que leva à rápida descrystalização e hidrólise da celulose em oligômeros que são em seguida hidrolisados aos monômeros sem diluição e aquecimento. Porém, se altos rendimentos de açúcares, são desejados, o uso combinado de cloreto de zinco, ácido clorídrico comercial e a etapa de pós-hidrólise, é recomendado. Devido à ausência de produtos de decomposição, esta última composição é mais apropriada à produção de açúcares na forma cristalina do que para a fermentação, a qual pode ser comprometida pela presença de resíduo de cloreto de zinco.

Ultra-som promove efetivamente a hidrólise de celulose com ácido clorídrico 38,0%. Em concentrações ácidas menores a conversão é insatisfatória, e em concentrações maiores as conversões das reações não promovidas são suficientemente altas, dispensando os efeitos de ultra-som. O efeito promotor sobre a hidrólise é maior com as irradiações de frequências mais baixas. A combinação ultra-som/cloreto de lítio resulta em efeito acumulado das promoções. A promoção ultra-sônica mais alta (62%), é observada com a frequência de 25 kHz na presença de 4 mmol LiCl g⁻¹ bph. Porém, os açúcares sofrem reoligomerização sob estas condições, sendo necessário a pós-hidrólise. Irradiações de frequências mais altas são menos efetivas

na hidrólise de celulose e requerem maiores concentrações de cloreto de lítio para reação completa. Por outro lado, também promovem a pós-hidrólise, particularmente com 40 kHz e tempos de irradiação mais prolongados. De uma maneira geral, a combinação de ultra-som e cloreto de lítio promove a hidrólise de celulose com ácido clorídrico comercial, permitindo a redução da concentração do sal de 16 para 4 mmol g⁻¹ bph, sem afetar a conversão e o rendimento dos açúcares redutores.

Membranas de PTFE reforçadas com poliéster (poro de 0,02 µm) são muito efetivas na pervaporação de HCl de soluções concentradas e hidrolisados de celulose. A eficiência de tais membranas é fortemente dependente da concentração do ácido, em proporção bem reduzida do fluxo da solução e quase independente da pressão estática da solução. Com uma concentração ácida de 26,0%, a pervaporação de HCl é desprezível a 40°C, mas pode ser acelerada com elevação da temperatura. O aumento gradual de temperatura durante o processo é proposto, com a promoção simultânea da pós-hidrólise dos oligômeros. A mais alta eficiência (1,8x10⁻² mmol HCl min⁻¹ cm⁻²) a 40°C é alcançada com 0,4 mol LiCl l⁻¹. Açúcares também elevam a eficiência da membrana pelo aumento da pressão osmótica do ácido, somando seus efeitos aos do cloreto de lítio.

A cela construída, atende perfeitamente e de maneira bastante prática, aos objetivos do trabalho. O material de fabricação é de baixo custo, fácil aquisição e resistente ao ataque químico. O sistema de fechamento e vedação é perfeito. A visualização interna permite acompanhamento rigoroso. A membrana apoiada com um suporte, é facilmente substituída e suporta variações

de pressão. A câmara gasosa pode admitir vácuo ou um fluxo de gás de arraste. O sistema utilizado para a pervaporação é versátil, permitindo variações isoladas ou em conjunto das condições de estudo.

A lignina obtida como resíduo da hidrólise de bph com ácido clorídrico concentrado é pouco reativa. A tentativa de sua liquefação apresenta o rendimento insatisfatório de 9,2% em óleo pesado, o mais baixo comparado com os de ligninas obtidos por outros processos. Por outro lado, a lignina de hidrólise ácida é apropriada à produção de coque metalúrgico de elevado valor comercial.

Embora no momento não possa ser apresentada uma avaliação econômica do processo, já que as modificações propostas ainda não foram realizadas em uma planta piloto, as técnicas aqui estudadas podem baratear em muito o processo. A alta concentração do ácido, que torna a operação da planta difícil e de risco, pode ser reduzida para o grau comercial com a utilização de promotores salinos, principalmente cloreto de lítio. Em combinação com ultra-som, apenas 0,4 mol LiCl l^{-1} é necessário para alcançar conversão completa e rendimentos de açúcares acima de 90%. Membranas de PTFE separam o ácido com eficiência, permitindo sua reutilização. Embora os custos de investimentos para uma grande unidade de pervaporação possam ser grandes, os custos de operação e demandas energéticas são baixos. PVC e aço revestido com PVC são materiais apropriados para equipamentos como solução à corrosão, sendo de baixo custo e fácil usinagem.

