



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
ENGENHARIA QUÍMICA**



NÍVEA MARITSA DE MORAIS SANTOS

**AMPLIANDO O CONCEITO DO FATOR DE SEVERIDADE PARA A HIDRÓLISE
ÁCIDA DE MICROALGAS INCLUINDO OS TEMPOS TRANSIENTES DE
PROCESSO**

Maceió
2020

NÍVEA MARITSA DE MORAIS SANTOS

**AMPLIANDO O CONCEITO DO FATOR DE SEVERIDADE PARA A HIDRÓLISE
ÁCIDA DE MICROALGAS INCLUINDO OS TEMPOS TRANSIENTES DE
PROCESSO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo de Farias Silva.

Coorientadora: Profa. Dra. Albanise Enide da Silva.

Maceió
2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS -
UFAL
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE
TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA



NÍVEA MARITSA DE MORAIS SANTOS

***AMPLIANDO O CONCEITO DO FATOR DE SEVERIDADE PARA A
HIDRÓLISE ÁCIDA DE MICROALGAS INCLUINDO OS TEMPOS
TRANSIENTES DE PROCESSO***

BANCA EXAMINADORA

Carlos Eduardo de Farias Silva

Prof. Dr. Carlos Eduardo de Farias Silva - Orientador

Albanise Enide da Silva

Profa. Dra. Albanise Enide Silva – Co-orientadora

Renata Almeida

Profa. Dra. Renata Maria Rosas Garcia Almeida

Altair de Marques da Silva

Prof. Dr. Altair de Marques da Silva

“Talvez eu não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito.

Não sou o que deveria ser, mas graças a Deus, não sou o que era antes.”

Marthin Luther King

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho a DEUS, aos meus pais
João e Renalva e a minha avó D. Nair (em
memória) por todo incentivo e amor.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que sempre me deu forças, discernimento e coragem para enfrentar os desafios e provações ao longo desta minha trajetória.

Aos meus pais, João e Renalva por todo incentivo, apoio e conselhos que foram de fundamental importância principalmente nos momentos mais difíceis do curso para que esta caminhada fosse mais leve.

Agradeço também à minha avó (e que foi minha segunda mãe), D. Nair, que mesmo ausente fisicamente sempre senti sua presença ao meu lado, guiando e protegendo meus passos.

Aos meus tios (as) maternos por terem acreditado em mim e no meu sonho durante esta etapa.

Ao meu namorado, Thalysson, por ter me incentivado nos momentos de insegurança com muito amor e afeição.

Ao meu orientador, professor Carlos Eduardo principalmente pela oportunidade me dada a continuar e concluir os desafios propostos. A minha coorientadora professora Albanise Enide pela supervisão e pelos ensinamentos. Muito obrigada pela confiança e por toda ajuda.

Aos amigos que fiz durante essa jornada: Giselly, Anny, Hellen e Victória, a ajuda e o carinho de vocês foram fundamentais.

E, aos meus amigos Alline, Aralyne e Arnaldo que fizeram parte dessa jornada fora da universidade dividindo comigo as angústias e alegrias de se fazer engenharia, um grande obrigado.

RESUMO

Uma das maiores preocupações governamentais do Brasil e do mundo é encontrar soluções que reduzam a dependência energética dos combustíveis fósseis, através de formas de produção de energia menos impactantes para o meio ambiente. Para atender a crescente demanda de etanol, sem competir com áreas cultiváveis voltadas para produção de alimentos, fontes de materiais lignocelulósicos e algais podem ser utilizadas com o intuito de se aproveitar a fração polissacarídea para obtenção de açúcar fermentável para produção de bioetanol. Neste trabalho, o pré-tratamento ácido da biomassa de microalgas foi investigado, com a biomassa solubilizada sendo analisada através da abordagem do fator de severidade (fator de severidade combinado ácido (CSF)). Um modelo cinético adequado foi desenvolvido e aplicado, e pode-se mostrar que a teoria do fator de severidade pode ser revisado e ampliado. Uma discussão e comparações foram apresentadas em relação aos modelos da literatura, que estão principalmente relacionados á biomassa lignocelulósica. Duas regiões do processo de tratamento ácido de microalgas foram avaliadas: regiões de baixa e alta reatividade. Ordens de reações para biomassa e ácido foram calculados a partir de uma cinética de ordem n . Ampliou-se o conceito cinético de fator de severidade na previsão da eficácia da hidrólise ácida utilizando biomassa de microalgas considerando os tempos transientes de processo (aquecimento e resfriamento) sendo proposta uma faixa de \ln CSF que pode ter menor dispersão mesmo considerando diferentes temperaturas (110-130°C), tempos de residência (0-60 min) e concentrações de ácido (0-5% v/v).

Palavras-Chave: microalgas; hidrólise ácida; energia de ativação; bioetanol.

ABSTRACT

An important preoccupation in Brazil and Worldwide, is concerned to find solutions that reduce energy dependence on fossil fuels, searching to processes that cause less impact in the environment. To meet the growing demand for ethanol, without competing with arable lands for food production, lignocellulosic materials and algae can be used to use the polysaccharide fraction to obtain fermentable sugar for bioethanol production. This study investigated the acid pretreatment of microalgae biomass with the solubilized biomass analyzed through the severity factor approach - Acidic Combined Severity Factor (CSF). A suitable kinetic model was developed and applied, showing that the theory severity factor can be revised and expanded. Comparisons and discussions were made regarding models in the literature, which are mainly related to lignocellulosic biomass. Two regions of the microalgae acid treatment process were analyzed: regions of low and high reactivity. Reaction orders for biomass and acid were calculated from kinetics of order n . The kinetic concept of severity factor in the prediction of the effectiveness of acid hydrolysis was expanded using microalgae biomass considering the inclusion of the transient process times (heating/cooling), proposing a range of \ln CSF that may have less dispersion even considering different temperatures (110-130 °C), residence times (0-60 min) and acid concentrations (0-5% v/v).

Keywords: Microalgae; Acidic hydrolysis; Activation energy; Bioethanol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Correlação teórica entre solubilização de biomassa, hidrólise de açúcares e fator de severidade.....	17
Figura 2 -	Curva de aquecimento do processo.....	21
Figura 3 -	Dependência do tempo transitório com a temperatura de que se deseja alcançar na hidrólise.....	23
Figura 4 -	Curvas de aquecimento e resfriamento da autoclave.....	25
Figura 5 -	Fator de severidade (R_0) em função de rendimento mássico.....	27
Figura 6 -	Fator de severidade ($CSF - R_0'$) em função de rendimento mássico.....	29
Figura 7 -	Fator de severidade ($CSF - R_0''$) em função de rendimento mássico....	31
Figura 8 -	Função $k(t)$ para aquecimento e resfriamento a 110 °C.....	33
Figura 9 -	Função $k(t)$ para aquecimento e resfriamento a 120 °C.....	34
Figura 10 -	Função $k(t)$ para aquecimento e resfriamento a 130 °C.....	35
Figura 11 -	Isotermas do rendimento mássico e o fator de severidade considerando todas as contribuições. A – constante associada à temperatura de referência, CSF – Fator de severidade, H e C são as contribuições do aquecimento e resfriamento, respectivamente.....	38
Figura 12 -	$\Delta \ln(H.C)$ para as temperaturas de 120 °C (A) e 130 °C (B) em relação a temperatura de 110 °C.....	40
Figura 13 -	Diminuição da dispersão do CSF (cálculo tradicional representado em A e C considerando apenas o tempo de residência a temperatura constante no reator, para rendimento mássico e solubilização de açúcares, respectivamente) e com as contribuições do aquecimento e resfriamento (representado em B e D, após aplicação do fator de correção).....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Constantes utilizadas na análise de fatores de severidade.....	24
Tabela 2 -	Verificação das contribuições numéricas na expressão cinética de solubilização da biomassa.....	36

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	Geral	14
2.2	Específicos	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	Bioetanol de Microalgas.....	15
3.2	Fator de Severidade.....	16
4	ABORDAGEM MATEMÁTICA.....	21
4.1	Cinética da Solubilização da Biomassa e o Fator de Severidade (FS).....	21
4.2	Considerando as parcelas de k para o aquecimento e resfriamento	22
5	METODOLOGIA	24
5.1	Delineamento experimental de hidrólise ácida da biomassa microalgal.....	24
5.2	Cálculo das contribuições dos tempos de aquecimento e resfriamento para o fator de severidade	24
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
6.1	Calculando o fator de severidade sem considerar a concentração do ácido.....	26
6.2	Calculando o fator de severidade com a concentração do ácido representado pelo pH.....	28
6.3	Calculando o fator de severidade com a concentração de ácido com ordem m (CSF)	30
6.4	Abordagem completa da análise incluindo a contribuição do tempo de aquecimento e resfriamento	32
6.4.1	Encontrando uma relação entre k e tempo transitório (aquecimento + resfriamento) a partir da equação de Arrhenius	32
6.4.2	Correlação entre rendimento mássico e o fator de severidade.....	37
6.4.3	Propondo uma correção para o CSF de modo a diminuir a dispersão dos dados quando se une todos os dados das diferentes temperaturas testadas	39
7	CONCLUSÃO	42
	REFERENCIAS	43

1 INTRODUÇÃO

O fracionamento da biomassa lignocelulósica é uma questão importante para uma biorrefinaria, pois sua eficiência depende da possibilidade de recuperar todos os componentes da biomassa, geralmente representados por celulose, hemicelulose e lignina (NEGAHDAR; DELIDOVICH; PALKOVITS, 2016). Nesse campo, micro e macroalgas ganharam espaço na última década, principalmente devido às limitações expressas pelas biomassas à base de sacarídeos como o amido e biomassa lignocelulósica com alta recalcitrância e custo para recuperar todos os açúcares, principalmente pensando-se em utilizar esses açúcares para produção de etanol (SILVA; BERTUCCO, 2016).

Segundo Mosier et al. (2005) e Temiz e Akpinar (2017), vários processos são usados no pré-tratamento da biomassa, e biomassa ácida diluída está entre as mais testadas devido à sua simplicidade, alta reatividade com hemicelulose, tempo de reação reduzido e pré-tratamento em moderada temperatura, proporcionando altas taxas de recuperação de açúcares e eficiência para preparar biomassa para hidrólise enzimática. Em termos de cinética, as principais operações variáveis no pré-tratamento da hidrólise ácida são tempo de aquecimento, concentração de ácido e temperatura. No entanto, estudando essas variáveis separadamente requer um número excessivo de experimentos, ou seja, maior tempo e o uso de variáveis derivadas pode ajudar a avaliar e modelar o processo mais rapidamente. Este é o caso do fator de severidade combinado ácido (CSF).

Inicialmente, o conceito de tratamento ácido diluído de biomassa lignocelulósica foi discutido por Saeman (1945), que modificou a equação clássica de Arrhenius e incluiu a concentração de ácido como uma variável adicional do processo. Significativas contribuições para esse conceito foram feitas por Overend e Chornet (1987), Chum et al. (1990), Belkacemi et al. (1991) e Jacobsen e Wyman (2000). O parâmetro CSF é principalmente um resultado de uma combinação de tempo de aquecimento, concentração de ácido e temperatura de retenção. Como exemplos de biomassa lignocelulósica às quais essa abordagem foi aplicada são a madeira (SAEMAN, 1945), *Populus tremuloides*, *Betula popyrifera*, talos de milho, *Stipa tenacíssima* (CHUM et al., 1990; BELKACEMI et al., 1991), pá de milho (LLOYD; WYMAN, 2005), fibra de celulose (JACQUET et al., 2011), álamo e capim-comum (ESTEGHLALIAN et al., 1997), pinhal e álamo tremedor (JANGA; HAGG; MOE, 2012), palha de trigo (ZOULIKHA et al., 2015) e casca de arroz e palha (TEMIZ; AKPINAR, 2017).

Embora o uso do CSF tenha sido aplicado com sucesso, principalmente no nível industrial, simplificações são adotadas de acordo com o tipo de biomassa. Infelizmente, uma

boa correlação entre solubilização de biomassa e a hidrólise dos açúcares para qualquer combinação dos parâmetros utilizados com um número significativo de níveis de tempo, temperatura e concentração de ácido geralmente não é alcançada (ZHOU et al., 2011; BELKACEMI et al., 1991). Por esse motivo, alguns termos pseudo-cinéticos estão incluídos nas equações cinéticas para facilitar o ajuste gráfico sob intervalos de condições limitados (JANGA et al., 2012). As microalgas já haviam sido testadas anteriormente, mas não foi alcançada uma correlação satisfatória entre a extensão da sacarificação e o fator de severidade, ou seja, apenas a tendência poderia ser reproduzida, indicando que algumas considerações cinéticas foram provavelmente mal interpretadas (NGUYEN et al., 2009; ZHOU et al., 2011).

