



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 1007699-9 B1**



**(22) Data do Depósito: 24/08/2010**

**(45) Data de Concessão: 09/03/2021**

---

**(54) Título:** PRODUTO, PRODUTO EMBALADO E PROCESSO

**(51) Int.Cl.:** C10L 5/44; A23K 10/32.

**(30) Prioridade Unionista:** 24/08/2009 US 61/236,403.

**(73) Titular(es):** BOARD OF TRUSTEES OF MICHIGAN STATE UNIVERSITY.

**(72) Inventor(es):** BRUCE DALE; BRYAN RITCHIE; DEREK MARSHALL.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2010046525 de 24/08/2010

**(87) Publicação PCT:** WO 2011/028543 de 10/03/2011

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 09/11/2011

**(57) Resumo:** PRODUTOS, PRODUTO EMBALADO, PROCESSO, BIOCOMBUSTÍVEL, ALIMENTO ANIMAL, MATÉRIA-PRIMA GERADORA DE ELETRICIDADE E SISTEMA A presente invenção refere-se a um produto que compreende pelo menos um particulado de biomassa densificada, que tem uma superfície externa não floculada, substancialmente lisa e que não contém adição de aglutinante, em que dito particulado de biomassa densificada é formado de uma pluralidade de fibras de biomassa vegetal revestida por lignina pré- tratadas, que contêm vestígios de base do pré-tratamento das ditas fibras. São ainda descritos métodos para uso e fabricação do produto.

**“PRODUTO, PRODUTO EMBALADO E PROCESSO”****REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDO RELACIONADO**

[001] O presente pedido reivindica o benefício nos termos do 35 U.S.C. 119 (e) do Pedido Provisório U.S. 61/236.403 depositado em 24 de agosto de 2009, que é aqui incorporado em sua totalidade por referência.

**ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

[002] Biocombustíveis primários produzidos na atualidade são baseados no milho e em outros grãos, biodiesel transesterificado de culturas oleaginosas, como soja e gorduras animais. A produção de etanol a partir de grãos é atualmente a base da indústria do etanol. Contudo, há uma demanda crescente por biocombustíveis celulósicos. Os inventores reconhecem a necessidade de fornecer economicamente produtos de biomassa densificada pré-tratada para uso em uma diversidade de aplicações.

**DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO**

[003] Em uma realização, um produto que compreende pelo menos um particulado de biomassa densificada que não contém adição de aglutinante e que é formado por uma pluralidade de biomassas vegetais revestidas por lignina, em que o pelo menos um particulado de biomassa densificada tem uma densidade intrínseca substancialmente equivalente a um particulado de biomassa densificada contendo aglutinante e tem uma superfície externa não floculada, substancialmente lisa.

[004] Em uma realização, o produto novo contém vestígios de amônia. Em uma realização, o produto compreende um ou mais particulados de biomassa densificada, sendo que cada particulado não contém adição de aglutinante e uma quantidade de fibra de biomassa vegetal revestida com lignina suficiente para formar um particulado de biomassa densificada que tem uma densidade intrínseca substancialmente equivalente a um particulado de biomassa densificada contendo aglutinante.

[005] Em uma realização, o pelo menos um particulado de biomassa densificada que não contém adição de aglutinante tem resistência aumentada à deformação, uma dureza aumentada, um resistência aumentada à degradação, uma vida de prateleira aumentada, ou uma combinação das mesmas, em comparação com um particulado de biomassa densificada contendo aglutinante. Em uma realização, o produto inusitado está mais apto a resistir ao estresse e provavelmente é menos frágil em comparação a um particulado de biomassa densificada contendo aglutinante.

[006] Em uma realização, o produto inusitado é mais duro, pelo menos 21% mais duro, com pelo menos 20% menos variabilidade em dureza que um particulado de biomassa densificada contendo aglutinante da mesma dada massa.

[007] Os produtos inusitados aqui descritos podem ter qualquer forma e tamanho adequado, incluindo-se, por exemplo, substancialmente retangular ou substancialmente cilíndrica.

