



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1014723-3 B1



(22) Data do Depósito: 16/04/2010

(45) Data de Concessão: 26/12/2018

(54) Título: PROCESSO PARA HIDRÓLISE DE CELULOSE

(51) Int.Cl.: C13K 1/02; C12P 7/06; C12P 7/10.

(30) Prioridade Unionista: 28/04/2009 US 61/173,548; 29/04/2009 SE 0950287-3.

(73) Titular(es): NEWCELL AB.

(72) Inventor(es): GUNNAR HENRIKSSON; MIKAEL LINDSTRÖM.

(86) Pedido PCT: PCT EP2010055030 de 16/04/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/124944 de 04/11/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 28/10/2011

(57) Resumo: PROCESSO PARA HIDRÓLISE DE CELULOSE A presente invenção divulga um processo para hidrólise de celulose, compreendendo as etapas seqüenciais de: a) misturar celulose com uma viscosidade abaixo de 900 mL/g com uma solução aquosa para se obter um líquido, em que as partículas compreendendo celulose no dito líquido apresentam um diâmetro de no máximo 200 nm, em que a temperatura da solução aquosa é abaixo de 35°C, e em que o pH da solução aquosa é acima de 12; b) submeter o líquido a pelo menos uma das seguintes etapas: (i) diminuir o pH do líquido de pelo menos uma unidade de pH; (ii) aumentar a temperatura de pelo menos 20°C; e c) hidrolisar a celulose. Além disso, é divulgada a fabricação de glicose de acordo com o método e de etanol a partir da glicose. As vantagens incluem o fato de que a celulose é hidrolisada de modo mais rápido e numa maior proporção após o tratamento. Além disso, o rendimento é aumentado.

“PROCESSO PARA HIDRÓLISE DE CELULOSE”

Campo Técnico

A presente invenção se refere a um processo para melhorar a decomposição da celulose.

Antecedentes da Invenção

A celulose é um importante constituinte das plantas e compreende unidades de glicose anidra. Quando a celulose é despolimerizada pode ser obtida a glicose, a qual pode ser usada para diversas e diferentes finalidades, incluindo a fabricação de etanol usando levedo.

A decomposição da celulose é complicada devido à resistência do material.

Quando a celulose é hidrolisada com um ácido forte, são formados subprodutos que podem atuar como inibidores para o levedo numa etapa subsequente à fabricação do etanol. A fim de se obter uma decomposição total da celulose é exigida uma longa duração da hidrólise e durante a prolongada hidrólise, a celulose dissolvida pode ainda reagir e formar inibidores para o levedo.

Outra abordagem é decompor a celulose com enzimas. Entretanto, os atuais processos enzimáticos são caros, principalmente, pelo fato de serem lentos, e de que as enzimas são relativamente caras.

Ainda outra abordagem é a hidrólise com ácido diluído. Essa abordagem também sofre de problemas devido à decomposição lenta.

Existem diversas maneiras conhecidas para dissolução de celulose para várias aplicações, incluindo a fabricação de fibra celulósica regenerada. Normalmente, produtos químicos caros são usados nesses processos.

Zhao e outros, na publicação “*Biotechnology and Bioengineering*”, páginas 1320-1328, Volume 99, No. 6, 2008, divulgam o tratamento de feixes de fibra de madeira com NaOH e NaOH/uréia. É divulgado o tratamento com NaOH frio. A polpa tratada é neutralizada. Qualquer celulose que é dissolvida na solução de NaOH, aparentemente, não é usada posteriormente. É divulgado que o tratamento com NaOH frio é vantajoso. O rendimento é melhorado com um estágio de pretratamento.

O documento de patente WO 2008/095098 divulga um processo para fabricação de açúcar a partir de biomassa, no qual a biomassa é previamente tratada com uma solução alcalina, para melhorar a seguinte hidrólise. A temperatura é aumentada para a faixa de 50-150⁰C, preferivelmente, 80-140⁰C.

5 Jeihanipour e outros, na publicação “*Biorecourse Technology*”, páginas 1007-1010, Volume 100, 2009, divulga um pretratamento alcalino de linho de algodão, seguido de hidrólise enzimática. É divulgado que baixas temperaturas melhoram o processo. O material de celulose que é usado não é dissolvido ou suspenso na solução alcalina, permanecendo sólido. Um problema dessa tecnologia é que alguma parte do
10 material de celulose se dissolve e é descartada, o que reduz o rendimento.

O documento de patente EP 0 344 371 A1 divulga um método para produção de monossacarídeos por hidrólise de materiais lignocelulósicos. Não existe nenhuma dissolução da celulose, onde a celulose dissolvida é recuperada. A celulose é lavada, mas a celulose que é dissolvida, aparentemente, não é recuperada.

15 A Patente US 4.089.745 divulga um processo para conversão enzimática de celulose de casca de milho em glicose. Novamente, não há dissolução da celulose, onde a celulose dissolvida é recuperada. A celulose é lavada, mas a celulose que é dissolvida, aparentemente, não é recuperada.

O documento de patente US 2008/0102502 A1 se refere à recuperação de
20 sal inorgânico durante o processamento de matérias-primas lignocelulósicas. É mencionado que o dióxido de carbono pode ser usado para ajustar o pH.

Assim, existe uma necessidade para um aperfeiçoado processo para decomposição de celulose.

25 Resumo da Invenção

Constitui um objeto da presente invenção, diminuir, pelo menos, algumas das desvantagens citadas no estado da técnica e proporcionar um aperfeiçoado processo para o tratamento de celulose.