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Ampliar o conceito cinético de fator de severidade na previsão da eficácia da hidrólise ácida utilizando biomassa de microalgas.

2.2 Específicos

- Verificar uma relação entre a constante de reação k e o tempo de reação durante o aquecimento e resfriamento a partir da Equação de Arrhenius para hidrólise ácida;
- Analisar o efeito dos tempos de aquecimento e resfriamento (tempo transitório) no cálculo do fator de severidade;
- Verificar as diferenças gráficas quando esse tempo transitório é considerado na simulação do perfil de solubilização da biomassa de microalga submetida à hidrólise ácida.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Bioetanol de Microalgas

A partir de diferentes tipos de biomassa o etanol pode ser produzido, seja por matéria-prima rica em açúcar ou amido (OGBONNA; MASHIMA; TANAKA, 2001). As microalgas são pequenos organismos com mecanismo fotossintético semelhante ao das plantas superiores, a ausência de estrutura como folhas e caule, e o fator de se encontrar submersas em água facilita o acesso a nutrientes e ao dióxido de carbono, conferindo uma maior eficiência na conversão da energia solar em biomassa (SCHENK et al., 2008).

A produção de biocombustíveis a partir de microalgas tem por sua vez um menor impacto ambiental além de não competir por espaço com as culturas alimentares segundo Chisti (2007). Algumas características que lhe permitem tornar-se a matéria-prima preferencial para produção de biocombustíveis, em relação a outras culturas, destacando-se por: maior capacidade de remoção de dióxido de carbono; produção não sazonal, podendo haver várias colheitas ao longo de todo o ano; maior eficiência fotossintética do que as plantas terrestres (3-8% nas microalgas vs 0,5 % nas plantas superiores), o que se repercute em maiores produtividades por área de terreno; manuseamento mais fácil, por serem cultivadas em meio líquido; versatilidade em relação à utilização de água, podendo crescer em água doce e salgada, mas também em efluentes e águas residuais, o que permite reduzir custos no fornecimento de nutrientes e/ou despoluir cursos de água e também possibilidade de estimulação para acumulação de óleos e/ou glicídios (MIRANDA, 2011).

Além disso, em espécies de microalgas capazes de produzirem açúcares, a sua acumulação pode ser estimulada pela indução de estados de *stress* metabólico. O estado de *stress* geralmente resulta da carência de nutrientes essenciais como nitrato, fosfato e/ou sulfato, mas também pode ser devido à adição de compostos tóxicos. Douskova et al (2009) conseguiram induzir uma acumulação de amido de 83, 50 e 33 % na microalga *Chlorella vulgaris*, pela privação de fosfato, nitrato e sulfato, respectivamente. Também estudaram o efeito da inibição da proteossíntese, que se repercutiu na duplicação da quantidade de amido na biomassa.

Matsumoto et al., (2003), procederam à seleção de várias espécies de microalgas marinhas ricas em açúcares tendo identificado um total de 76 espécies de microalgas como contendo teores em açúcares entre 40 e 53 % m.m⁻¹. O que torna este tipo de biomassa muito apelativo para servir como matéria-prima para a produção de bioetanol.

3.2 Fator de Severidade

O fator de severidade (FS ou R_0) pode ser conceituado como uma variável que representa a combinação de tempo e temperatura (para um determinado catalisador), estando relacionada à extensão da reação a partir de um modelo cinético inicial (por exemplo, a equação de Arrhenius). A inclusão da concentração de catalisador no modelo para processo ácido é fundamental, sendo denominado, neste caso, fator de severidade combinado ácido (CSF ou R_0').

Geralmente, as definições de fatores de severidade propostas na literatura são:

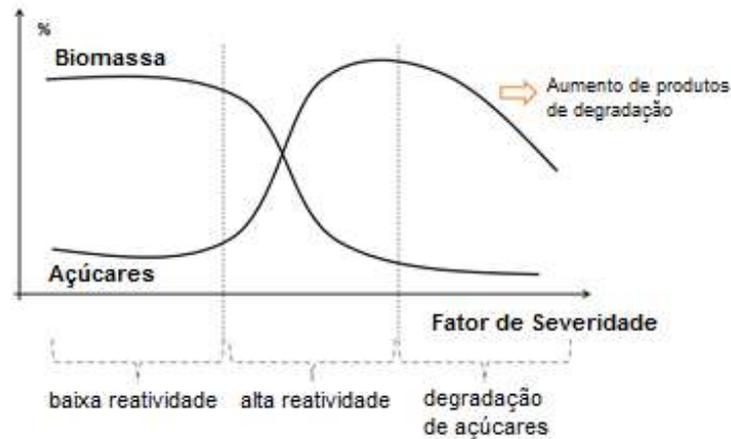
$$R_0 = e^{\frac{E_a(T-T_r)}{R T_r^2}} t = e^{\frac{(T-T_r)}{\omega}} t \quad (\text{para tratamento hidrotérmico}) \quad (1)$$

$$R_0' = e^{\frac{E_a(T-T_r)}{R T_r^2}} [H^+] t = e^{\frac{(T-T_r)}{\omega}} [H^+] t \quad (\text{para tratamento ácido}) \quad (2)$$

onde R_0 é o fator de severidade com base na contribuição de temperatura e tempo, E_a é a energia de ativação da reação, R é a constante de gás (8,314 J/(mol K)), T é a temperatura de retenção do processo, T_r é a temperatura de referência (100 ° C) e t é o tempo de espera. R_0' é o fator de severidade com a inclusão do catalisador ácido e $[H^+]$ é a concentração de ácido. ω é um parâmetro que representa uma aproximação de primeira ordem da dependência da temperatura da equação de Arrhenius, geralmente assumida como 14,75. Pode ser calculado como $\omega = T_f^2 R / E_a$ onde T_f é a temperatura média da faixa de temperatura usada nas experiências (CHUM et al., 1990).

A partir das Equações (1) e (2), pode-se encontrar uma correlação entre o valor do fator de severidade e a extensão da reação (tanto para a solubilização da biomassa quanto para a extração de açúcares), como demonstrado na Figura 1. Os processos de degradação não foram abordados neste trabalho, mas eles podem ser combinados com uma abordagem de fator de severidade para obter outros produtos como 5-HMF, furfural e ácido fórmico, acético e fumárico (CHEN et al., 2007).

Figura 1: Correlação teórica entre solubilização de biomassa, hidrólise de açúcares e fator de severidade.



Fonte: adaptado (SILVA; BERTUCCO, 2018).

O fator de severidade, ou seja, seu valor logarítmico é um parâmetro útil para analisar a extensão da reação durante a hidrólise ácida e pode simplificar a previsão da produção de açúcar (JANGA et al., 2012). O $\log R_0$ é usado no tratamento hidrotérmico sem ácido, enquanto no tratamento ácido Equação 2, pode ser derivado:

$$\log(R'_0) = \log(R_0) + \log[H^+] \text{ (tratamento ácido)} \quad (3)$$

Portanto, para tratamento ácido, o mesmo valor de R'_0 pode ser obtido com qualquer combinação de tempo, temperatura e concentração de ácido. No entanto, os dados disponíveis em artigos publicados não fornecem uma curva uniforme, provavelmente devido ao fato de que algumas considerações cinéticas não foram levadas em consideração ou possivelmente estejam erradas.

É importante mencionar que o fator de severidade pode ser utilizado para qualquer processo termoquímico, como pré-tratamento hidrotérmico (JACQUET et al., 2011; RUBIO et al., 1998), organosolv (CHUM; JOHNSON;BLACK, 1990), alcalino (MONTANÉ et al., 1994; PEDERSEN; VIKSO-NIELSE; MEYER, 2010), impregnação química - SO_2 (BURA et al., 2003) e extração subcrítica de água quente (KIM et al., 2014), isto é, não apenas para tratamento ácido. No entanto, os valores do fator de severidade são diferentes à medida que a taxa de reação muda de um processo para outro (PEDERSEN; MEYER, 2010).

Por exemplo, tratamento hidrotérmico e explosão ácida são geralmente realizados em altas temperaturas (170–220 °C), enquanto tratamento alcalino e ácido são realizados a temperaturas entre 110 e 150 °C devido ao efeito adicional do catalisador. Além disso, a estrutura ou tipo de biomassa também pode influenciar no processo. Uma comparação entre os fatores de severidade na solubilização de diferentes biomassas só é possível se o modelo

cinético associado é definido adequadamente, o que não é feito frequentemente na literatura. De fato, as principais simplificações que podem ser encontrados são os seguintes:

a) Reação de primeira ordem

Em seus trabalhos, Nguyen et al. (2009), Zhou et al. (2011), Chum et al. (1990) e Belkacemi et al. (1991) consideram modelos de reação de primeira ordem para solubilização de biomassa e concentração de ácido, mas essa suposição não é válida para todos os tipos de biomassa. Pelo menos para concentrações de catalisador, os valores de ordem de reação de 1,34 (ácido sulfúrico) (SAEMAN, 1945), 0,849 (ácido sulfúrico) e 3,90 (hidróxido de sódio) (SILVERSTEI et al., 2007) foram verificados. Usando uma ordem de reação diferente de 1 pode alterar significativamente o cálculo do fator de severidade que deve ser executado corretamente. Caso contrário, uma comparação entre diferentes biomassas não pode ser feita.

b) Supondo que $[H^+]$ seja obtido por uma medição de pH

O papel e a aplicabilidade do valor de pH nas equações cinéticas ainda não são claros, especialmente no caso de uma reação heterogênea, como ocorre na solubilização de biomassa e hidrólise de polissacarídeos. Para facilitar a representação da concentração de catalisador, alguns autores utilizam a medida de pH para representar a concentração de ácido do modelo cinético, segundo Zhou et al. (2011), Zoulikha et al. (2015), Temiz e Akpınar (2017), Chum et al. (1990) e Chen et al. (2007).

Segundo Pedersen, Johassen e Meyer (2011) em alguns de seus trabalhos estudaram o efeito do pH no pré-tratamento e na hidrólise enzimática da biomassa. Embora esses dados sugiram uma influência significativa do pH no rendimento da reação, indicando que os melhores valores são baixos (1 a 3) e altos (10–13) pH em relação aos valores intermediários (4-9) (característica de tratamentos ácidos e alcalinos), não está confirmado que o pH seja a variável correta para uso, porque sabe-se que a aplicação de soluções ácidas e alcalinas em altas concentrações leva a maior eficiência do processo do que o esperado com base na Equação 2.

Por esse motivo, tem sido considerado inadequado associar numericamente o pH ao modelo cinético. De fato, algumas especulações são feitas com relação à medida de pH para calcular o fator de severidade, pois a interação entre a solução ácida e uma biomassa composta por várias frações pode alterar esse valor (JACOBSEN; WYMAN, 2000). Duas questões surgem principalmente: “qual é o intervalo válido para o qual o pH e a concentração de ácido em uma catálise heterogênea podem ser inter-relacionados?” e “essa correlação está

correta?". Neste trabalho, a concentração ácida da solução inicial, em vez do pH, foi usada em todas as expressões cinéticas.

c) Uso de pseudo-parâmetros

A cinética fenomenológica é amplamente utilizada na catálise heterogênea e é uma ajuda importante no projeto do reator. Baseia-se em algumas suposições simplificadoras, tais como: negligencia o papel das flutuações, assume que não há correlação com a localização dos reagentes na superfície e considera a mistura reativa uma solução ideal (TEMEL et al., 2007). Em particular, o fator de severidade é uma abordagem para descrever a cinética fenomenológica de um sistema reativo complexo (neste caso, um sistema heterogêneo para biomassa) a partir de princípios cinéticos básicos (MONAMÉ et al., 1994).

Em alguns casos, parâmetros de ajuste são propostos, como ω , β , γ , δ e λ (MONTANÉ et al., 1994). Em termos práticos, eles são úteis, pois ajudam a função de gravidade a ajustar-se aos dados experimentais de maneira eficiente, mas na maioria dos casos, eles mudam de acordo com o tipo de biomassa e faixa operacional, e não são capazes de explicar a natureza básica do processo.