O processo Bergius, reativado com estas inovações, pode aproveitar racionalmente o bagaço de cana e outros rejeitos agrícolas. Levando-se em conta que cada tonelada de bagaço com 10% de umidade possui, em média, 40 % de celulose e que o rendimento

mínimo do processo proposto é de 90%, a produção estimada de glicose seria de 360 kg por tonelada de bagaço. Considerando-se um rendimento total de 90% para as etapas de fermentação e destilação, 116 kg ou 209 l de etanol anidro seriam obtidos por tonelada de bagaço. Como uma tonelada de cana produz cerca de 300 kg de bagaço, 63 l de etanol anidro poderiam ser obtidos por tonelada de cana, o que significa a quase duplicação da produção de álcool por área cultivada.

6. Perspectivas

A reimplantação do Processo Bergius, refinado com novas técnicas que possam torná-lo economicamente viável, representa um potencial considerável à economia de países em desenvolvimento com abundância em recursos vegetais ou rejeitos agrícolas. Como o processo é apropriado à produção de açúcar cristalizado com baixo consumo energético, o melão poderia ser destinado à fermentação, poupando sua onerosa concentração. O fato do processo produzir os monossacarídeos da hemicelulose, a glicose e a lignina separadamente, abre a possibilidade de implantação de sub-unidades anexas de processamento. Com isto, uma planta química poderia produzir uma variedade de insumos, em qualquer ponto do país, sem limitações quanto a custo e transporte de matéria-prima.

Para o Brasil, o aproveitamento racional do bagaço de cana poderia tornar o preço do álcool compatível com os produtos de petróleo e se tornar um importante subsídio ao Proálcool. A repercussão na dependência energética e de insumos químicos seria grande, diminuindo pressões externas. Além da economia nas importações, há o aspecto de lucro nas exportações com o aumento da

produção.

Em épocas de entressafra, a versatilidade do processo permitiria a utilização de outras matérias-primas de reduzido valor comercial como palha de arroz, sabugo de milho e outros resíduos agrícolas. Como a produção de álcool (ou açúcar) seria praticamente duplicada, a consequência imediata é que a área ocupada pelos canaviais poderia ser reduzida drásticamente, abrindo espaço para culturas mais nobres.

Em uma nova frente de pesquisa, pode se também estudar o aproveitamento das folhas da cana no processo, com a vantagem de evitar as queimadas com grande investimento no meio ambiente. Em outra frente, o estudo abrange a melhoria da produtividade agrícola, e a obtenção de novas espécies geneticamente refinadas que produzam mais açúcares e mais biomassa. O investimento na área de energia e insumos de fontes renováveis é importante, para que se tenha uma tecnologia de vanguarda pronta antes da próxima crise de petróleo.

Apesar das idéias serem boas e os resultados experimentais animadores, este trabalho apresenta alguns problemas. As promoções com cátions metálicos não foram testadas em escalas maiores. A recuperação dos cátions metálicos do hidrolisado, aparentemente simples com membranas ou resinas de troca iônica, necessita estudos. A aplicação de ultra-som em escala industrial é custosa, e a pervaporação não permite recuperação total do ácido, necessitando método complementar.

É necessário um estudo em equipe envolvendo químicos, engenheiros químicos e economistas para dimensionamentos e avaliação de custos.