Em um primeiro aspecto, é proporcionado um processo para a hidrólise
30 de celulose, compreendendo as etapas sequenciais de:

(a) misturar celulose com uma viscosidade abaixo de 900 mL/g com uma solução aquosa para se obter um líquido, em que as partículas compreendendo celulose no dito líquido

apresentam um diâmetro de no máximo 200 nm, em que a temperatura da solução aquosa é abaixo de 35°C, e em que o pH da solução aquosa é acima de 12;

(b) submeter o líquido a pelo menos uma das seguintes etapas:

(i) diminuir o pH do líquido de pelo menos uma unidade de pH;

5 (ii) aumentar a temperatura de pelo menos 20°C; e

(c) hidrolisar a celulose.

Em um segundo aspecto, é proporcionada a produção de glicose, fabricada de acordo com o processo.

10 Em um terceiro aspecto, é proporcionada a produção de etanol, fabricado de acordo com o processo.

Adicionais aspectos e modalidades são definidos nas reivindicações anexas, que são aqui especificamente incorporadas por essa referência.

15 Entre as vantagens se inclui a possibilidade de hidrolisar a celulose de modo mais rápido e em maior grau, após o tratamento, com um aperfeiçoado rendimento.

Uma vantagem é que o rendimento é aumentado, se comparado aos métodos que descartam uma solução de tratamento alcalino. No presente método, o material de celulose é tratado com uma solução de alcalina e a solução alcalina, que inevitavelmente compreende celulose, não é descartada.

20 Outra vantagem é que o líquido é possível de bombear, uma vez que se apresenta na forma de uma solução e/ou um sistema coloidal, com partículas não maiores que 200 nm.

Outra vantagem é que o desperdício de material de celulose é reduzido ou mesmo eliminado.

25 Outra vantagem é que a celulose hidrolisada é mais fácil de fermentar do que, por exemplo, o etanol, uma vez que menos subprodutos ou nenhum subproduto é formado durante a hidrólise.

Outra vantagem é que o processo pode ser usado para hidrólise enzimática ou hidrólise ácida da celulose.

30 Comparado aos métodos conhecidos, o presente processo é de fácil execução e pode ser estabelecido em grande escala.

Definições

Antes de a invenção ser divulgada e descrita em detalhes, deverá ser entendido que a presente invenção não está limitada a particulares compostos, configurações, etapas de métodos, substratos, e materiais aqui divulgados, na medida em
5 que tais compostos, configurações, etapas de métodos, substratos e materiais podem de algum modo variar. Deverá também ser entendido que a terminologia aqui empregada é usada com a finalidade de descrever somente particulares modalidades, não sendo idealizada como sendo limitativa, uma vez que o escopo da presente invenção é limitado somente pelas reivindicações anexas e equivalentes das mesmas.

10 Deve ser observado que conforme usado no presente relatório e reivindicações anexas, as formas singulares “um”, “uma” e “o” incluem referências do plural, a menos que o contexto indique claramente o contrário.

Se nada for definido, quaisquer termos e terminologias científicas aqui usadas são idealizados de ter os significados comumente entendidos pelos especialistas
15 versados na técnica, à qual a presente invenção concerne.

A menos que claramente indicado, todas as percentagens são calculadas em peso.

O termo “cerca de” conforme usado em conexão com um valor numérico apresentado na presente descrição e reivindicações, indica um intervalo de precisão,
20 familiar e aceitável para um especialista da técnica. O dito intervalo é de $\pm 10\%$.

O termo “sistema coloidal” é aqui usado para indicar um sistema compreendendo duas fases separadas, uma fase dispersa e uma fase contínua. A fase dispersa compreende partículas com um diâmetro médio entre 5-200 nm. Na presente invenção, um sistema coloidal compreende partículas compreendendo celulose com um
25 diâmetro médio entre 5-200 nm em uma fase aquosa contínua, onde a fase aquosa pode compreender celulose dissolvida e outras substâncias dissolvidas.

O termo “diâmetro” de uma partícula irregular, conforme aqui usado, é a distância mais longa entre dois pontos na sua superfície.

O termo “fluido” é aqui usado para indicar uma substância que
30 continuamente se deforma (flui) sob um esforço de cisalhamento aplicado. O termo fluido aqui inclui todos os líquidos e todos os gases.

O termo “hidrólise” é aqui usado para indicar um processo no qual um composto químico é decomposto por interação com água.

O termo “líquido” é aqui usado para indicar um fluido que pode livremente formar uma superfície diferente na vizinhança de seu material volumoso. O termo líquido abrange ambas as soluções, assim como, os sistemas coloidais, tal como, uma suspensão coloidal.

5 O termo “solução” é aqui usado para indicar uma mistura homogênea, compreendendo, pelo menos, uma substância dissolvida em um solvente.

O termo “viscosidade” para uma mistura aquosa de celulose é um termo padrão conhecido dentro da indústria de polpa e papel. O termo é bem conhecido pelos especialistas versados na técnica da celulose, incluindo a fabricação de polpa e papel. O valor é correlacionado ao grau médio de polimerização da celulose, ou seja, quanto longas são as cadeias individuais de celulose. Um alto valor indica que a celulose apresenta longas cadeias e um alto grau de polimerização, enquanto um baixo valor indica que a celulose apresenta um baixo grau de polimerização. O valor da viscosidade é proporcional ao peso molecular médio das moléculas de celulose. O número limitativo de viscosidade (“viscosidade”) na presente descrição e reivindicações anexas é determinado de acordo com a Norma ISO 5351 - "Pulps - Determination of limiting viscosity number in cupri-ethylenediamine (CED) solution; Número de referência 5351:2004(E), International Organization for Standardization, Genebra, Suíça.

20 Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção proporciona um processo para hidrólise de celulose, compreendendo as etapas sequenciais de:

- (a) misturar celulose com uma viscosidade abaixo de 900 mL/g com uma solução aquosa para se obter um líquido, em que as partículas compreendendo celulose no dito líquido apresentam um diâmetro de no máximo 200 nm, em que a temperatura da solução aquosa é abaixo de 35°C, e em que o pH da solução aquosa é acima de 12;
- (b) submeter o líquido a pelo menos uma das seguintes etapas:
 - (i) diminuir o pH do líquido de pelo menos uma unidade de pH;
 - (ii) aumentar a temperatura de pelo menos 20°C; e
- (c) hidrolisar a celulose.