Um exemplo é o parâmetro ω , que explica o efeito da temperatura e está relacionado à energia de ativação. É altamente aplicado em correlações de fatores de severidade para aproximar a dependência da equação de Arrhenius dos dados experimentais (CHUM et al., 1990). Em geral, esse parâmetro é igual a 14,75 (tratamento hidrotérmico de madeira, bagaço e resíduos de plantas - solubilização com xilose) (OVEREND; CHRONET, 1987), com quase todos os estudos subsequentes com biomassa lignocelulósica e microalgal adotando esse valor (SILVERSTEI et al., 2007), mesmo para processos de hidrólise e deslignificação em hexose (com tratamento ácido e alcalino). No entanto, alguns autores sugerem que ω pode assumir outros valores, dependendo da biomassa, processo, catalisador ou produto desejado. De fato, valores entre 14,3 - 33,4 são listados por Janga et al. (2012) (pinhal e álamo tremedor - hidrólise ácida), 39,4 por Montané et al. (1994) (deslignificação madeira - alcalina) e 10 - 12 (hidrólise de álamo tremedor - hemicelulose) por Chum et al. (1990).

A abordagem do fator de severidade deve simplificar a representação cinética e prever adequadamente os dados experimentais. Se os dados e a função não forem coerentemente correlacionados, significa que algumas considerações cinéticas provavelmente foram mal interpretadas, com o uso de parâmetros pseudo-cinéticos inibindo a visualização de erros. Por esse motivo, essa abordagem deve ser cuidadosamente analisada antes de sua aplicação e utilizada apenas se as equações cinéticas clássicas não puderem ser usadas.

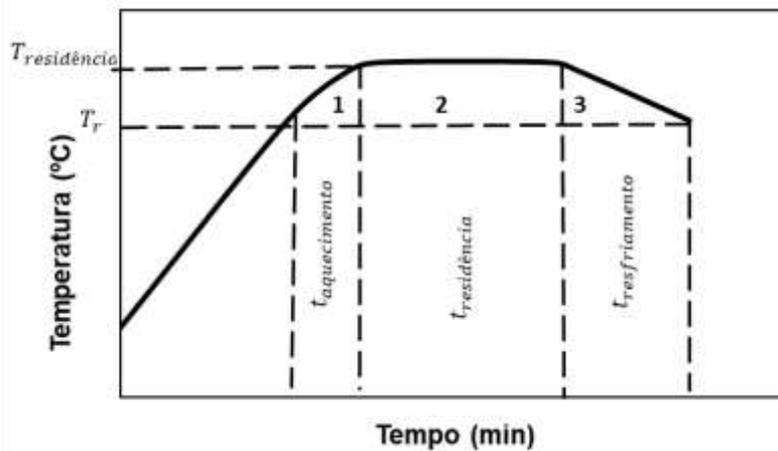
Neste trabalho, propomos uma análise detalhada sobre a aplicação do fator de severidade na solubilização de biomassa e hidrólise de açúcares, neste caso utilizando microalgas. *Chlorella vulgaris* foi submetida a vários tempos de reação, temperaturas e concentrações de ácido, os resultados são apresentados e discutidos, e uma representação diferente do fator de severidade é eventualmente proposta e verificada a partir dos dados experimentais considerando os tempos transientes de processo (aquecimento e resfriamento).

4 ABORDAGEM MATEMÁTICA

4.1 Cinética da Solubilização da Biomassa e o Fator de Severidade (FS)

A curva de aquecimento da temperatura versus o tempo visto na Figura 2 é o ponto de partida para avaliar um tratamento termoquímico. Há três faixas a serem consideradas: 1 - aquecimento, 2 - residência e 3 - resfriamento, com a temperatura de referência (T_r) ajustada para 100 °C. As taxas de aquecimento utilizadas neste trabalho são as seguintes: 1) até T_r de 6,12, 7,65 e 9,59 °C / min, 2) entre T_r e residência de 2,5, 3,3 e 3,6 °C / min e 3) entre residência e T_r , de -0,75, -0,78 e -1,12 °C / min para 110, 120 e 130 °C, respectivamente.

Figura 2: Curva de aquecimento do processo.



Fonte: Silva e Bertucco (2018)

A concentração de biomassa Pol (g/L) diminui como efeito do tempo de tratamento de acordo com a seguinte taxa:

$$\frac{dPol}{dt} = \left[\frac{dPol}{dt} \right]_{aq} + \left[\frac{dPol}{dt} \right]_{tempo\ de\ residência} + \left[\frac{dPol}{dt} \right]_{resf} \quad (4)$$

É importante considerar todos os termos da Equação 4, visto que as reações que levam à solubilização da biomassa dependem de todas as três contribuições. Assim, os resultados solubilizados de biomassa deve ser a soma de seus tempos transitórios de aquecimento, resfriamento e frações do tempo de residência (tempo no qual a temperatura é constante).

A contribuição do tempo de residência pode ser calculada como função apenas do tempo, pois a temperatura da reação e a concentração do ácido são constantes:

$$\frac{dPol}{dt} \text{ tempo de residência} = kPol^n \quad (T \text{ e } [H^+] \text{ constantes}) \quad (5)$$

de forma que:

$$k = k_0 [H^+]^m e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (\text{equação de Arrhenius modificada}) \quad (6)$$

onde k é a taxa de reação considerando a dependência da equação de Arrhenius modificada ($\text{min}^{-1} \text{g L}^{-1}$), k_0 é o constante de reação (min^{-1}), n é a ordem de reação do solubilização da biomassa, e m é a ordem de reação do ácido.

Utilizando uma expansão de dois termos da série de Taylor a partir da Equação 6 em função de temperatura (T) e usando $T_r = 100$ °C como referência temperatura, ou seja, a temperatura a partir da qual há a efetiva reatividade da biomassa e início de sua solubilização, é possível encontrar:

$$k = k_0 e^{\frac{-Ea}{RT_r}} e^{\frac{Ea}{R} \left(\frac{T-T_r}{T_r^2} \right)} [H^+]^m \quad (7)$$

e das Equações 2 e 4, pode-se obter que:

$$\frac{Pol^{1-n} - Pol_0^{1-n}}{n-1} = k_0 e^{\frac{-Ea}{RT_r}} e^{\frac{Ea}{R} \left(\frac{T-T_r}{T_r^2} \right)} [H^+]^m t_2 \quad (8)$$

onde Pol e Pol₀ são as concentrações finais e iniciais de biomassa e t_2 é o tempo de reação de espera (min).

Uma combinação desses três termos (temperatura, tempo e concentração de ácido) da parte direita da Equação 8 é conceituada como o CSF:

$$CSF = e^{\frac{Ea}{R} \left(\frac{T-T_r}{T_r^2} \right)} [H^+]^m t_2 \quad (9)$$

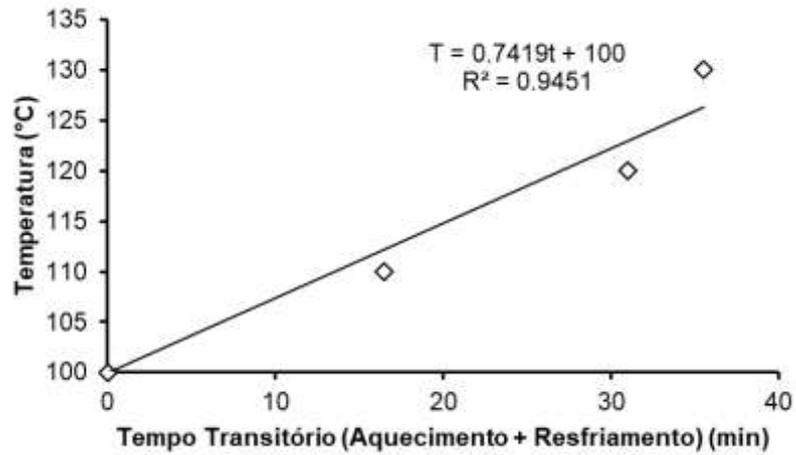
Usando a forma logarítmica da Equação 8, é possível destacar uma relação linear entre a biomassa solubilizada (diferencial) e o valor de CSF:

$$\ln \left(\frac{Pol^{1-n} - Pol_0^{1-n}}{n-1} \right) = \ln \left(k_0 e^{\frac{-Ea}{RT_r}} \right) + \ln(CSF) \quad (10)$$

4.2 Considerando as parcelas de k para o aquecimento e resfriamento

Sabendo-se que durante o aquecimento e resfriamento, tempo e temperatura não são constantes, e que a cinética de solubilização de biomassa obedeça a cinética de primeira ordem expressa pela Equação 5 e observando a Figura 3 na qual mostra uma dependência linear entre os tempos de aquecimento e resfriamento com a temperatura e que a partir da Equação 6 (Arrhenius modificada), há uma dependência de k com a temperatura podemos inferir que k pode ser expressa também em função do tempo, como $k(t)$.

Figura 3: Dependência do tempo transitório com a temperatura de que se deseja alcançar na hidrólise.



Fonte: Silva e Bertucco (2018)

Portanto a Equação 6, nessas etapas de aquecimento e resfriamento se tornaria:

$$\frac{dPol}{Pol^n} = \int -k(t)dt \quad (11)$$

Logo substituindo-se a equação $k(t)$ e integrando se poderia encontrar a contribuição da parte transitória da reação desejada.

5 METODOLOGIA

5.1 Delineamento experimental de hidrólise ácida da biomassa microalgal

Os dados utilizados foram obtidos do trabalho de Silva e Bertucco (2017). O pó de biomassa de *Chlorella vulgaris* foi produzido por Neoalgae® (Micro algas B-52501749). A hidrólise ácida foi realizada com 10% da carga de sólidos (biomassa de microalgas), em autoclave (Autoclave vapor-lineeco VWR®), utilizando temperaturas entre 100-130 ° C (P ~ 1 atm) e avaliou-se a concentração do catalisador (H₂SO₄ - 98% Sigma®) (0, 1, 3 e 5% v / v) e o tempo de reação (0-60 minutos) para encontrar as constantes cinéticas necessárias de forma a simular com eficiência o fator de severidade. O rendimento em massa, bem como os açúcares extraídos (totais) e redutores (monômeros) foram avaliados no final da reação. Cada experimento (condição de reação) foi realizado em experimentos independentes em triplicata e o rendimento em massa foi determinado por gravimetria e açúcares redutores pelo DNS, conforme expresso por Silva e Bertucco (2017).

Os parâmetros cinéticos foram estimados a partir de mais de 140 experimentos independentes. Esses valores são apresentados na Tabela 1, juntamente com seu desvio padrão. A estimativa foi baseada no método dos mínimos quadrados, considerado eficaz (MARKOVSKY; HUFFEL, 2007). Os dados experimentais e o procedimento detalhado para determinar as constantes da reação são apresentados em Silva e Bertucco (2017).

Tabela 1: Constantes utilizadas na análise de fatores de severidade.

Constante	Valor
Ea (kJ/mol)	41,19 ± 0,10
k ₀ (min ⁻¹)	0,36 ± 0,01
m	1,42 ± 0,06
n	3,63 ± 0,18

Fonte: Silva e Bertucco (2018)