[008] Em uma realização, cada uma dentre a pluralidade de fibras de biomassa vegetal revestida por lignina é revestida completamente com lignina. Em uma realização, pelo menos algumas dentre a pluralidade de fibras de biomassa revestidas com lignina também são revestidas com hemicelulose. Em uma realização, a maior parte da pluralidade de fibras de biomassa vegetal revestida por lignina também são revestidas com hemicelulose. Em uma realização, substancialmente todas as fibras dentre a pluralidade de fibras de biomassa vegetal revestida por lignina também são revestidas com hemicelulose, de modo que as hemiceluloses e lignina parecem surgir à superfície em um “pacote” e não como componentes separados.

[009] Qualquer biomassa vegetal adequada pode ser utilizada para produzir os produtos inusitados aqui descritos, incluindo-se, sem, no

entanto limitar-se a, palhada de milho, gramínea do tipo *switchgrass*, pinheiro e/ou gramínea do tipo espartina de pradarias (*prairie cordgrass*).

[010] Em uma realização, o produto inusitado tem uma vida de prateleira aumentada, resistência aumentada à degradação, escoabilidade aumentada e maior densidade aparente em comparação aos particulados de biomassa densificada contendo aglutinante.

[011] Em uma realização, é fornecido um produto embalado que compreende um contêiner; e uma quantidade de particulados de biomassa densificada que não contém adição de aglutinante e localizado dentro do contêiner, em que a quantidade de particulados de biomassa densificada tem uma densidade aparente maior do que uma densidade aparente de uma quantidade idêntica de particulados de biomassa densificada contendo aglutinante. O contêiner pode ser um contêiner rígido ou uma bolsa flexível.

[012] Em uma realização, um processo integrado que compreende submeter uma quantidade de fibras de biomassa a um pré-tratamento com amônia em que pelo menos uma porção de lignina contida dentro de cada fibra é movida para uma superfície externa de cada fibra para produzir uma quantidade de fibras de biomassa pegajosas; e densificar a quantidade de fibras de biomassa pegajosas para produzir uma ou mais biomassa densificada, em que a quantidade de fibras de biomassa pegajosas é densificada sem a adição de aglutinante. Em uma realização o pré-tratamento com amônia faz com que pelo menos uma porção de hemicelulose contida dentro de cada fibra se mova para a superfície externa de cada fibra. Em uma realização, o tratamento com amônia é um tratamento por expansão da fibra por (AFEX)<sup>TM</sup> (definido no presente documento como "AFEX"), como um tratamento por AFEX gasosa.

[013] Em uma realização, é fornecido um combustível que compreende pelo menos um particulado de biomassa densificada de uma dada

massa que não contém adição de aglutinante e que é formado por uma pluralidade de fibras de biomassa vegetal revestidas por lignina, em que o pelo menos um particulado de biomassa densificada tem uma densidade intrínseca substancialmente equivalente a um particulado de biomassa densificada contendo aglutinante da mesma dada massa, e tem uma superfície externa não floculada substancialmente lisa. Tal combustível pode ser vantajoso em fornos ou aquecedores que consomem biomassa por combustão.

[014] Em uma realização, é fornecido um alimento animal que compreende pelo menos um particulado de biomassa densificada de uma dada massa que não contém adição de aglutinante, e que é formado por uma pluralidade de fibras de biomassa vegetal revestidas por lignina, em que o pelo menos um particulado de biomassa densificada tem uma densidade intrínseca substancialmente equivalente a um particulado de biomassa densificada contendo aglutinante da mesma dada massa, e tem uma superfície externa não floculada substancialmente lisa, em que o alimento animal tem melhor digestibilidade em comparação ao alimento animal que contém particulados de biomassa densificada contendo aglutinante.

[015] Em uma realização, é fornecido um material sólido que compreende pelo menos um particulado de biomassa densificada de uma dada massa que não contém adição de aglutinante, e que é formado por uma pluralidade de fibras de biomassa vegetal revestidas por lignina, em que o pelo menos um particulado de biomassa densificada tem uma densidade intrínseca substancialmente equivalente a um particulado de biomassa densificada contendo aglutinante da mesma dada massa e tem uma superfície externa não floculada substancialmente lisa, em que o material sólido é útil na construção, tal como em painéis de fibras ou materiais de construção fibroso extrudado.

[016] Os *pellets* resultantes têm utilidade em uma diversidade de aplicações, incluindo-se, sem, no entanto limitar-se a, alimento animal,

conversão química, aplicações bioquímicas, aplicações para geração de eletricidade (por exemplo, para combustão em um aquecedor, forno para combustão de biomassa e outros similares) e como um componente em materiais sólidos, tal como painéis de fibras ou materiais de construção fibroso extrudado.