30

A celulose é misturada com a solução aquosa, de modo que um líquido é obtido.

O líquido que é obtido é uma solução de celulose na solução aquosa ou uma combinação de uma solução de celulose e um sistema coloidal com partículas dispersas compreendendo celulose na solução aquosa. As partículas compreendendo celulose apresentam um diâmetro de 200 nm ou menos. Em uma modalidade, o diâmetro da partícula é de cerca de 5 nm a cerca de 200 nm.

Em uma modalidade, a viscosidade da celulose é abaixo de 900 mL/g. Em uma modalidade, a viscosidade da celulose é abaixo de 700 mL/g.

Em uma modalidade, existe uma etapa antes da etapa (a), em que a viscosidade da celulose com um valor acima de 900 mL/g, é abaixada para um valor abaixo de 900 mL/g, preferivelmente, abaixo de 700 mL/g. Isso é particularmente útil quando a celulose com uma viscosidade acima de 900 mL/g deve ser tratada. Em uma modalidade, o tratamento com ácido é usado para reduzir a viscosidade da celulose.

Em modalidades alternativas, a decomposição é executada usando um sistema de geração de radical. Exemplos incluem a reação de Fenton (isto é, transição de íons metálicos e peróxido de hidrogênio), hipoclorito e hidrólise alcalina sob alta temperatura. Um reagente de Fenton mais preciso inclui uma solução de hidroperóxido de hidrogênio e catalisador de ferro. Em uma modalidade, a viscosidade é abaixada antes da etapa (a), mediante tratamento com pelo menos um método, selecionado de tratamento com um reagente de Fenton e tratamento com uma solução alcalina.

Em uma modalidade, a solução aquosa na etapa (a) compreende, pelo menos, uma base forte. Em uma modalidade, a solução aquosa na etapa (a) compreende NaOH. O tratamento com NaOH é um modo adequado e econômico de se obter um alto pH nesse método. Em uma modalidade, a solução aquosa compreende pelo menos 2% em peso de NaOH. Em uma modalidade, a solução aquosa compreende pelo menos 5% em peso de NaOH. Em uma modalidade, a solução aquosa compreende pelo menos 8% em peso de NaOH. Em uma modalidade, a solução aquosa compreende pelo menos 10% em peso de NaOH.

Em uma modalidade, o líquido é filtrado entre a etapa (a) e a etapa (b). Em outra modalidade, o líquido é centrifugado entre a etapa (a) e a etapa (b), a fim de remover impurezas. É vantajoso que o processo proporcione essa possibilidade de remover impurezas que não foram dissolvidas no líquido.

Em uma modalidade, o pH é diminuído na etapa (b) mediante adição de um ácido. Isso proporciona o efeito de precipitar a celulose do líquido. Em uma modalidade, o ácido é ácido sulfúrico.

Em uma modalidade alternativa, o pH é diminuído na etapa (b) mediante adição de CO₂. Também, H₂CO₃ pode ser utilizado, particularmente, em combinação com CO₂. Assim, é divulgada uma modalidade em que o pH é diminuído na etapa (b), mediante adição de pelo menos um composto químico, selecionado de CO₂ e H₂CO₃. Isso é vantajoso para uso em escala industrial, onde o CO₂ pode ser reciclado no processo, de acordo com métodos bem conhecidos para os especialistas versados na técnica de fabricação de papel.

Em uma modalidade a temperatura é abaixo de 20⁰C na etapa (a). Em uma modalidade a temperatura é abaixo de 15⁰C na etapa (a). Em uma modalidade a temperatura é abaixo de 10⁰C na etapa (a). Em uma modalidade a temperatura é abaixo de 4⁰C na etapa (a). Uma temperatura mais baixa é benéfica, embora o processo possa ser realizado à temperatura ambiente, isto é, à temperatura de aproximadamente 20⁰C.

Em uma modalidade, a celulose que não foi dissolvida e/ou suspensa para um tamanho de partícula abaixo de 200 nm na etapa (a) é reciclada para a etapa(a). Desse modo, qualquer desperdício de celulose pode ser minimizado. Em uma modalidade, as fibras que são de tamanho de partícula maior que 200 nm são removidas na etapa (a).

Em uma modalidade, a etapa (b) é seguida de uma hidrólise enzimática da celulose. A celulose é hidrolisada para produzir glicose.

Em uma modalidade alternativa, a etapa (b) é seguida por uma hidrólise ácida da celulose.

Em uma modalidade, o produto da hidrólise é usado para a fabricação de etanol. A glicose formada durante a hidrólise é usada para a fabricação de etanol. Em uma modalidade, o etanol é fabricado por fermentação. A fermentação da glicose em etanol é um processo bem conhecido e familiar para um especialista versado na técnica.

Em um segundo aspecto, é produzida a glicose, fabricada por hidrólise, de acordo com o processo acima. A glicose pode ser usada de diversas maneiras, incluindo o uso na fabricação de etanol, e como material de partida para diferentes polímeros/produtos químicos.

Em um terceiro aspecto, é produzido o etanol, fabricado de acordo com o processo acima. O etanol pode, por exemplo, ser usado como combustível aditivo para combustíveis automotivos.

5 Outras características e usos da invenção e suas associadas vantagens se tornarão evidentes para um especialista versado na técnica, após a leitura da presente descrição e dos exemplos anexos.

10 Deverá ser entendido que a presente invenção não é limitada às modalidades específicas aqui mostradas. Os exemplos seguintes são providos para fins ilustrativos, não sendo idealizados para limitar o escopo da invenção, uma vez que o escopo da presente invenção é limitado apenas pelas reivindicações anexas e equivalentes das mesmas.