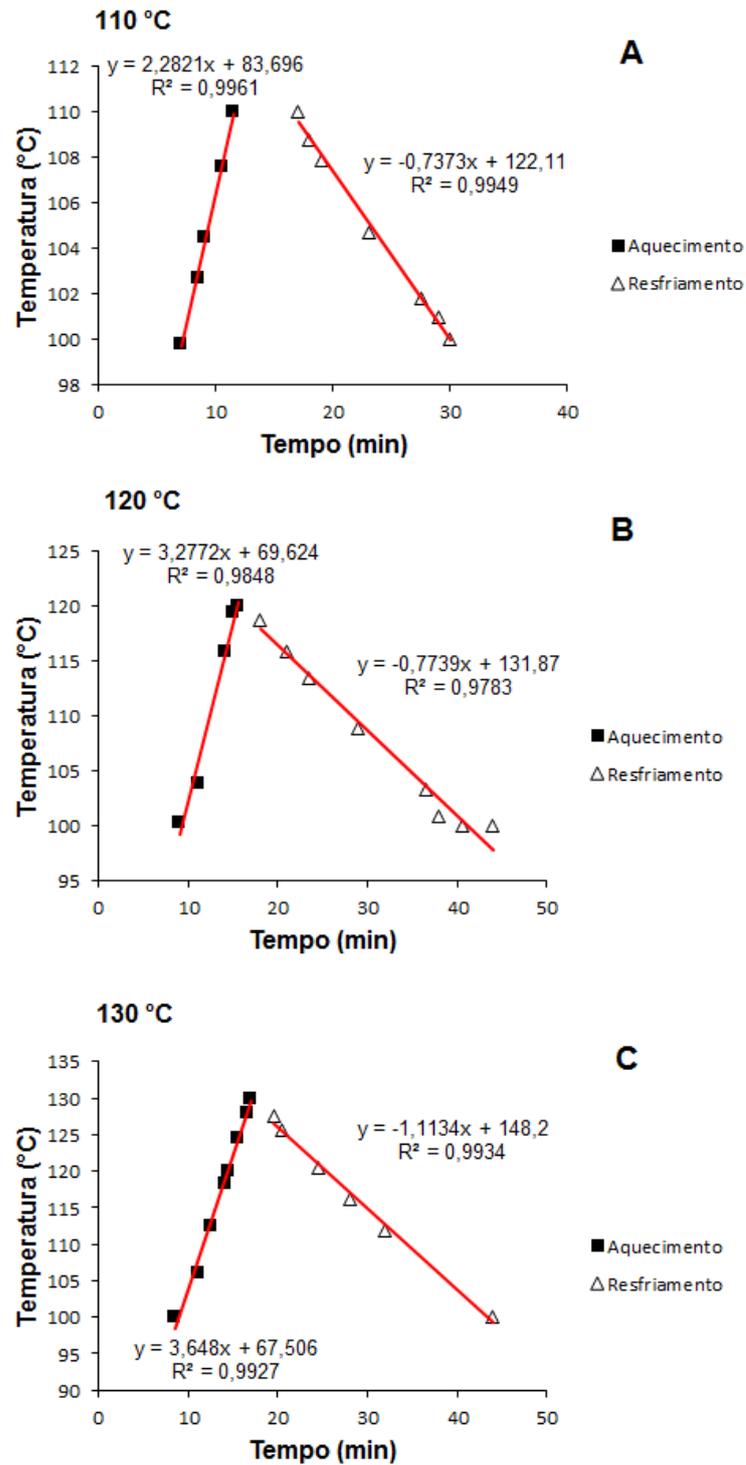
5.2 Cálculo das contribuições dos tempos de aquecimento e resfriamento para o fator de severidade

Para esse cálculo utilizou-se a curva de aquecimento e de resfriamento da autoclave tomando-se como ponto de partida e chegada a temperatura de 100 °C, como demonstrado por Silva e Bertucco (2018), como temperatura de referência.

Por tanto utilizou-se as curvas de aquecimento e resfriamento presentes na Figura 4. A partir das quais pode-se calcular k para cada ponto experimental (substituindo a temperatura

na Equação de Arrhenius modificada, Equação 6) e a partir daí verifica-se uma correlação positiva entre k e t que possa ser substituída.

Figura 4: Curvas de aquecimento e resfriamento da autoclave.



Fonte: Autor (2020)

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Calculando o fator de severidade sem considerar a concentração do ácido

Com o objetivo de facilitar a comparação de diferentes condições de pré-tratamento, Overend e Chronet (1987) combinaram aos parâmetros temperatura (T) e tempo (t) em uma única grandeza, chamada fator de severidade (definido como R_o), considerando que a cinética da reação seja de primeira ordem.

Segundo Overend e Chronet (1987), Chum et al. (1990) e Bura et al. (2003), o parâmetro ω depende do valor de E_a , e isso muda com o tipo de biomassa, diferentes valores de ω são obtidos apesar da maioria dos artigos adotar 14,75 em todos os casos, mesmo quando diferentes tratamentos são usados, como hidrotérmico, explosão a vapor e organosolv.

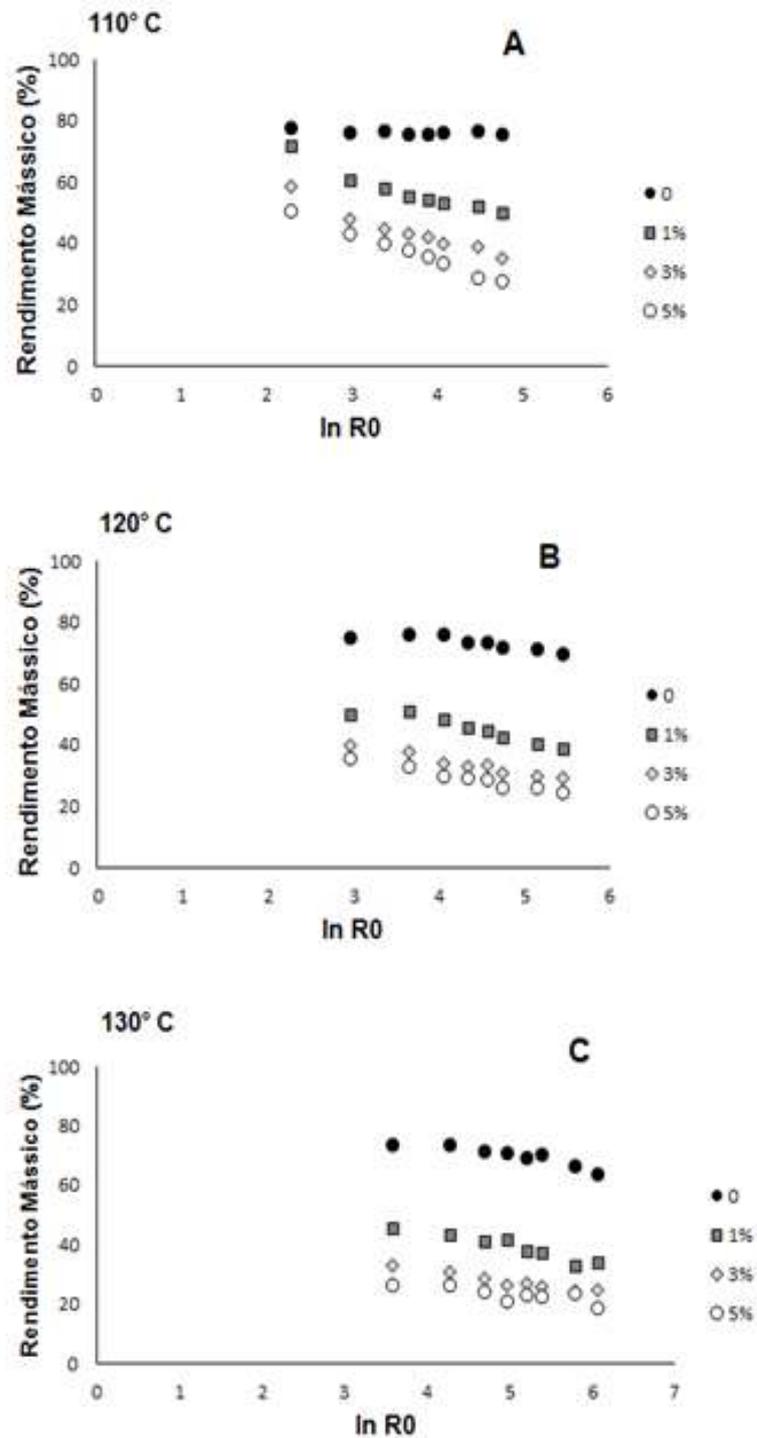
Desta forma ω foi recalculado assumindo o valor de 15,1, visto que $\omega = RTr^2/E_a$ sendo este valor utilizado em todas as equações. Esse valor se resultou diferente, devido a energia de ativação de o processo ter sido $E_a = 41,19 \pm 0,10$ kJ/mol, um valor menor do que para celulose/biomassa lignocelulósica sob hidrólise ácida, onde segundo Negahdar, Delidovich e Palkovits (2016), a E_a varia entre 100 e 190 kJ/mol. Considerando reações de primeira ordem para solubilização da biomassa assim como para concentração de ácido Nguyen et al. (2009) encontrou uma E_a em torno de 245 kJ/mol para a hidrólise ácida da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*, o que não tem sentido com o valor encontrado nesse trabalho.

A Figura 5 apresenta o fator de severidade em função de rendimento mássico, percebe-se então por essa figura que avaliar a combinação do efeito do tempo e temperatura fornece uma tendência, no entanto ela é apenas validada quando a concentração do ácido é mantida constante, e por essa razão a inclusão de uma variável que represente essa concentração de ácido é importante.

A biomassa microalgas tem maior susceptibilidade à hidrólise ácida, e o processo atualmente proposto parece promissor para aplicações destinadas a obter fermentáveis açúcares da biomassa de microalgas em uma única etapa, ou seja, usando menos energia. No caso da biomassa lignocelulósica, o tratamento ácido é usado como pré-tratamento para remover a fração de hemicelulose e ajudam a acessibilidade da enzima à fração de celulose (desconstrução de lignocelulósica) (NEGAHDAR; DELIDOVICH; PALKOVITS, 2016). Em adição, para microalgas, o ácido utilizado consegue hidrolisar todos os polissacarídeos envolvidos na biomassa como a celulose e o amido, além de glicogênio, no caso das cianobactérias (SILVA; BERTUCCO, 2017; SILVA; BERTUCCO, 2018), mas o custo

adicional devido à necessidade de enzimas específicas é um dos principais gargalos do etanol celulósico e algal.

Figura 5: Fator de severidade (R_0) em função de rendimento mássico.



Fonte: Autor (2020).

6.2 Calculando o fator de severidade com a concentração do ácido representado pelo pH

Segundo Chum; Johnson; Black (1990) a importância de acidez do meio, sobre a severidade de pré-tratamento, e adicionaram a variável pH a Equação (12) e denominaram a Equação (13) de severidade combinada (CSF – fator de severidade combinado), conforme mostrado abaixo:

$$\log(Ro) = \log \left[t * \exp \left(\frac{(T-100)}{14,75} \right) \right] \quad (12)$$

$$CSF = \log(Ro) - pH \quad (13)$$

A inserção do termo pH a fórmula da severidade possui um papel importante uma vez que permite a comparação de diferentes pré-tratamentos com uma maior representatividade. Por exemplo, utilizando mesmos parâmetros de temperatura e tempo de processo, porém utilizando ácido diluído, com pH aproximadamente 2, e outro apenas água, com pH em torno de 6, sabe-se que o resultado final entre ambos será diferente, isso porque devido à presença de ácido, primeiro caso, há uma aceleração da clivagem de açúcares e também a formação de produtos de desidratação uma vez que a presença de ácido catalisa estas reações. Considerando-se apenas a Equação 12, ambos os pré-tratamentos apresentariam a mesma severidade, porém subtraindo o valor de pH observa-se que o pré-tratamento ácido é mais severo que o hidrotérmico, nas mesmas condições de tempo e temperatura.

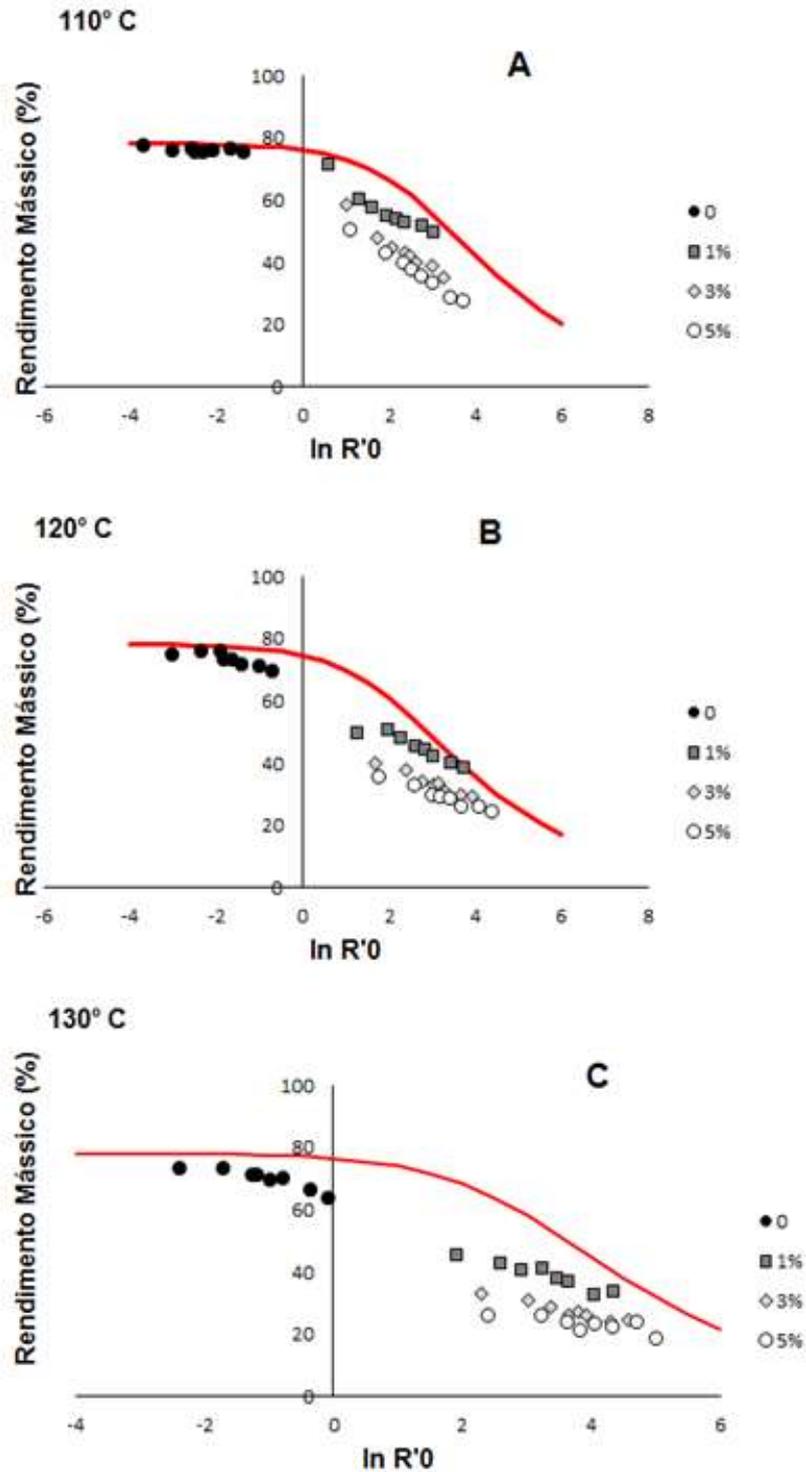
Tipicamente, um pré-tratamento conduzido em baixa severidade pode levar à um fracionamento incompleto da biomassa vegetal, enquanto um de alta severidade pode resultar em uma desconstrução mais completa da biomassa, com melhor solubilidade da hemicelulose e maior fragmentação da lignina. Entretanto, em alta severidade pode haver formação de compostos indesejáveis (HMF, furfural, etc.) em maior concentração, que serão prejudiciais nas etapas subsequentes de hidrólise e fermentação, levando a baixos rendimentos (SENDELIUS, 2005).