7. Bibliografia

001. Goldstein, I. S.; **Organic Chemicals from Biomass**, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1981, pp. 9-18.
002. Budiansky, S.; **Environm. Sci. Technol.** **18** (8), 642 (1984).
003. Silva, J. G.; Moreira, G. E.; Gonçalves, J. C.; Goldemberg, J.; **Science** **201**, 903 (1978).
004. Odum, E. C.; **Ciência e Cultura** **32** (11), 1894 (1985).
005. Johnson, B. B.; **Folha de São Paulo** Nº 20.882, 6 de abril de 1986.
006. Rask, N.; **Saccharum** **5** (21), 16 (1982).
007. Galvão, C.B.; Barillari, S.N.; **Saccharum** **5** (22), 35 (1982).
008. Mitchell, T. E.; Schvoer, B. J.; Ziemke, M. C.; Peters, J. F.; **Chemtech** **13** (4), 242 (1983).
009. Shafizadeh, F.; **App. Polym. Symp.** **28**, 153 (1975).
010. Brink, D. L.; **App. Polym. Symp.** **22**, 1377 (1976).
011. Weiss, A. H.; **Textil Res. J.** **42** (9), 526 (1972).
012. Schuchardt, U. F.; Matos, F. A. P.; **Fuel** **61** (2), 106 (1982).
013. Schuchardt, U.F.; Rodrigues, J. A. R.; Matos, F. A. P.; **Spectrum** **2** (5), 8 (1982).
014. Chou, T-C.; Chang, K-T.; **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.** **20** (11), 161 (1981).
015. Heinemann H.; **Petroleum Refiner** **22**, 111 (1950).
016. Sherrard, E. C.; Kressman, F. W.; **Ind. Eng. Chem.** **32** (1), 5 (1945).
017. Emert, G. H.; Gum, E. K.; Lang, J. A.; Liu, T. H.; Brown, R. D.; **Adv. Chem. Ser.** **136**, 79 (1974).
018. Nisizawa, K.; **J. Ferm. Technol.** **51** (4), 267 (1973).
019. Ghose, T. K.; **Adv. Biochem. Eng.** **6**, 39 (1977).

020. Ladisch, M.; Flickinger, M.; Tsao, G. T.; *Energy Int. J.* **4**, 263 (1979).
021. Millet, M. A.; Baker, A. J.; Satter, L. T.; *Biotechnol. Bioeng. Symp.* **5**, 193 (1975).
022. Moore, W. E.; Effland, M. J.; Millet, M. A.; *J. Agric. Food Chem.* **20** (6), 1173 (1972).
023. Grethlein, H. E.; *Biotech. Bioeng.* **20** (4), 7 (1978).
024. Sundstrom, D. W.; Klei, H. E.; *Biotechnol. Bioeng. Symp.* **12**, 45 (1982).
025. Janskekar, H.; Fiechter, A.; *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* **22**, 119 (1983).
026. Goldstein, I. S.; *App. Polym. Symp.* **28**, 259 (1975).
027. Barton, G. M.; MacDonald, B. F.; *Tappi* **61** (1), 45 (1978).
028. Ledig, F. T.; Linger, D. I. H.; *Chem. Technol.* **10**, 18 (1978).
029. Drew, S. W.; Kadam, K. L.; Shoemaker, S. P.; Sharon, P.; Glasser, W. G.; Hall P.; *AIChE Symp. Ser.* **Z4** (181), 21 (1978); C. A. 90: 136144 r.
030. Shafizadeh, F.; *Tappi* **46**, (6), 381 (1963).
031. Dunning, J. W.; Lathrop, E. C.; *Ind. Eng. Chem.* **32** (1), 24 (1945).
032. Lee, Y. Y.; Lin, C. M.; Johson, T.; Chambers, R. P.; *Biotechnol. Bioeng. Symp.* **2**, 25 (1979).
033. Singh, A.; Das, K.; Sharma, D. K.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **23**, 257 (1984).
034. Springer, E. L.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **24** (4), 615 (1985).
035. Ackerson, M.; Ziobro, M.; Gaddy, J. L.; *Biotechnol. Bioeng.*