Exemplos

Exemplo 1 – Dissolução de Diferentes Celuloses à Temperatura de 4°C

- 15 - Tipo de Celulose: Avicel (celulose microcristalina), linho de algodão, polpa de sulfito, polpa Kraft de bétula ou vidoeiro. A viscosidade das amostras foi medida de acordo com a Norma ISO 5351. Esse é um método para obter um valor de viscosidade que é dependente, principalmente, do grau de polimerização da celulose nas amostras; quanto maior for a viscosidade, maior o grau médio de polimerização das amostras.
- 20 - Condições de Tratamento: Cada 1 g de amostra foi adicionada a 50 mL de NaOH a 10%, à temperatura de 4°C, e submetida à agitação magnética durante aproximadamente 1 hora.

As soluções foram avaliadas com relação ao quanto de transparência elas apresentaram.

25

Amostra	Aparência	Viscosidade (mL/g)
Avicel	Uma fase e transparente	120
Polpa Kraft de Bétula	Alguma substância suspensa na solução, não totalmente dissolvida	710
Linho de Algodão	Alguma substância suspensa na solução, não totalmente dissolvida	900
Polpa de Sulfito	Alguma substância suspensa na solução, não totalmente dissolvida	550

Apenas a celulose tipo Avicel é totalmente dissolvida. Os outros tipos não se encontram totalmente em uma fase. A celulose Avicel apresenta cadeias de celulose mais curtas. As amostras não transparentes indicam que a celulose não foi completamente dissolvida.

5

Exemplo 2 – Dissolução de Celulose em Concentrações Variáveis.

- Tipo de Celulose: Avicel (Celulose microcristalina),
- Condições de Tratamento: 1 g ou 2 g de celulose foram adicionadas a 50 mL de NaOH a 10%, à temperatura variável, e submetidas à agitação magnética durante

10

Temperatura	Aparência	
	1 g de amostra	2 g de amostra
4°C	Uma fase e transparente	Uma fase, não tão transparente, um pouco leitosa
10°C	Uma fase e transparente	Uma fase, leitosa
Temperatura ambiente	Uma fase e transparente	Uma fase, cor ligeiramente amarela
40°C	Duas fases, formação de algum precipitado	---

Exemplo 3 – Dissolução de Celulose em Concentrações Variáveis.

- Tipo de Celulose: Avicel (Celulose microcristalina).

15

- Condições de Tratamento: Amostras: 0,05 g, 0,1 g, 0,25 g, 0,5 g, 1 g. Celulose Avicel em 50 mL de NaOH a 1%, 5%, 8%, 10%, respectivamente. Todos os experimentos foram feitos à temperatura de 4°C.

As soluções foram avaliadas quanto à dissolução da celulose Avicel.

Avicel (g)	C _{NaOH}			
	1%	5%	8%	10%
0,1	Dissolvida	Dissolvida	Dissolvida	Dissolvida
0,2	Dissolvida	Dissolvida	Dissolvida	Dissolvida
0,5	Não-dissolvida	Dissolvida	Dissolvida	Dissolvida
1,0	-	-	-	Dissolvida
2,0	-	-	-	Dissolvida

Com o aumento da concentração de NaOH, uma maior quantidade de Avicel será dissolvida (como referência, uma solução de NaOH a 2%, apresenta um pH de cerca de 12,8, à temperatura de 25°C).

Exemplo 4A – Hidrólise Acídica em Ácido Sulfúrico a 40%, com Variação da Temperatura de Pretratamento.

- Tipo de Celulose: Avicel (celulose microcristalina) e Avicel previamente tratada com NaOH.

10 - Condições de Tratamento: Hidrólise acídica de amostras de 1 g e 2 g, com ácido sulfúrico a 40%, em um banho de água à temperatura de 90°C, durante 1 hora e 3 horas, respectivamente.

A avaliação foi feita com base na medição em peso do resíduo sólido.

Nome da Amostra	Tempo	Peso de Resíduo Sólido	
		1g amostra (g)	2g amostra (g)
Avicel Original	1 hora	0,357	0,944
	3 horas	0,336	0,896
Previamente tratada à 4°C	1 hora	0,032	0,45
	3 horas	0,008	0,179
Previamente tratada à 10°C	1 hora	0,035	0,35
	3 horas	0,007	0,28
Previamente tratada à Temperatura Ambiente	1 hora	0,041	0,492
	3 horas	0,015	0,284

Para as amostras de 1g, o pretratamento em temperaturas mais altas proporcionou um forte efeito para a decomposição. Também, para as amostras de 2g, ocorreu um pronunciado efeito.

5 Exemplo 4B – Hidrólise Enzimática de Amostras Previamente Tratadas, com Variação da Temperatura de Pretratamento.

- Tipo de Celulose: Avicel (celulose microcristalina) e Avicel previamente tratada com NaOH.

10 O pretratamento foi feito mediante dissolução da Avicel (1g) em 50 mL de NaOH a 10%, à temperatura de 4°C. A precipitação foi feita mediante ajuste do pH para 7 com ácido sulfúrico.

- Condições de Tratamento: Hidrólise enzimática de 1g ou 2g de amostras com 1 mL de Novozym 342® (um produto semi-comercial da Novozymes A/S, compreendendo celulosas) e 30mL de tampão de fosfato de sódio 20mM (pH = 7,01), em um banho de água à temperatura de 40°C, durante 5 horas e 20 horas.

15 A avaliação foi feita através da medição em peso do resíduo sólido. A compensação para o teor de água também foi feita (“peso seco”).

Nome da Amostra		Peso de Resíduo Sólido	
		Tempo	
		1g amostra (g)	2g amostra (g)
Avicel Original	5 horas	0,862	1,797
	20 horas	0,835	1,682
Previamente tratada à 4°C	5 horas	0,47	1,217
	20 horas	0,248	0,621
Previamente tratada à 10°C	5 horas	0,44	1,269
	20 horas	0,185	0,799
Previamente tratada à Temperatura Ambiente	5 horas	0,594	1,265
	20 horas	0,303	1,101

20 Fica evidente que o pretratamento proporciona uma melhoria da decomposição para ambas as amostras de 1g e 2g. Uma temperatura mais baixa proporciona um melhor resultado, pelo menos, para as amostras de 2 g.