A Figura 6 apresenta o fator de severidade em função de rendimento mássico com a inclusão do pH, como se percebe na Figura 6 houve uma melhor representação da severidade do processo quando o pH foi incluído na avaliação do processo, no entanto desvios significativos em relação a simulação considerando a cinética estritamente, principalmente nas maiores concentrações de ácido, 3 e 5% (v/v).

Embora o pH é frequentemente considerado como uma variável na expressão do fator de severidade e sugeriram importante influência de sua utilização, sua dependência no processo não foi demonstrada diretamente (PEDERSEN; MEYER, 2010; PEDERSEN; VIKSO-NIELSE; MEYER, 2010; PEDERSEN; JOHASSEN; MEYER, 2011), reforçando que é uma

consequência da presença de produtos químicos, e que é mais adequado incluir os valores de concentração do ácido no modelo cinético.

Figura 6: Fator de severidade (CSF – R_0') em função de rendimento mássico.



Fonte: Autor (2020).

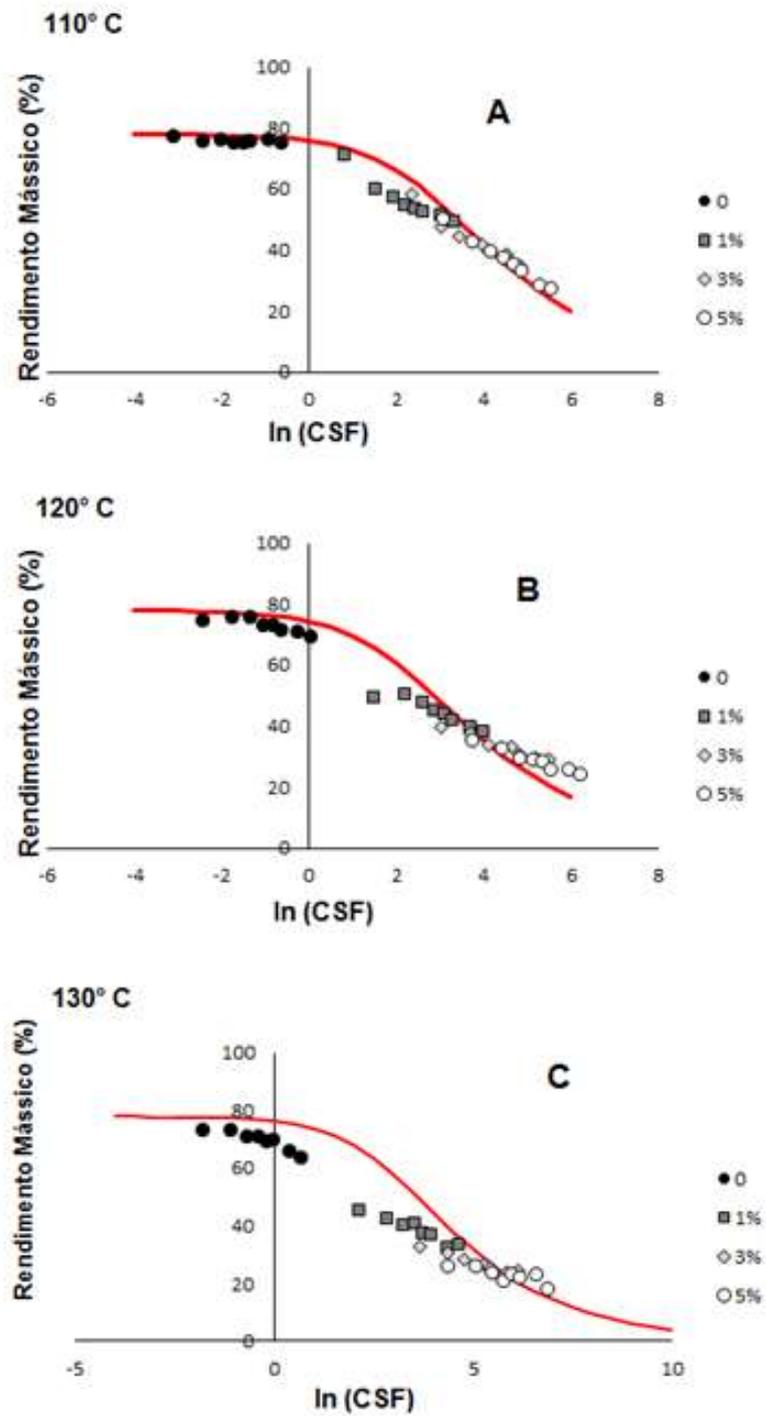
6.3 Calculando o fator de severidade com a concentração de ácido com ordem m (CSF)

O primeiro autor a considerar que a concentração de ácido provavelmente haveria uma ordem de reação, e incluí-la na equação de Arrhenius foi Saeman (1945), quando realizou hidrólise de madeira utilizando ácido sulfúrico.

A partir disso, alguns autores como Nguyen et al. (2009), Zhou et al. (2011), Chum et al. (1990) e Belkacemi et al. (1991), também se preocuparam com essa consideração. No entanto, sabe-se que essa representação é melhor realizada quando a biomassa e a concentração do ácido não são considerados de primeira ordem (SILVA; BERTUCCO, 2018). Pela Figura 7, percebe-se que a inclusão da ordem de reação no cálculo do fator de severidade aproximou bastante os valores do rendimento mássico experimental dos simulados, se consistindo em um detalhe primordial quando o tratamento ácido é realizado a diversas temperaturas. No entanto, isso pode ser melhor avaliado ao se considerar temperatura constante, pois ao se juntar todos os resultados de todas as temperaturas em um mesmo gráfico uma dispersão considerável pode ser observada (ver a **seção 6.4.3**).

Em relação à ordem de reação m para a concentração do ácido, encontrou-se valores de 1,34 (ácido sulfúrico) (SAEMAN, 1945), 0,849 (ácido sulfúrico) (SILVERSTEI et al., 2007) e 1,41 (SILVA; BERTUCCO, 2017). Usando uma ordem de reação diferente de 1 pode alterar significativamente o cálculo do fator de severidade que deve ser executado corretamente. Caso contrário, uma comparação entre diferentes biomassas não pode ser feita.

Figura 7: Fator de severidade (CSF – R_0) em função de rendimento mássico.



Fonte: Autor (2020).

6.4 Abordagem completa da análise incluindo a contribuição do tempo de aquecimento e resfriamento

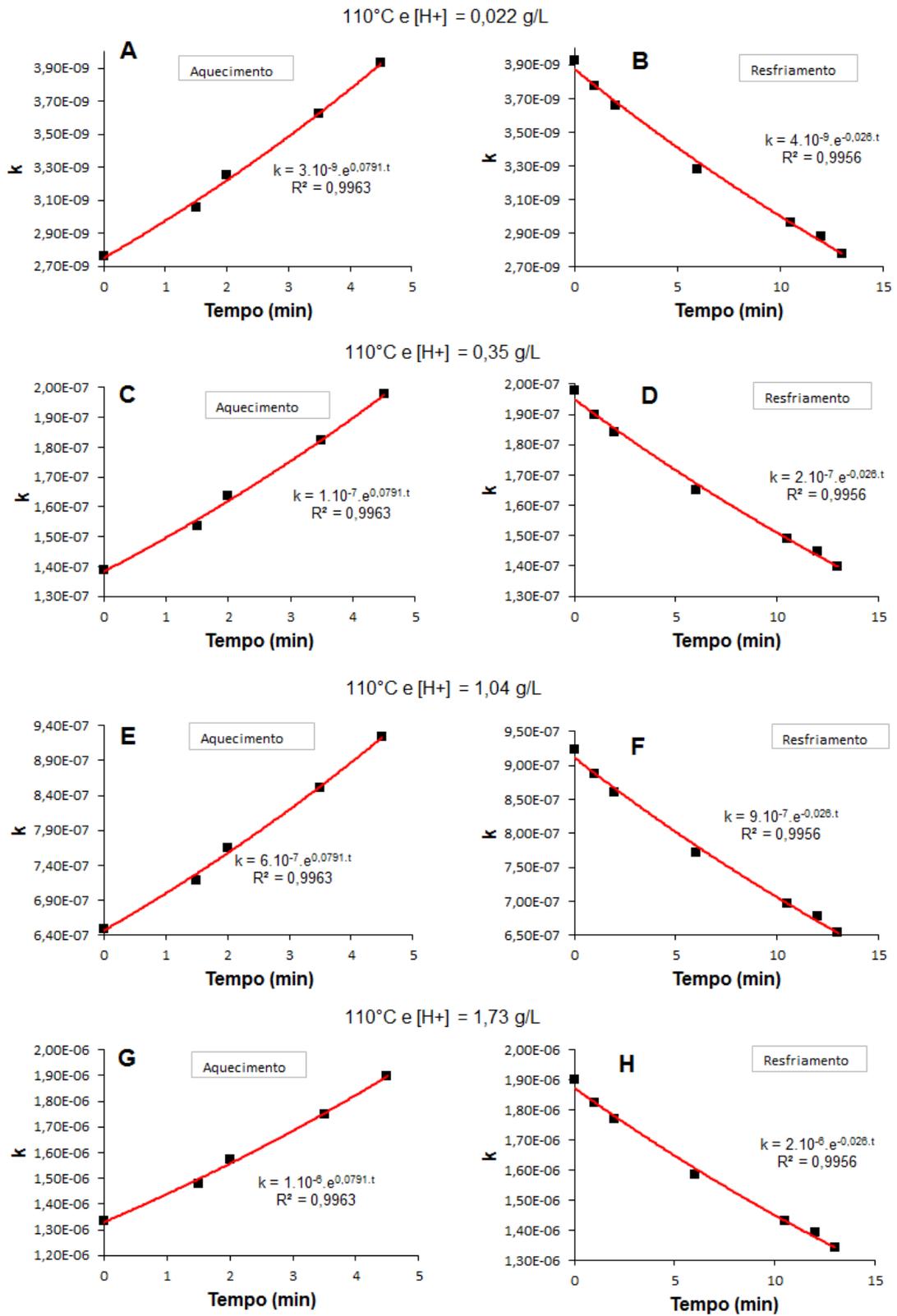
6.4.1 Encontrando uma relação entre k e tempo transitório (aquecimento + resfriamento) a partir da equação de Arrhenius

De um modo geral, há a necessidade de se considerar as contribuições do aquecimento e resfriamento na reatividade da biomassa, uma vez que se utilizaram diferentes temperaturas (110,120 e 130 °C) com tempos transitórios (aquecimento + resfriamento) bem distintos como demonstrados pela Figura 3, mas correlacionados. Uma tentativa de demonstrar isso foi proposta por Viegas (2003) e influência demonstrada por Silva e Bertucco (2018), mas sem elucidação numérica.