- Symp. 11, 103 (1981).
036. Ost, H.; Wilkening, L.; *Chem. - Ztg* 34, 461 (1910); C. A. 4: 1888.
037. Fengel, D.; Wegener, G.; *Adv. Chem. Series* 181, 145 (1979).
038. Saddler, J. N.; Mes-Hartree, M.; manuscrito fornecido pelos autores.
039. Defaye, J.; Gadelle, A.; Papadopoulos, J.; Pedersen, C.; J. *App. Polym. Sci., App. Polym. Symp.* 3Z, 653 (1983).
040. Bergius, F.; *Chem. Ind.* 22, 1045 (1933).
041. Braconnott, H.; *Ann. Chem. Phys.* 12 (2), 172 (1819).
042. Lindsey, J. B.; Tollens, B.; *Liebig's Ann. Chem.* 26Z, 341 (1892).
043. Simonsen, E.; *Z. Angew. Chem.* 10, 962, (1898).
044. Classen, A.; *Z. Ver. Ruckenzucker Ind.* 589 (1900).
045. Faith, W. L.; *Ind. Eng. Chem.* 3Z (1), 9 (1945).
046. Eickemeyer, R.; Hennecke, H.; *Holz-Zentralblatt* 86, 1374 (1967).
047. Scholler, H.; *Zellstoff Faser* 32, 65 (1935); C.A. 22: 6045.
048. Harris, E. E.; Beglinger, E.; Hajny, G. J.; Sherrard, E. C.; *Ind. Eng. Chem.* 3Z (1), 12 (1945).
049. Sherrard, E. C.; Froehke, A. W.; *J. Am. Chem. Soc.* 45, 1729 (1923).
050. Freudenberg, K.; *Trans. Faraday Soc.* 32, 74 (1936).
051. Hall, J. A.; *Unasylvia* 10 (1), 7 (1956).
052. Vernet, G.; *Chim. Ind. Spec.* (5), 654 (1923).
053. Bergius, F.; *Ind. Eng. Chem.* 22, 247 (1937).
054. Locke, E. G.; Garnum, E.; *Forest Prod. J.* 11, 380 (1961).
055. Riehm, T.; *Symposium on Manufacturing of Chemical Raw*

**Materials from Biomass, Santo Domingo, Dominican Republic,
oct 20-25, 1980.**

056. Goldstein, I. S.; *Tappi* **63** (9), 141 (1980).
057. Maloney, G. T.; *Chem. Technol. Rev.* **101**, 141 (1978).
058. Antonopolis, R. A.; *Biotechnol. Bioeng.* **25**, 2757 (1983).
059. Desforges, J.; *Chem. Ind.* **62**, 753 (1952).
060. Kusama, J.; Ishii, T.; *Kogyo Kagaku Zasshi* **69** (3), 469 (1966); *C. A.* **65** : 15641 g.
061. Savard, J.; *Drevar. Vyskum* **3**, 205 (1962); *C. A.* **59** : 4163 h.
062. Chalov, N. V.; Leshchuk, A. E.; *Izv. Vysshikh Uchebn. Zavednii, Lesnoi Zh.* **5** (1), 155 (1962); *C. A.* **57** : 3674 h.
063. Sharkov, V. I.; Levanova, V. P.; Artem'eva, I. S.; Krupnova, A. V.; *Sb. Tr. Vses. Nauch. - Issled. Inst. Gidroliza Rast. Mater.* **18**, 44 (1969); *C. A.* **74** : 15869 h.
064. Leshchuk, A. E.; Nagalyuk, E. A.; Chalov, N. V.; *Khim. Drev.* **1,76** (1978); *C. A.* **88** : 106986 h.
065. Sjöström, E.; *Wood Chemistry / Fundamentals and Applications*, Academic Press, NY, 1981, p. 54.
066. Fengel, D.; Wegener, G.; *Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter Gruyter (Ed.), Berlin, 1984, p. 78.
067. Liang, C. Y.; Marchessault, R. H.; *J. Polym. Sci.* **32**, 385 (1959).
068. Harris, J. F.; *App. Polym. Symp.* **28**, 131 (1975).
069. Timell, T. E.; *Can. J. Chem.* **42** (6), 1456 (1964).
070. Marchessault, R. H.; Ranby, B. G.; *Svensk Papperstidn.* **62**, 230 (1959); *C. A.* **53** : 22910 i.
071. Bunton, C. A.; Lewis, T. A.; Llewellyn, D. R.; Vernon, C. A.;