Exemplo 5 - Dissolução em Concentrações Variáveis

- Tipo de Celulose: Avicel (celulose microcristalina).
- Condições de Tratamento: 0,05 g, 0,25 g, 0,5 g, 1 g, 2,5 g, 5 g de celulose foram adicionadas em 50 mL de NaOH a 10%, à temperatura de 4°C, e submetidas à agitação magnética durante aproximadamente 1 hora.

5 As soluções foram avaliadas quanto à transparência apresentada.

Avicel (g)	Aparência
0,1	Solução bastante transparente
0,5	Uma fase e transparente, mas, não muito transparente
1,0	Uma fase, transparente
2,0	Uma fase, transparente
4,0	Uma fase, não transparente, uma cor um pouco amarela
5,0	Praticamente com opacidade, como um colóide
10,0	Não pôde ser dissolvida

10 Quando a concentração da Avicel alcançou um determinado ponto, a amostra se tornou um colóide e não uma solução verdadeira. Durante o estágio de dissolução, a agitação é muito importante, pelo que, uma forte agitação pode dissolver a Avicel de modo fácil e rápido.

Exemplo 6 – Dissolução em Temperaturas Variáveis

- Tipo de Celulose: Avicel (celulose microcristalina).
- 15 - Condições de Tratamento: 1g de celulose foi adicionada em 50 mL de NaOH a 10%, sob temperatura variável, e submetida à agitação magnética durante aproximadamente 1 hora. O efeito foi principalmente sentido dentro de 10 minutos.

As soluções foram avaliadas quanto à transparência apresentada. Foram tiradas fotos em alguns casos.

Temperatura	Aparência
4°C	Uma fase e transparente
10°C	Uma fase e transparente
Temperatura ambiente	Uma fase, não tão transparente
40°C	Duas fases; algum precipitado formado

Todas as celuloses foram dissolvidas nas temperaturas de 4°C, 10°C e temperatura ambiente, mas à temperatura de 40°C, quando a agitação magnética foi interrompida, ocorreu a formação de algum precipitado. À temperatura ambiente, uma suspensão estável é obtida, a qual pode ser tratada como um fluido, do ponto de vista técnico.

Exemplo 7 – Hidrólise Ácida com Concentração Variável de Ácido Sulfúrico

10 - Tipo de Celulose: Avicel (celulose microcristalina) e Avicel previamente tratada com NaOH.

- Condições de Tratamento: Hidrólise ácida de amostras de 1 g, com ácido sulfúrico a 40% ou 0,1 M, em um banho de água à temperatura de 90°C, durante 20 minutos, 40 minutos, 1 hora, 2 horas e 5 horas, respectivamente. Esse experimento foi feito com Avicel não-tratada e com Avicel que foi dissolvida em 50 mL de NaOH a 10%, à temperatura de 4°C. A precipitação foi feita mediante ajuste do pH para 7 com ácido sulfúrico.

A avaliação foi feita com base na medição em peso do resíduo sólido.

- Hidrólise ácida com H₂SO₄ 0,1 M.

20

Tempo (h)	Avicel (g)	Amostra (g previamente tratada)
1/6	0,952	0,924
1/3	0,953	0,918
2/3	0,948	0,906
1	0,946	0,913
2	0,943	0,897
5	0,942	0,901

- Hidrólise acídica com H₂SO₄ 40%.

Tempo (h)	Avicel (g)	Amostra (g previamente tratada)
1/6	0,674	0,444
1/3	0,684	0,511
2/3	0,624	0,434
1	0,559	0,492
2	0,391	0,142
5	0,358	0,044

Os efeitos são acentuados quando da hidrólise com H₂SO₄ a 40%. Ela é mais rápida e a celulose não penetrada tende a alcançar somente 60% de decomposição.

- 5 O ácido muito diluído não obtém uma forte decomposição para quaisquer das celulosas, mas, entretanto, ocorreu uma significativa diferença entre a celulose previamente tratada e o controle.

Exemplo 8 – Hidrólise Enzimática de Celulose Previamente Tratada com Variação de

10 Tempo

- Tipo de Celulose: Avicel (celulose microcristalina) e Avicel previamente tratada com NaOH. [O pretratamento foi feito mediante dissolução de 1g de Avicel em 50 mL de NaOH a 10%, à temperatura de 4°C, com posterior precipitação da amostra com ácido sulfúrico, isto é, ajustando o pH para 7 à temperatura ambiente].

- 15 - Condições de Tratamento: 1g de celulose tratada foi misturada com 1 mL de Novozym 342®, que corresponde a 90 ECU (a ECU é uma unidade de atividade enzimática usada pelo fabricante e descrita na publicação "Determination of Endo- Cellulase Activity using CMC Vibration Viscometry" publicada por Novozymes® A/S.), e 30mL de tampão de fosfato de sódio 20mM (pH = 6,96), em um banho de água à temperatura de
- 20 40°C, durante 30 minutos, 2 horas, 4 horas, 7 horas, 24 horas e 48 horas. A Novozym 342® é uma mistura comercial de enzimas de decomposição de celulose produzida pela Companhia Novozymes® A/S.

A avaliação foi feita mediante medição do peso de resíduo sólido, isto é, a celulose que não foi decomposta.