Como mencionado desde o início do trabalho, as contribuições (resumidamente $k(t)$) para a solubilização da biomassa obedecem à curva de aquecimento, e tem-se, portanto, a região do aquecimento, a região em que a temperatura é constante e a região de resfriamento, com seus tempos característicos. A dependência da constante cinética k com a temperatura pode ser avaliada pela equação de Arrhenius, no entanto, para a dependência dela com o tempo não há expressão definida quando a temperatura é variável, por isso, se utiliza a curva de aquecimento e resfriamento, pois a cada temperatura (T) há um k (pela equação de Arrhenius), e para cada T há um tempo característico (t).

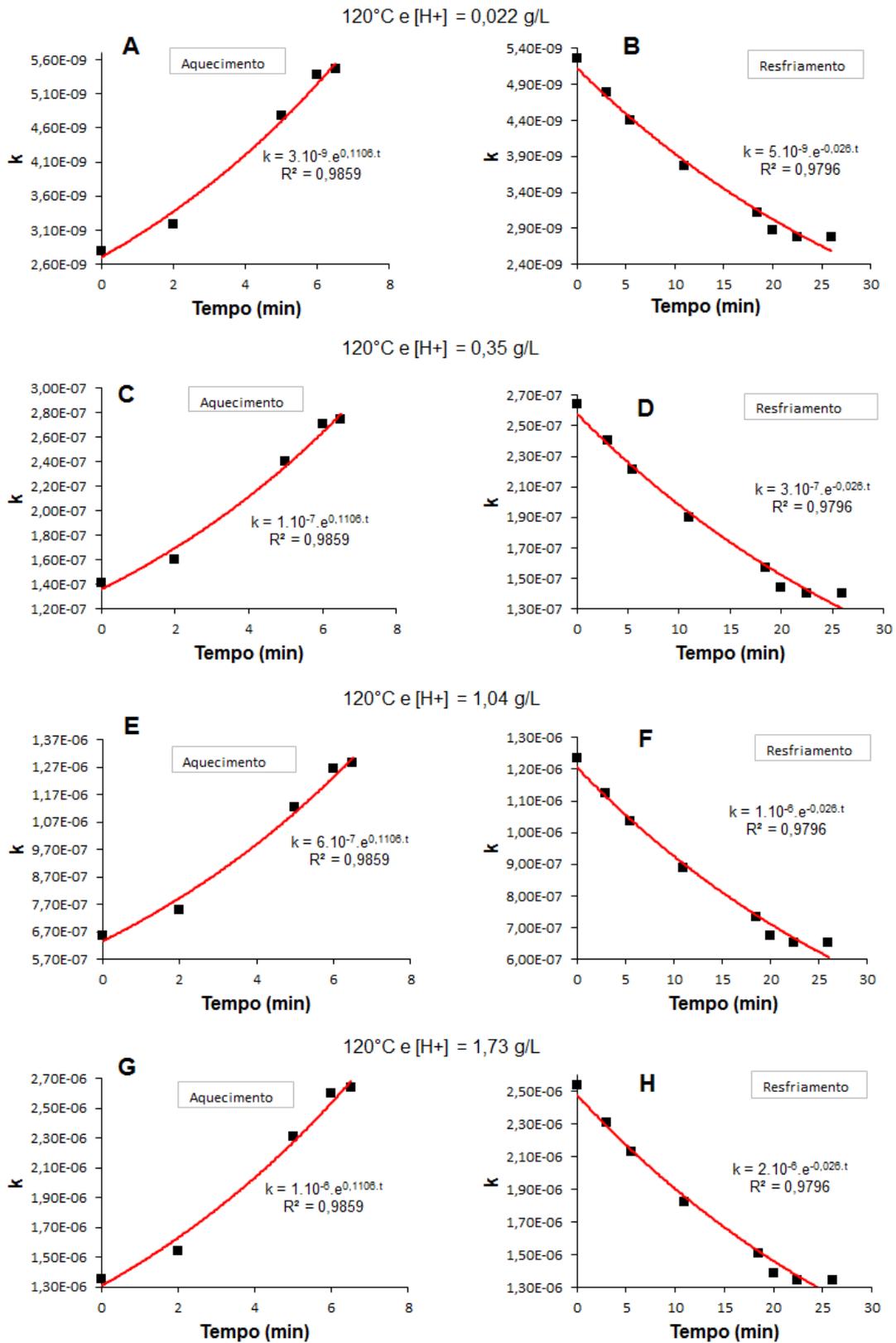
A partir disso, se constrói uma curva k em função de t , e pode-se achar uma expressão que seja integrável para se achar as contribuições das regiões de aquecimento e resfriamento, conforme Equação 11. Pelas Figuras 8, 9 e 10, se percebe que uma boa correlação exponencial pode ser obtida e facilmente integrável, a partir das quais as contribuições de aquecimento ($\ln H$) e de resfriamento ($\ln C$), podem ser efetivamente encontradas, conforme mostrado na Tabela 2.

Figura 8: Função k(t) para aquecimento e resfriamento a 110 °C.



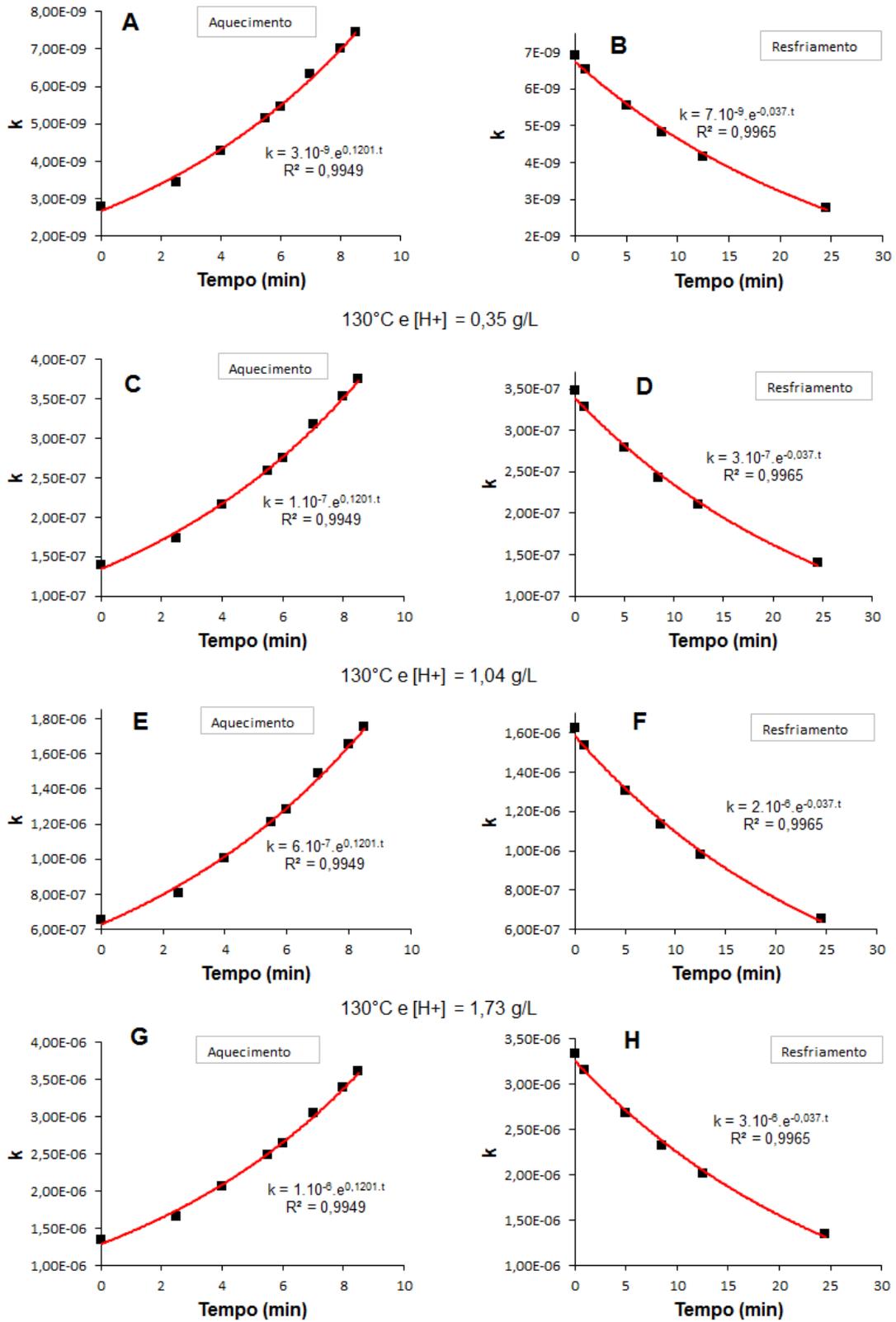
Fonte: Autor (2020).

Figura 9: Função $k(t)$ para aquecimento e resfriamento a 120 °C.



Fonte: Autor (2020).

Figura 10: Função $k(t)$ para aquecimento e resfriamento a 130 °C.
130°C e $[H^+] = 0,022$ g/L



Fonte: Autor (2020).

Tabela 2: Verificação das contribuições numéricas na expressão cinética de solubilização da biomassa.

$\ln \frac{dPol}{Pol^n} = \ln A + \ln CSF + \ln H + \ln C$ <p>A é uma constante de referência, CSF é o fator de severidade incluindo a concentração de ácido de ordem m e H e C são as contribuições dos tempos transientes de aquecimento e resfriamento.</p>	$\ln CSF = e^{\frac{Ea}{R} \left(\frac{T-T_r}{T_r^2} \right)} [H^+]^m t_2$	$\ln A = \ln \left(k_0 e^{\frac{-Ea}{RT_r}} \right)$	$\ln H = \ln \left[\int_0^{t_{pretreatment\ inicial}} k(t) dt \right]$	$\ln C = \ln \left[\int_{t_{pretreatment\ final}}^{t_{100^\circ C}} k(t) dt \right]$	$\ln (H.C) = \ln H + \ln C$	Concentração [mol.L ⁻¹] / Temperatura	
	Variou entre -4 e +6 no estudo em questão	-14,30	-17,94	-16,94	-34,87	0,022	110°C
-14,43			-13,02	-27,46	0,35		
-12,64			-11,52	-24,16	1,04		
-12,13			-10,72	-22,85	1,73	120°C	
-17,37			-16,17	-33,55	0,022		
-13,87			-12,08	-25,95	0,35		
-12,07			-10,88	-22,95	1,04		
-11,56			-10,18	-21,75	1,73	130°C	
-16,93			-16,00	-32,93	0,022		
-13,42			-12,24	-25,66	0,35		
-11,63			-10,34	-21,98	1,04		
-11,12			-9,94	-21,06	1,73		