- J. Chem. Soc., 4419 (1955).
072. Nelson, M. L.; J. Polym. Sci. **43**, 351 (1960).
073. Sharples, A.; Trans. Faraday Soc. **53**, 1003 (1957); **54**, 913 (1958).
074. Whistler, R. L.; Adv. Chem. Series **117**, 242 (1971).
075. Saeman, J. F.; Ind. Eng. Chem. **37**, 43 (1945).
076. Petkevich, A. A.; Zh. Tr. Gos. Nauchn. - Issled. Inst. **Gidrolizn i Sulfitno Spirt Prom.** **8**, 47 (1960); C. A. **54** : 10317 g.
077. Lebedev, N. V.; Lyubetskaya, M. N. Bannikova, A. A.; *idem* **2**, 7 (1961); C. A. **55** : 11845 a.
078. Berlin, H.; J. Am. Chem. Soc. **48**, 1107 (1926).
079. Chalov, N. V.; Leskchuk, A. E.; Kozlova, L. V.; Volkova, T. M.; **Gidroliz. Lesokhim. Prom.** **12** (2), 3 (1966); C. A. **64** : 19971 g.
080. Goldstein I. S.; **Fifth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals**, Gatlimburg, Tennessee, may, 1983.
081. Popoff, T.; Theander, O.; Acta Chem. Scand. **30**, 397 (1976).
082. Papadopoulos, J.; Chen, C - L; Goldstein, I. S.; J. App. Polym. Sci., App. Polym. Symp. **37**, 631 (1983).
083. BeMiller, J. N.; **Starch - Chemistry and Technology**, Vol 1, R. L. Whistler, E. F. Paschall (Eds.), Academic Press, NY, 1965, p. 495.
084. Minor, F. L.; J. App. Polym. Sci., App. Polym. Symp. **37**, 617 (1983).
085. Daniel, P. F.; DeFeudis, D. F.; Lott, J. T.; McCluer, R. H.; **Carbohydr. Res.** **97**, 161 (1981).
086. Savard, J.; Espil. L.; **Centre. Tech. Forestier Trop.** (Nogent

- sur - Marne), Pub. 3, 7 (1951), C. A. 46 : 9245 d; Pub. 2, 8 (1951), C. A. 46 : 9299 a.
087. Lee, Y. Y.; McCaskey, T. A.; *Tappi*, 66 (5), 102 (1983).
088. Clark, T. A.; Mackie, K. L.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 34 E, 101 (1984).
089. Detroy, R. W.; Cunningham, R. L.; *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 12, 81 (1982).
090. Ernest, O. O.; Katzen, O. O.; *Chemtech* 10 (10), 610 (1980).
091. Pfeifer, P. A.; Bonn, G.; Bobleter, O.; *Biotechnol. Lett.* 6 (8), 541 (1984).
092. Sing, A.; Das, K.; Sharma, D. K.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 34 A, 51 (1984).
093. Fanta, G. F.; *Biotechnol. Bioeng.* 26, 1122 (1984).
094. Goldschmid, O.; *Tappi* 38, 728 (1955).
095. Stank, D. A.; *Tappi* 51 (4), 601 (1968).
096. Lundquist, K.; *Acta Chem. Scand.* 22, 2597 (1973).
097. Lundquist, K.; Ericsson, L.; *Acta Chem. Scand.* 24, 3681 (1970).
098. Kratzl, K.; Gratzl, J.; *Holzforsch. Holzverwertung* 1, 8 (1960).
099. Janshekan, H.; Fiechter, A.; *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 22, 119 (1983).
100. Waymann, M.; Chua, M. G. S.; *Can. J. Chem.* 57 (19), 2599 (1979).
101. Chua, M. G. S.; Wayman, M.; *Can. J. Chem.* 57 (10), 1141 (1979).
102. Papadopoulos, J.; Chen, C - L; Goldstein, I. S.; *Holzforsch.* 35, 283 (1981).
103. Glasser, W. G.; Barnett, C. A.; Muller, F. C.; Sarkamen, K. V.; *J. Agric. Food Chem.* 31 (5), 921 (1983).