Tempo (h)	Avicel não-tratada (g)	Amostra previamente tratada (g)
0,5	0,94	0,708
2	0,919	0,622
4	0,885	0,54
7	0,884	0,391
24	0,746	0,221
48	0,622	0,137

Conforme mostrado na Tabela, a decomposição é muito mais rápida para a celulose previamente tratada. A princípio, isso pode ser utilizado de duas diferentes maneiras; para aumentar o rendimento da decomposição – conforme visto após 40 horas de incubação, cerca de 85% da celulose é decomposta da celulose previamente tratada, enquanto apenas 35% é decomposta do controle não-tratado - ou para executar uma decomposição com um rendimento específico e, desse modo, tornar a decomposição mais rápida; conforme mostrado na figura, 50% de decomposição da celulose previamente tratada pode ser obtida em cerca de 5 horas, enquanto que no controle não-tratado isso pode levar 60 horas (sem contar o tempo de incubação).

Exemplo 9 – Precipitação da Celulose com Dióxido de Carbono

- Tipo de Celulose: Avicel (celulose microcristalina).

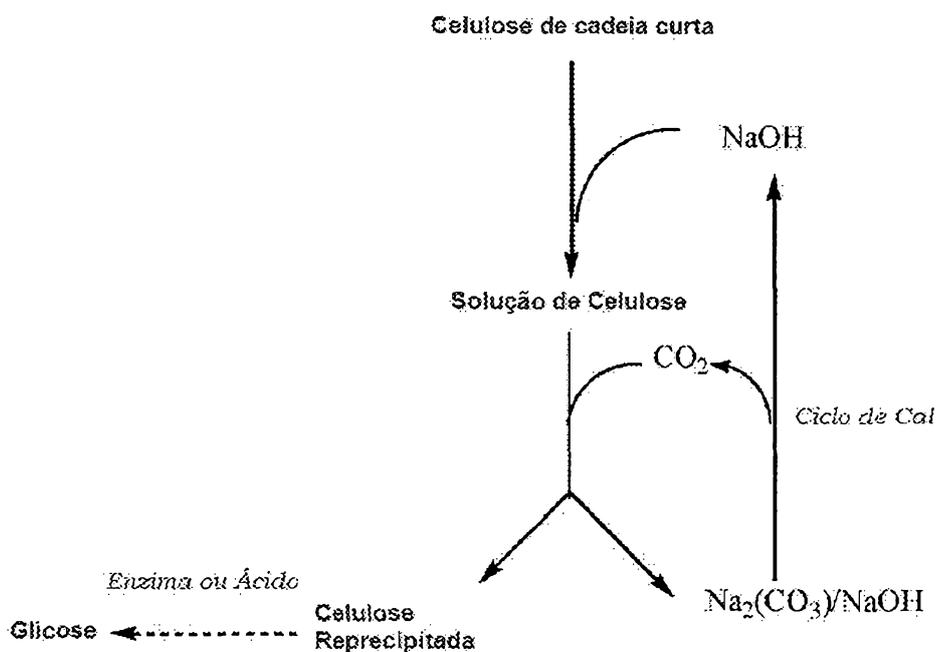
- Condições de Tratamento: 1g de Avicel foi dissolvida em 50 mL de uma solução de NaOH a 10%, à temperatura de 4°C, e depois precipitada com ácido sulfúrico (pH ajustado para 7,0) ou mediante um fluxo de gás de dióxido de carbono. Um béquer com a solução foi submetido a um fluxo de gás dióxido de carbono, ao mesmo tempo em que a solução foi agitada com agitação magnética. O precipitado se formou rápido, mas o fluxo continuou por 1 hora. O pH foi então de 10. Um contínuo fluxo de 30 minutos não mudou o pH. Os precipitados foram coletados e pesados.

O rendimento da precipitação com dióxido de carbono foi de 86,1% e da precipitação com ácido foi próximo de 100%.

Os resultados mostram que o ajuste do pH com dióxido de carbono (que forma ácido carbônico) pode ser usado para precipitação da celulose, embora o

rendimento seja mais baixo do que no caso de ajuste do pH com ácido sulfúrico. Os resultados também mostram que o precipitado é obtido em um pH maior que 7,0.

Existem diversas vantagens quando da execução da precipitação da celulose com dióxido de carbono, uma vez que isso elimina as correntes de processo em uma instalação de polpa de modo mais fácil. Assim, isso acontece pelo fato de que o carbonato de sódio formado durante a precipitação pode ser reconvertido em hidróxido de sódio com a presença de um ciclo de cal. Nesse processo, é formado dióxido de carbono que pode ser usado para a precipitação.



10 Exemplo 10 – Hidrólise Acídica e Enzimática de Amostras Previamente Tratadas à Temperatura de 40°C.

- Tipo de Celulose: Avicel (celulose microcristalina), previamente tratada com NaOH, o pretratamento feito mediante “dissolução” de 1 g de Avicel em 50 mL de NaOH a 10%, à temperatura de 40°C, ou temperatura mais baixa, com posterior neutralização com

15 ácido sulfúrico para obtenção de pH 7,0, à temperatura ambiente.

- Condições de Tratamento: Hidrólise acídica com ácido sulfúrico a 40%, em banho de água à temperatura de 90°C, durante 1 hora e 3 horas. Fazer a hidrólise enzimática das

amostras de 1 g com 1 mL de Novozym 342® e 30mL de tampão de fosfato de sódio 20 mM (pH = 7.01), em banho de água à temperatura de 40°C, durante 5 horas e 20 horas.

A avaliação foi feita mediante medição do peso de resíduo sólido.

- 5 - Resultados da Hidrólise Acídica de Amostras Previamente Tratadas à Temperatura de 40°C com Ácido Sulfúrico a 40%.