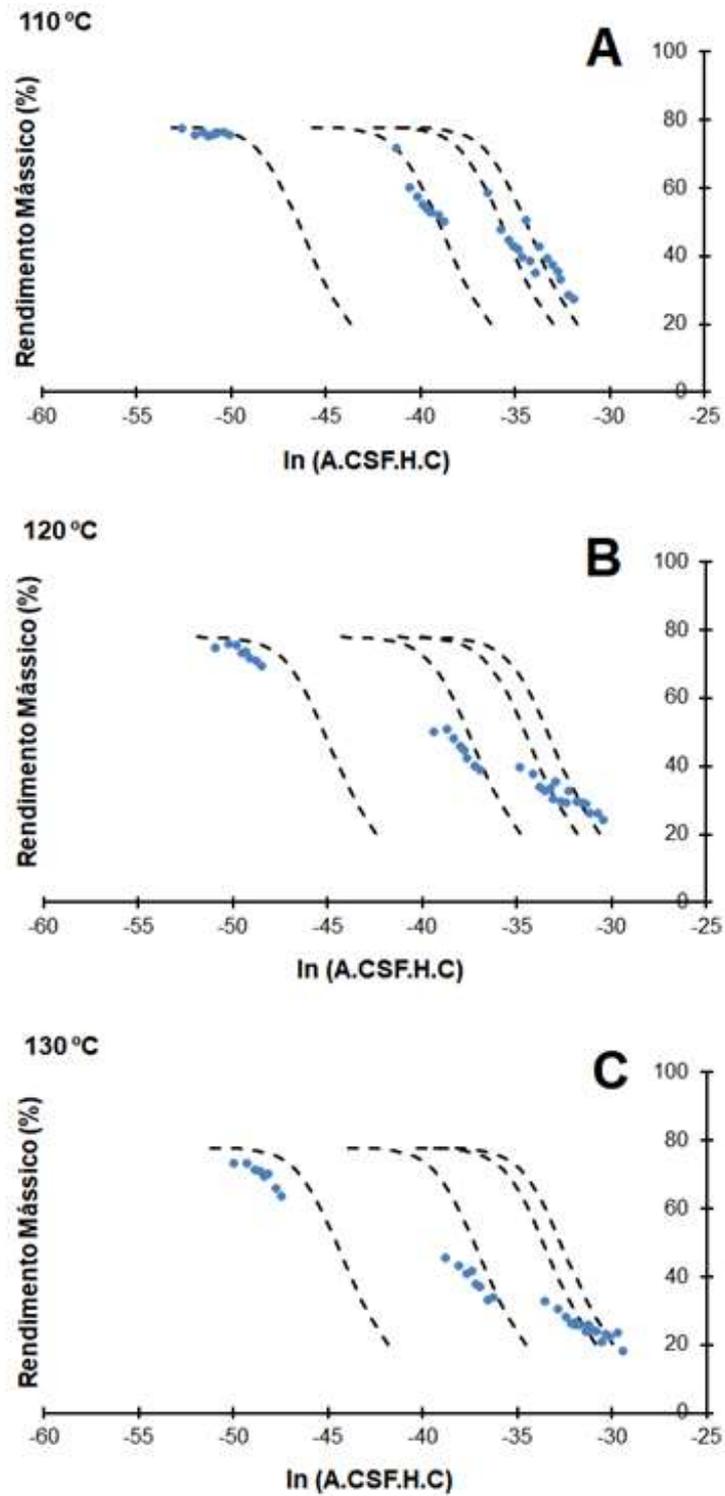
Fonte: Autor (2020)

6.4.2 Correlação entre rendimento mássico e o fator de severidade

Caso queiramos incluir as contribuições CSF, A, H e C em correspondência com o rendimento mássico, percebe-se que a correlação obtida é de elevada acuracidade (Figura 11). No entanto, uma das mais importantes aplicações do fator de severidade é a simplicidade e a possibilidade de representar todos os tempos, temperaturas e concentrações de ácido em um mesmo gráfico, o que pelo que podemos perceber, não se consegue mesmo considerando todas as contribuições cinéticas.

Percebe-se que as simulações exibidas pelas linhas tracejadas são diferentes para cada temperatura, logo os dados das três temperaturas não poderiam ser unidas, problema que foi mostrado por Silva e Bertucco (2018) considerando apenas o CSF e que exibiu elevadas dispersão dos dados experimentais ao se juntar os resultados das três temperaturas em um único gráfico. Com esses resultados, se percebe que para se juntar todos os dados é necessário haver um fator de correção entre as temperaturas.

Figura 11: Isotermas do rendimento mássico e o fator de severidade considerando todas as contribuições. A – constante associada à temperatura de referência, CSF – Fator de severidade, H e C são as contribuições do aquecimento e resfriamento, respectivamente.



Fonte: Autor (2020)

6.4.3 Propondo uma correção para o CSF de modo a diminuir a dispersão dos dados quando se une todos os dados das diferentes temperaturas testadas

Partindo do princípio que se deva verificar um fator de correção, e considerando a temperatura de 110°C como o padrão inicial do qual 120 e 130 °C precisam ser ajustados de forma a se correlacionar menor dispersão com os dados a 110 °C. Além disso, a contribuição de A é desconsiderada, pois não sofre influência da variabilidade exposta pelo aquecimento e resfriamento, logo, podemos delimitar a seguinte expressão:

$$\ln CSF^+ = \ln CSF + \Delta \ln(H.C) \quad (14)$$

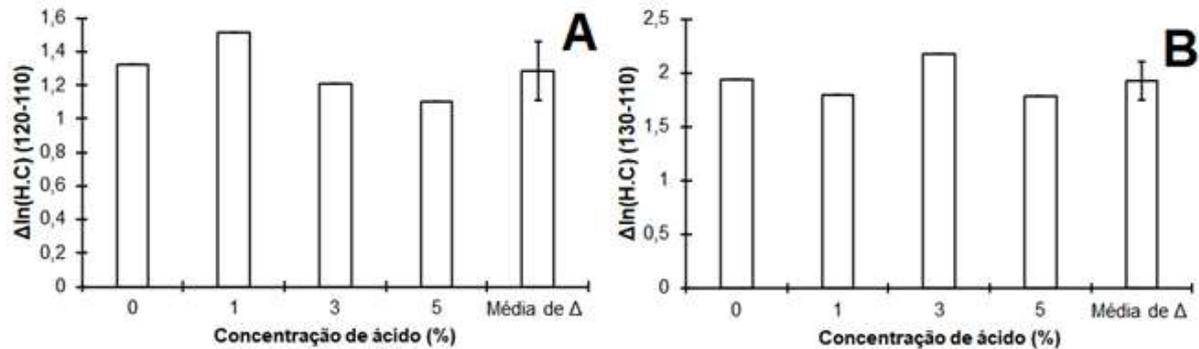
Onde: o CSF+ seria o fator de severidade corrigido, o CSF o fator de severidade tradicionalmente calculado considerando a concentração do ácido de ordem m e utilizando o tempo de residência no qual a temperatura é constante no reator, e $\Delta \ln(H.C)$ seria a diferença da soma da contribuição das etapas de aquecimento e resfriamento em relação à temperatura a qual estamos querendo unir os dados experimentais.

Por exemplo, $\Delta \ln(H.C)$ (120-110) seria a diferença dessas contribuições entre as temperaturas de 120 em relação à de 110, logo o CSF de 120 seria acrescido desse fator para poder ser plotado em conjunto com os dados de 110 °C.

Pela Figura 12, percebe-se que o valor das contribuições de aquecimento e resfriamento somadas foi similar entre as concentrações de ácido para a mesma temperatura, estando com uma média e desvio padrão aceitáveis, e por isso considerou-se a média para o fator de correção. Para $\Delta \ln(H.C)$ (120-110) e (130-110) obteve-se valores de $1,285 \pm 0,175$ e $1,928 \pm 0,182$, respectivamente.

Pelo que é possível visualizar na Figura 13, percebe-se que houve uma diminuição significativa da dispersão dos dados e que se pode efetivamente unir os experimentos com temperaturas, tempos e concentrações de ácidos marcadamente diferentes. A parte final da curva em (Figura 13B) mostra que os resultados experimentais não acompanharam a simulação cinética, e isso pode estar relacionado a um limite de solubilização da biomassa durante o tratamento, não conseguindo se aproximar dos 100%, pois material insolúvel sempre permaneceu ao final dos tratamentos, mesmo nos tratamentos mais severos.

Figura 12: $\Delta \ln(H.C)$ para as temperaturas de 120 °C (A) e 130 °C (B) em relação a temperatura de 110 °C.



Fonte: Autor (2020).

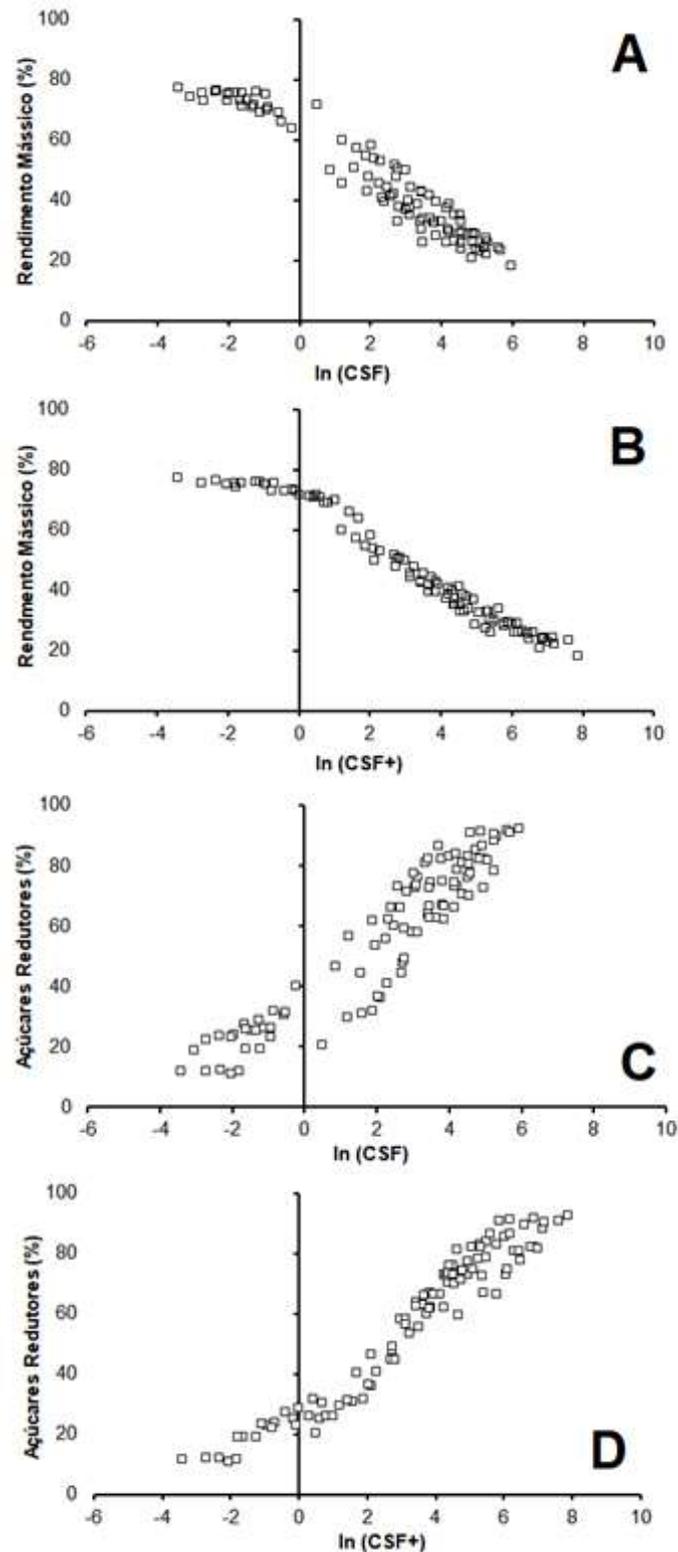
Vale ressaltar, como discutido por Silva e Bertucco (2018) que há dois efeitos principais: o reacional e o catalítico. A inclusão do ácido é estratégica na despolimerização da biomassa, pois ele atua seja na catálise que na reação. Em severidades elevadas, o efeito catalítico se torna pronunciado. Nesse sentido, a reatividade é alta ao se aumentar a concentração de ácido, e conseqüentemente os valores de CSF, e isso pode ser claramente visualizado na solubilização da biomassa na Figura 13A-B.

Após a aplicação dos fatores de conversão de 120 para 110 ($\Delta \ln(H.C) (120-110)$) e de 130 para 110 ($\Delta \ln(H.C) (120-110)$) a dispersão dos dados foi claramente reduzida, podendo-se obter uma menor variabilidade do resultado esperado e mostrando a necessidade de se corrigir o CSF quando for feita a união de resultados de hidrólises ácidas realizadas em temperaturas diferentes.

Portanto, obter a curva de aquecimento e obtenção das constantes cinéticas associadas ao processo em uma ordem n para a solubilização da biomassa e m para a concentração de ácido se mostra também necessário na avaliação do fator de severidade, e para encontrar uma E_a associada ao processo.

Como demonstrado por Silva e Bertucco (2018), uma relação linear entre a solubilização da biomassa e a hidrólise de açúcares pode ser obtido, desde que degradação dos monossacarídeos não seja visualizada. Portanto, a correção do fator de severidade (CSF) pode ser estendida a hidrólise dos açúcares presentes em biomassa e pode ser visualizada nas Figuras 13C-D.

Figura 13: Diminuição da dispersão do CSF (cálculo tradicional representado em A e C considerando apenas o tempo de residência a temperatura constante no reator, para rendimento mássico e solubilização de açúcares, respectivamente) e com as contribuições do aquecimento e resfriamento (representado em B e D, após aplicação do fator de correção).



Fonte: Autor (2020)

7 CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos neste trabalho pode-se mostrar que a teoria do fator de severidade pode ser revisada e ampliada, afirmando-se que o objetivo de estudar seu conceito cinético foi cumprido satisfatoriamente. Observou-se uma relação positiva entre a constante de reação k e o tempo de reação durante o tempo transitório a partir da equação de Arrhenius para hidrólise ácida, contribuição necessária quando o tratamento ácido é realizado a diversas temperaturas, e que a inclusão das ordens de reação (n e m) no cálculo do fator de severidade aproximou os valores do rendimento mássico experimental do simulado.