104. Millet, M. A.; Baker, A. J.; Satter, L. D.; *Biotechnol. Bioeng. Symp.* **6**, 125 (1976).
105. Dunlap, C. E.; Chiang, L-C.; *Cellulose Degradation - A Common Link*, M. C. Shuller (Ed.), C. R. C. Press, Boca Raton, 1980.
106. Ladisch, M. R.; Ladisch, C. M.; Tsao, G. T.; *Science* **201**, 743 (1978).
107. Lipinsky, E. S.; *Adv. Chem. Series* **181**, 1 (1979).
108. Kelsey, R. G.; Shafizadeh, F.; *Biotechnol. Bioeng.* **22**, 1025 (1980).
109. Timpa, I. D.; *J. App. Polym. Sci., App. Polym. Symp.* **37**, 697 (1983).
110. Publ, J.; Ayla, C.; Dietrichs, H. H.; *J. App. Polym. Sci, App. Polym. Symp.* **37**, 685 (1983).
111. Azuma, I. I.; Tanaka, F.; Koshijima, T.; *J. Ferment. Technol.* **62** (4), 377 (1984).
112. Walker, H. G.; Lai, B.; Rockwell, W. C.; *Cereal Chem.* **47** (5), 513 (1970), C. A. **Z4**:2848 J.
113. Solters, E. J.; Wiley, A. T.; Lin, K. S-C; *Biotechnol. Bioeng. Symp.* **11**, 125 (1981).
114. Laine, J. E.; Goring, D. A. T.; *The Chemistry of Wood*; B. L. Browning (Ed.), Interscience, NY, 1963, p. 245.
115. Dale, B. E.; Moreira, M. J.; *Biotechnol. Bioeng. Symp.* **12**, 31 (1982).
116. Dekker, R. F. H.; Wallis, A. F. A.; *Biotechnol. Bioeng.* **25**, 3027 (1983).
117. Lora, J. H.; Wayman, M.; *Tappi* **61** (6), 47 (1978).
118. Datta, R.; *Process. Biochem.* **16**, 16 (1981).
119. Hamilton, T. J.; Dale, B. E.; Ladish, M. R.; Tsao, G. T.;

- Biotechnol. Bioeng. 26, 781 (1984).
120. Ladisch, M. R.; Proc. Biochem. 14, 21 (1979).
121. Tsao, G. T.; Proc. Biochem. 10, 12 (1978).
122. Philipp, B.; Schleicher, H.; Wagenknecht, W.; Chem. Technol. Z, 702 (1977).
123. Jayme, G.; Lang., F.; Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. 3, R. L. Whistler (Ed.), Academic Press, NY, 1963, p. 75.
124. Jayme, G.; Neuschaffer, K.; Makromol. Chem. 28, 71 (1957).
125. Henley, D.; Svensk Papperstidn. 63 (5), 143 (1960); C. A. 54:15924 f.
126. Jayme, G.; Tappi 44 (4), 299 (1961).
127. Bolotnikova, L. S.; Danilov, S. N.; Samsonova, T. I.; J. App. Chem. USSR 32 (1), 150 (1966).
128. Boudjouk, F.; J. Chem. Educ. 63 (5), 427 (1986).
129. Suslick, K. S.; J. Am. Chem. Soc. 105, 5781 (1983).
130. Bremner, D.; Chem. Brit. Z, 633 (1986).
131. Schnabel, W.; Polymer Degradation: Principles and Practical Applications, Carl Hanser Verlag, München, 1981, pp. 76-81.
132. Sehgal, C.; Sutherland, R. G.; Verral, R. E.; J. Phys. Chem. 84, 396 (1980).
133. Lorimer, J. P.; Mason, T. J.; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1135 (1980).
134. Kristol, D. S.; Khamis, A. A.; Parker, R. C.; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 23, 74 (1984).
135. Gooding, C. H.; Chemtech 4, 348 (1985).
136. Bayat-Makooi, F.; Goldstein, I. S.; Tappi R. D. Conf., Raleigh, NC, oct 1986.