Amostra	Resíduo Sólido (g)
1g (1h)	0,431
1g (3h)	0,363
2g (1h)	0,956
2g (3h)	0,81

- Resultados da Hidrólise Enzimática com Novozym 342®:

Amostra	Avicel Original (g)	Previamente Tratada 40°C (g)	Previamente Tratada 20°C (RT) (g)	Previamente Tratada 10°C (g)	Previamente Tratada 4°C (g)
1g (5h)	0,862	0,686	0,594	0,44	0,47
1g (20h)	0,835	0,548	0,303	0,185	0,248
2g (5h)	1,797	1,593	1,265	1,269	1,217
2g (20h)	1,682	1,324	1,101	0,799	0,621

- 10 O resultado da decomposição enzimática mostra que o efeito é claramente melhor se a dissolução for feita a uma temperatura mais baixa. Na temperatura de 40°C nenhuma real dissolução ocorre, mas, pode se observar uma pequena melhoria, pelo menos, pela decomposição enzimática.

15 Exemplo 11 – Hidrólise Enzimática de Celulose Alcalina Previamente Tratada, de Qualidades Variadas.

- Qualidades da Celulose: Avicel (celulose microcristalina), Viscosidade 120 mL/g. Essa celulose apresenta um baixo grau de polimerização, porém, apresenta um alto grau de cristalinidade. O índice de cristalinidade é 0,88.
- Polpa de abeto vermelho (variedade de pinheiro) e pinheiro, totalmente alvejada, e 20 polpa de sulfito, com viscosidade de 550 mL/g. Essa celulose apresenta um grau de

polimerização relativamente baixo. A polpa é produzida em condição acídica e apresenta alta cristalinidade. Índice de cristalinidade de 0,53.

5 - Polpa Kraft de vidoeiro, totalmente alvejada, com viscosidade de 710 mL/g. Essa celulose apresenta um alto grau de polimerização. A polpa é produzida em condição alcalina e contém, provavelmente, uma porção de celulose expandida não-ordenada. O índice de cristalinidade é de 0,43.

- Linho de algodão, com viscosidade de 900 mL/g. Essa celulose não sofre polpação e apresenta um alto grau de polimerização. A maioria das celulosas apresenta um alto grau de cristalinidade. O índice de cristalinidade é de 0,66.

10 - Condições de Tratamento: Todos os tipos de celulose foram previamente tratados com uma solução de NaOH. O pretratamento foi feito mediante dissolução de 1 g em peso seco de celulose em 50 mL de uma solução de NaOH a 10%, à temperatura de 4°C, com posterior precipitação da amostra com ácido sulfúrico (neutralização da solução para um pH 7,0).

15 As amostras foram submetidas à hidrólise enzimática das amostras de 1g, com 1 mL de Novozym 342® e 30mL de tampão de fosfato de sódio 20 mM (pH = 6,97), em um banho de água à temperatura de 40°C, durante 5 horas e 20 horas.

A avaliação foi feita mediante medição do peso do resíduo sólido.

- Resultados após Hidrólise da Amostra Não-tratada

20

Tempo	Avicel (g)	Polpa Sulfito (g)	Polpa Kraft Bétula (g)	Linho Algodão (g)
5 h	0,862	0,906	0,703	0,888
20 h	0,835	0,783	0,535	0,79

- Resultados com Amostra Previamente Tratada

Tempo	Avicel (g)	Polpa Sulfito (g)	Polpa Kraft Bétula (g)	Linho Algodão (g)
5 h	0,47	0,61	0,433	0,71
20 h	0,248	0,439	0,327	0,584

25 Os resultados indicam que das amostras não-tratadas, a polpa Kraft é a mais fácil de se decompor, e a Avicel a mais difícil. Isso indica que o grau de cristalinidade é importante para a velocidade de decomposição. O pretratamento foi processado satisfatoriamente e diferentemente para as diferentes qualidades de celulose,

os maiores efeitos de melhoria foram observados na celulose tipo Avicel, seguido da polpa de sulfito, e os efeitos mais fracos foram observados no linho de algodão. Isso indica que um baixo grau de polimerização é importante para a eficiência da técnica de aumentar a reatividade da celulose, funcionando melhor na celulose de cadeia curta, em relação à celulose de cadeia longa. Além disso, o aumento de reatividade relativa é mais pronunciado para celulose com cristalinidade mais alta.

O efeito de estimulação esteve presente em todas as amostras, o que demonstra a robustez do método. A partir desses dados é evidente que um encurtamento da celulose no material de cadeia longa, por exemplo, com hidrólise ácida, irá aumentar a eficiência do método.

Exemplo 12 – Dissolução com Variação de Concentração

- Tipo de Celulose: Avicel (celulose microcristalina).

- Condições de Tratamento: Amostras de 0,05g, 0,1g, 0,25g, 0,5g, 1g de Avicel em 50 mL de NaOH a 1%, 5%, 8%, 10%, respectivamente. Todos os experimentos foram feitos à temperatura de 4°C.

As soluções foram avaliadas quanto à Avicel dissolvida.

Avicel (g)	C _{NaOH}			
	1%	5%	8%	10%
0,1	Dissolvida	Dissolvida	Dissolvida	Dissolvida
0,2	Dissolvida	Dissolvida	Dissolvida	Dissolvida
0,5	Não-dissolvida	Dissolvida	Dissolvida	Dissolvida
1,0	Não-dissolvida	Não-dissolvida	Dissolvida	Dissolvida
2,0	-	-	Dissolvida	Dissolvida
4,0	-	-	Dissolvida	Dissolvida
10,0	-	-	-	Tipo gel

Com o aumento de concentração de NaOH, uma maior quantidade de Avicel será dissolvida.

É possível se realizar a dissolução de celulose de cadeia curta em NaOH a 4%, 8% e 10%, respectivamente. O valor de 10% é um valor de concentração de

celulose demasiadamente alto. Concentrações mais baixas de álcali podem dissolver baixas concentrações de celulose.

Exemplo 13 – Papel da Concentração da Celulose durante Dissolução em Álcali.