O presente estudo ainda concluiu que uma melhor representação da severidade ocorreu quando o fator de correção ($\Delta \ln(H.C)$) foi incluído na avaliação do processo, obtendo-se uma fator de severidade corrigido (CSF^+) e resultando em uma menor dispersão dos dados nos gráficos e comprovando que se pode de fato unir todos os dados experimentais com temperaturas, tempos e concentrações de ácidos diferentes.

REFERÊNCIAS

- Belkacemi, K., Abatzoglou, N., Overend, R. P., Chornet, E. (1991). Phenomenological kinetics of complex systems: mechanistic considerations in the solubilization of hemicelluloses following aqueous/steam treatments. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 3, 2416-2425.
- Bura, R., Bothast, R. J., Mansfield, S. D., Saddler, J. N. (2003). Optimization of SO₂-catalyzed steam pretreatment of corn fiber for ethanol production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 105-108, 319-335.
- Chen, S., Mowery, R. A., Chambliss, C. K., Peter, G., Walsum, P. V. L. (2007). Pseudo reaction kinetics of organic degradation products in dilute-acid-catalyzed corn stover pretreatment hydrolysates. *Biotechnology and Bioengineering*, 98(6), 1135-1145.
- Chisti, Y. (2007). Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*, 25(3): 294-306. doi:10.1016/j.biotechadv.2007.02.001.
- Chum, H. L., Johnson, D. K., Black, S. K. (1990). Organosolv pretreatment for enzymatic hydrolysis of poplars. 2. Catalyst effects and the combined severity parameter. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29(2), 156-162.
- Chum, H. L., Johnson, D. K., Black, S. K., Overend, R. P. (1990). Pretreatment-catalyst effects and the combined severity parameter. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 24/25, 1-14.
- Douskova I., J. Doucha, J. Machat, P. Novak, D. Umysova, M. Vitova e V. Zachleder (2008) Microalgae as a means for converting flue gas CO₂ into biomass with high content of starch. Proceedings of the International Conference: Bioenergy: Challenges and Opportunities, 6-9 Abril 2008, Guimarães, Portugal.
- Esteghlalian, A., Hashimoto, A. G., Fenske, J. J., Penner, M. H. (1997). Modeling and optimization of the dilute-sulphuric-acid pretreatment of corn stover, poplar and switchgrass. *Bioresource Technology*, 59, 129-136.
- Jacobsen, S. E., Wyman, C. E. (2000). Cellulose and hemicellulose hydrolysis models for application to current and novel pretreatment processes. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 84-86, 81-96.
- Jacquet, N., Quiévy, N., Vanderghem, C., Janas, S., Blecker, C., Wathelet, B., Devaux, J., Paquat, M. (2011). Influence of the steam explosion on the thermal stability of cellulose fibers. *Polymer Degradation and Stability*, 96, 1582-1588.
- Janga, K. K., Hagg, M., Moe, S. T. (2012). Influence of acid concentration, temperature, and time on decrystallization in two-stage concentrated sulfuric acid hydrolysis of pinewood and aspenwood: a statistical approach. *Bioresources*, 7(1), 391-411.
- Janga, K. K., Oyaas, K., Hertzberg, T., Moe, S. T. (2012). Application of a pseudo-kinetic generalized severity model to the concentrated sulfuric acid hydrolysis of pinewood and aspenwood. *Bioresources*, 7(3), 2728-2741.

- Kim, Y., Kreke, T., Mosier, N. S., Landisch, M. R. (2014). Severity factor coefficients for subcritical liquid hot water pretreatment of hardwood chips. *Biotechnol Bioeng*, 11(2), 254-263.
- Lloyd, T. A., Wyman, C. E. (2005). Combined sugar yields for dilute sulfuric acid pretreatment of corn stover followed by enzymatic hydrolysis of the remaining solids. *Bioresource Technology*, 96, 1967-1977.
- Markovsky, I., Huffel, S. V. (2007). Overview of total least squares methods. *Signal Processing*, 87, 2283-2302.
- Matsumoto, M., H. Yokouchi, N. Suzuki, H. Ohata e T. Matsunaga. (2003). Saccharification of Marine Microalgae Using Marine Bacteria for Ethanol Production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 105(1-3): 247-254. doi:10.1385/ABAB:105:1-3:247.
- Miranda, J. R. P. C. (2011) Produção de Bioetanol a Partir da Microalga *Scenedesmus obliquus*. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Energia e Bioenergia, Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2011.
- Montané, D., Salvadó, J., Farriol, X., Jollez, P., Chornet, E. (1994). Phenomenological kinetics of wood delignification: application of a time-dependent rate constant and a generalized severity parameter to pulping and correlation of pulp properties. *Wood Science and Technology*, 28, 387-402.
- Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y. Y., Holtzaple, M., Landisch, M. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 96(6), 673-686.
- Negahdar, L., Delidovich, I., Palkovits, R. (2016). Aqueous-phase hydrolysis of cellulose and hemicellulose over molecular acidic catalysis: Insights into the kinetics and reaction mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, 184, 285-298.
- Nguyen, M. T., Choi, S. P., Lee, J., Lee, J. H., Sim, S. J. (2009). Hydrothermal acid pretreatment of *Chlamydomonas reinhardtii* for ethanol production. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 19(2), 161-166.
- Ogbonna, J. C., H. Mashima e H. Tanaka. (2001). Scale up of fuel ethanol production from sugar beet juice using loofa sponge immobilized bioreactor. *Bioresource Technology*, 76(1): 1-8. doi:10.1016/S0960-8524(00)00084-5
- Overend, R. P., Chronet, E. (1987). Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 321, 523-536.
- Pedersen, M., Johassen, K. S., Meyer, A. S. (2011). Low temperature lignocellulose pretreatment effects and interactions of pretreatment Ph are critical for maximizing enzymatic monosaccharide yields from wheat straw. *Biotechnology for Biofuels*, 4(11), 1-10.
- Pedersen, M., Meyer, A. S. (2010). Lignocellulose pretreatment severity – relating pH to biomatrix opening. *New Biotechnology*, 27(6), 739-750.

- Pedersen, M., Vikso-Nielsen, A., Meyer, A. S. (2010). Monosaccharide yield and lignin removal from wheat straw in response to catalyst type and pH during mild thermal pretreatment. *Process Biochemistry*, 45, 1181-1186.
- Rubio, M., Tortosa, J. F., Quesada, J., Gomez, D. (1998). Fractionation of lignocellulosics. Solubilization of corn stalk hemicellulases by autohydrolysis in aqueous medium. *Biomass and Bioenergy*, 15(6), 483-491.
- Saeman, J. F. (1945). Kinetics of wood saccharification: hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute acid at higher temperature. *Industrial and Engineering Chemistry*, 43-52.
- Schenk, P. M., S. R. Thomas-Hall, E. Stephens, U. C. Marx, J. H. Mussgnug, C. Posten, O. Kruse e B. Hankamer. (2008). Second Generation Biofuels: High-Efficiency Microalgae for Biodiesel Production. *Bioenergy Research*, 1(1): 20-43. doi:10.1007/s12155-008-9008-8.
- Sendelius, J. (2005) Steam pretreatment optimisation for sugarcane bagasse in bioethanol production. 2005. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Departamento de Engenharia Química, Universidade de Lund, Suécia.
- Silva, C. E. F., Bertucco, A. (2016). Bioethanol from microalgae and cyanobacteria: a review and technological outlook. *Process Biochemistry*, 51, 1833-1842.
- Silva, C. E. F., Bertucco, A. (2017). Dilute acid hydrolysis of microalgal biomass for bioethanol production: an accurate kinetic model of biomass solubilization, sugars hydrolysis and nitrogen/ash balance. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, in Press.
- Silva, C. E. F., Bertucco, A. (2018). Severity Factor as an Efficient Control Parameter to Predict Biomass Solubilization and Saccharification During Acid Hydrolysis of Microalgal Biomass. *Bioenerg. Res.* 11, 491–504.
- Silverstei, R. A., Sharma-shivappa, R. R. S., Boyette, M. D., Osborne, J. (2007). A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks. *Bioresource Technology*, 98, 3000-3011.
- Temel, B., Mekine, M., Reuter, K., Seheffler, M., Metiu, H. (2007). Does phenomenological kinetics provide an adequate description of heterogeneous catalytic reaction? *The Journal of Chemical Physics*, 126, 204711-1-12.
- Temiz, E., Akpınar, O. (2017). The effect of severity factor on the release of xylose and phenolics from rice husk and rice straw. *Waste Biomass Valor*, 8(2), 505-516.
- Zhou, N., Zhang, Y., Wu, X., Gong, X, Wang, Q. (2011). Hydrolysis of Chlorella biomass for fermentable sugars in the presence of HCl and MgCl₂. *Bioresource Technology*, 102, 10158-10161.
- Zoulikha, M., Thierry, M., Quiyu, Z. J., Nouviaire, A., Sid-Ahmed, R. (2015). Combined steam-explosion toward vacuum and dilute-acid spraying of wheat straw. Impact of severity factor on enzymatic hydrolysis. *Renewable Energy*, 78, 516-526.



TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIDADE DE DISSERTAÇÃO, TESE, TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO, ESPECIALIZAÇÃO OU MEMORIAL ACADÊMICO NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS (RIUFAL)

Na qualidade de titular dos direitos de autor da publicação, autorizo ao Repositório Institucional da Universidade Federal de Alagoas (RIUFAL) a disponibilizar, através do site <http://www.repositorio.ufal.br>, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei n. 9610/98, o texto integral da obra abaixo citada, conforme permissões assinaladas, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção de científica brasileira, a partir desta data.

1 Identificação do material bibliográfico

	Dissertação + Produto Educacional
	Dissertação
	Tese
X	Trabalho de Conclusão de Curso
	Especializações
	Memorial Acadêmico

2 Identificação da Dissertação, Tese, TCC, Especialização ou Memorial Acadêmico

Autor:	Nívea Maritsa de Moraes Santos		
Lattes			
Lattes Atualizado:	<input type="checkbox"/> Sim	<input checked="" type="checkbox"/> Não	
Orientador(a):	Prof. Dr. Carlos Eduardo de Farias Silva		
Coorientador(a):	Profa. Dra. Albanise Enide da Silva		

Membros da Banca:

1º Membro	Profa. Dra. Renata Maria Rosas Garcia Almeida
2º Membro	Prof. Dr. Altair de Marques da Silva
3º Membro	
4º Membro	
5º Membro	

Data da Defesa:	24/11/2020
Titulação: Doutor / Mestre em:	

Título da Dissertação, Tese, TCC, Especialização ou Memorial Acadêmico no idioma original:

Ampliando o conceito do fator de severidade para a hidrólise ácida de microalgas incluindo os tempos transientes de processo
--



Palavras-chave no idioma original:

Microalgas; hidrólise ácida; energia de ativação; bioetanol.

Título da Dissertação, Tese, TCC, Especialização ou Memorial Acadêmico em outro idioma (especifique):

Expanding the severity factor concept for acidic hydrolysis of micro algae including transient process times (inglês)

Palavras-chave em outro idioma (especifique):

Microalgae; acid hydrolysis; activation energy; bioethanol. (inglês)

Programa de Defesa:

Área de conhecimento - CNPq:

Engenharia Química

3 Agência de Fomento:

4 Informação de acesso ao documento

Liberação para publicação	<input checked="" type="checkbox"/>	Total	<input type="checkbox"/>	Parcial	<input type="checkbox"/>
---------------------------	-------------------------------------	-------	--------------------------	---------	--------------------------

Em caso de liberação parcial, especifique os arquivos restritos:

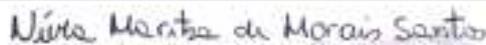
A restrição (parcial ou total) poderá ser mantida por até um ano a partir da data de autorização da publicação. A extensão deste prazo requer justificativa junto ao RIUFAL. O resumo e os metadados (elementos referenciais) ficarão sempre disponibilizados.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL
BIBLIOTECA CENTRAL



5 Endereço do Autor para contato:

Logradouro:	Lot. Jardim Petrópolis II Q. B6	
Nº:04	Compl.:Petrópolis	CEP:57062-140
Cidade:Maceió	Estado:Alagoas	
Tel.(s):(82) 99669-8191		
E-mail:nivea_maritsa@hotmail.com		
Data:25/11/2020		
		

Assinatura do Autor

RIUFAL
Repositório Institucional da Ufal