137. Cooper, A. P.; *Chem. Brit.* **20**, 814 (1984).
138. Belfort, G. (Ed.); *Synthetic Membrane Process: Fundamentals and Water Applications*; Academic Press, Inc., Orlando, 1984.
139. Blumberg, A. A.; *J. Chem. Educ.* **63**, 415 (1986).
140. Gabler, R.; Messinger, S.; *Chemtech* 616 (1986).
141. Cheryan, M.; Mehaia, M. A.; *Chemtech* 676 (1986).
142. Baker, R. W.; Blume, I.; *Chemtech* 232 (1986).
143. Loeb, S.; Sourirajam, S.; A. C. S., *Adv. Chem. Ser.* **38**, 117 (1963).
144. Schuchardt, U. F.; Matos, F. A. P.; Leal, C.; Peixoto, E. A.; *Quim. Nova* **3**, 161 (1980).
145. Knapp, S. B.; Watt, R. A.; Wethen, J. D.; *Tappi* **40**, 595 (1957).
146. Scaringelli, F. P.; Strouse, B. A.; Goldstein, I. S.; **178th** National Meeting of the American Chemical Society, Washington, D. C., sept 1979.
147. Horwitz, W. (Ed.); *Official Methods of Analysis*, 11th ed, Association of Official Analytical Chemists, Washington, D. C., 1970, pg 532.
148. Singh, J. M.; Bayat-Makooi, F.; Goldstein, I. S.; *International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Vancouver, B. C.; august, 1985.
149. Bayat-Makooi, F.; Goldstein, I. S.; *Cellulose and its Derivatives*, J. F. Kennedy, Ed. (Ellis Horwood, Chichester, England), 1985, pp 135-141.
150. Goldstein, I. S.; Pereira, H.; Pittman, J. L.; Strouse, B. A.; Scaringelli, F. P.; *Biotechnol. Bioeng. Symp.* **13**, 17 (1983).
151. Bayat-Makooi, F.; Goldstein, I. S.; *Cellucon 84*, Wrexham, U. K., july, 1984.

152. Bayat-Makooi, F.; Singh, T. M.; Goldstein, I. S.; 7th Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, Gatlinburg, Tennessee, may, 1985.
153. Clausen, E. C.; Shah, R. B.; Najafpour, G.; Gaddy, J. L.; Biotechnol Bioeng. Symp. 12, 67 (1982).
154. Chen, L-F; Gong, C-S; Biotechnol. Bioeng. Symp. 12, 57 (1982).
155. Schuchardt, U. F.; Rodrigues, J. A. R.; Duarte, H. C.; Stade, R. G.; Anais x Simpósio Iberoamericano de Catálise, Mérida, Venezuela, jul, 1986, pag. 1087.
156. Pearson, R. G.; J. Chem. Ed. 45 (9), 581 (1968);
157. Suslick, K. S.; Gawienowski, J. W.; Schubert, P. F.; Wang, H. H.; J. Phys. Chem. 87, 2299 (1983).
158. Kristol, D. S.; Khamis, A. A.; Parker, R. C.; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 23, 74 (1984).
159. Basedow, A. M.; Ebert, K. H.; Polym. Bull. 1, 299 (1979).
160. Leeper, S. A.; Membrane Separations in Biotechnology; W. Courtney McGregor (Ed.), Marcel Dekker, Inc., NY, 1986, pp. 161-201.
161. Hansen, S. M.; April, G. C.; Biosources Digest 3 (1), 11 (1981).
162. Sarkanen, K. V.; Proc. OECD/COST Workshop on Improved Utilization of Lignocellulosic Materials for Animal Feed (Domsch, K. H.; Ferranti, M. P.; Theander, O.; Eds.), Braunschweig, 1981. pg. 19.
163. Lora, J. H.; Wayman, M.; J. App. Polym. Sci. 25, 589 (1980).
164. Wegener, G.; Fengel, D.; Tappi 62 (3), 97 (1979).
165. Nascimento, E. A.; Shuchardt, U. F.; Quim. Nova 10 (2), 93

- (1987).
166. Sarkanen, K. V.; Chang, H. M.; Ericsson, B.; *Tappi* **50** (1), 572 (1967).
167. Sabatier, J.; Fernandez, N.; Romero, N.; Sardinias, O.; *Cellulose Chem. Technol* **12**, 543 (1985).
168. Hergert, H. L.; *Infrared Spectra in Lignin. Occurrence, Formation, Structure and Reactions* (Sarkanen, K. V.; Ludwig, C. H., Eds), Wiley-Intersci., NY, 1971, pp. 267-297.
169. Schuchardt, U.F.; Duarte, H.C.; *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **36**, 329 (1986).
170. Schuchardt, U.F.; Joekes, I.; Duarte, H.C.; *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **32**, 13 (1987).
171. Schuchardt, U.F.; Joekes, I.; Duarte, H.C.; *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **41**, 51 (1988).