- 5 - Tipo de Celulose: Avicel (celulose microcristalina).
 - Condições de Tratamento: a celulose foi previamente tratada com NaOH, mediante dissolução de 1g de Avicel em diferente volume de NaOH a 10%, de modo que a concentração da celulose nas soluções variou entre 0,5% e 5%, à temperatura ambiente, sendo posteriormente neutralizada com ácido sulfúrico para um pH 7,0. A celulose foi
 10 precipitada e coletada com aproximadamente 100% de rendimento. As amostras (nunca secas) foram hidrolisadas com 11-12 mL de ácido sulfúrico a 40%, em um banho de água à temperatura de 90^oC, durante 2 horas.

A avaliação foi feita mediante medição do peso do resíduo sólido após hidrólise. Deve ser observado que o resíduo sólido foi determinado por meio de
 15 filtrações, ao invés de centrifugação, no presente experimento.

Amostra	Resíduo Sólido (g)	Volume de NaOH (mL)
5%	0,358	20
3%	0,307	33,3
2%	0,263	50
1%	0,167	100
0,5%	0,14	200

A Avicel não-tratada é decomposta proporcionando um resíduo sólido de 0,556.

- 20 Esse experimento mostra que os efeitos da dissolução e precipitação da celulose com relação à decomposição são intensificados por altos volumes de solução alcalina, isto é, baixas concentrações de celulose.

Exemplo 14 – Precipitação com Variação de Temperatura ou pH.

- 25 - Tipo de Celulose: Avicel (celulose microcristalina) previamente tratada com NaOH, o pretratamento sendo feito mediante dissolução de 1g de Avicel em 50 mL de NaOH a 10%, à temperatura de 4°C.

- Condições de Tratamento: tentativas de precipitar a solução foram realizadas de acordo com diferentes estratégias; neutralização da solução com ácido sulfúrico para proporcionar um pH de aproximadamente 7, 9 e 11 (pH foi determinado), à temperatura de 4°C, ou através de aumento da temperatura, que é feito colocando a solução dentro de um banho de água à temperatura de 100°C, durante 1 hora e meia.

A avaliação foi feita através da medição do rendimento da precipitação e foi usado um método de filtração. O pH antes da precipitação foi de 14-14,6.

Método de Precipitação	Peso da Precipitação (g)	Rendimento
Neutralizar para pH 7,04	1,008	100,0%
Neutralizar para pH 9,04	0,990	99,0%
Neutralizar para pH 11,30	1,009	100,0%
Aumentar a temperatura para >90°C	0,355	35,5% - o precipitado se tornou amarelo

Nos Exemplos anteriores, a precipitação foi realizada em função de uma combinação de aumento de temperatura e diminuição de pH para aproximadamente neutro. Aqui, os efeitos de abaixamento do pH e abaixamento e elevação da temperatura foram pesquisados separadamente. Os resultados mostram claramente que a maior parte do efeito é obtida mediante o abaixamento do pH. Isso implica na possibilidade de processar o processo a uma temperatura constante, o que é vantajoso, uma vez que a amostra não tem de se submeter à mudanças de temperatura consumidoras de energia. O abaixamento do pH pode ser também muito menor do que o que foi usado anteriormente; uma diminuição para um pH em torno de 11 parece ser suficiente, o que é benéfico do ponto de vista econômico. O uso do mesmo pH e somente aumento de temperatura também é uma opção, mas, parece ser menos preferida para a maioria das aplicações. O rendimento da precipitação com um aumento de temperatura para próximo de 100°C foi de apenas 35%, e a formação da cor amarela indica que a celulose se submeteu a mudanças de estrutura. Algo que provavelmente tem a ver com temperatura bastante elevada e alcalinidade.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para hidrólise de celulose, **caracterizado** pelo fato de compreender as etapas sequenciais de:

5 (a) misturar celulose com uma viscosidade abaixo de 900 mL/g com uma solução aquosa de NaOH para se obter um líquido, em que as partículas compreendendo celulose no dito líquido apresentam um diâmetro de no máximo 200 nm, em que a temperatura da solução aquosa de NaOH é abaixo de
10 20°C, e em que o pH da solução aquosa de NaOH é acima de 12;

(b) submeter o líquido a pelo menos uma das seguintes etapas:

(i) diminuir o pH do líquido em pelo menos uma unidade
15 de pH;

(ii) aumentar a temperatura em pelo menos 20°C; e

(c) hidrolisar a celulose.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a viscosidade da celulose é
20 abaixo de 700 mL/g.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de compreender ainda uma etapa antes da etapa (a), em que a viscosidade da celulose é diminuída para um valor abaixo de 900 mL/g,
25 preferivelmente, abaixo de 700 mL/g.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pelo fato de que a viscosidade é diminuída mediante tratamento com ácido.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pelo fato de que a viscosidade é diminuída mediante tratamento com pelo menos um meio selecionado do grupo que consiste em reagente de Fenton e uma solução
5 alcalina.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que o líquido é filtrado entre a etapa (a) e a etapa (b).

7. Processo, de acordo com qualquer uma das
10 reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pelo fato de que o líquido é centrifugado entre a etapa (a) e a etapa (b).

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado** pelo fato de que o pH é reduzido na etapa (b) mediante a adição de um ácido.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato de que o ácido é ácido sulfúrico.
15

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado** pelo fato de que o pH é reduzido na etapa (b) mediante a adição de pelo menos uma
20 entidade química selecionada de CO₂ e H₂CO₃.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, **caracterizado** pelo fato de que a temperatura é abaixo de 15°C na etapa (a).

12. Processo, de acordo com qualquer uma das
25 reivindicações 1 a 11, **caracterizado** pelo fato de que a celulose que não foi dissolvida e/ou suspensa na etapa (a) com um tamanho de partícula abaixo de 200 nm é reciclada para a etapa (a).

13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, **caracterizado** pelo fato de que a etapa (c) compreende a hidrólise enzimática da celulose.

14. Processo, de acordo com qualquer uma das
5 reivindicações 1 a 13, **caracterizado** pelo fato de que a etapa (c) compreende a hidrólise ácida da celulose.