### **BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS**

[017] A Figura 1 compreende uma imagem que mostra palhada de milho pré-tratada por AFEX (AFEX-CS), gramínea do tipo *switchgrass* pré-tratada por AFEX (AFEX-SG), *pellets* de AFEX-CS e *pellets* de AFEX-SG nas realizações da presente invenção.

[018] A Figura 2 compreende uma imagem *pellet* contendo aglutinante não AFEX-CS contendo aglutinante e um *pellet* AFEX-CS em uma realização da presente invenção.

[019] As Figuras 3A-3E são imagens obtidas em vários momentos de três amostras de biomassa, incluindo-se AFEX-CS, *pellets* de AFEX-CS e *pellets* de AFEX-CS encharcados nas realizações da presente invenção.

[020] A Figura 4 é um gráfico mostrando o percentual de conversão de glucano versus biomassa às 6 horas, 24 horas e 72 horas para as amostras de biomassa mostradas nas Figuras 3C-3E nas realizações da presente invenção.

[021] A Figura 5 é um gráfico mostrando o percentual de conversão do xilano versus biomassa às 6 horas, 24 horas e 72 horas para as amostras de biomassa mostradas nas Figuras 3C-3E nas realizações da presente invenção.

### **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

[022] Na descrição detalhada das realizações da presente invenção a seguir, são descritas realizações com detalhes suficientes para permitir aos técnicos no assunto praticar tais realizações e é preciso compreender que outras realizações podem ser utilizadas e que alterações

químicas e de procedimentos podem ser efetuadas sem desviar da essência e do escopo da presente matéria. A descrição detalhada que se segue, portanto, não deve ser adotada em sentido restrito e o escopo das realizações da presente invenção é definido somente pelas reivindicações em anexo.

[023] A Descrição Detalhada a seguir é iniciada com uma seção de definição acompanhada por um breve panorama da biomassa celulósica, uma descrição das realizações, uma seção de exemplos e uma breve conclusão.

[024] O termo “biocombustível” ou “biomassa”, tal como empregado neste documento se refere, de modo geral, à matéria orgânica colhida ou coletada como fonte de energia. Biocombustíveis são originalmente derivados do processo de fotossíntese e, portanto podem ser considerados uma fonte de energia solar. Um biocombustível é um combustível renovável sólido, líquido ou gasoso derivado de material biológico relativamente “recém” morto, isto é, “biomassa”, em distinção aos combustíveis fósseis, que são derivados de material biológico extinto há longo tempo e não são renováveis. São em geral considerados três os tipos de biocombustíveis, a saber, biocombustíveis agrícolas (definido adiante), biocombustíveis de resíduos municipais (refugo ou lixo comercial leve e residencial, do qual foi removida a maior parte dos materiais recicláveis, como vidro e metal) e biocombustíveis de florestas (por exemplo, árvores, dejetos ou grupos de subprodutos de produtos da madeira, indústrias de papel, polpa e fibra de madeira). A biomassa também pode estar na forma de biomassa sólida, biomassa líquida ou biomassa gasosa.

[025] O termo “biocombustível agrícola”, como empregado neste documento, se refere a um biocombustível derivado de lavouras agrícolas, resíduos da lavoura, dejetos de instalações de processamento de grãos (por exemplo, cascas de trigo/aveia, partículas finas de milho/feijão, materiais fora

de especificação, etc.), dejetos de instalações de produção de rebanho (por exemplo, esterco, carcaças, etc.), dejetos de instalações de processamento de rebanho (por exemplo, partes indesejáveis, fluxos de limpeza, materiais contaminados, etc.), dejetos de instalações de processamento alimentar (por exemplo, fluxos de dejetos separados, como graxa, gordura, caules, conchas, resíduos de processo intermediário, fluxos de limpeza/enxágue, etc.), subprodutos de instalações agrícolas de valor agregado (por exemplo, grãos úmidos de destilaria (DWG) e xarope oriundo das instalações de produção de etanol, etc.) e outros semelhantes. Exemplos de indústrias de rebanho incluem, porém, não se limitam a, boi de corte, porco, peru, frango, ovo e instalações de laticínios. Exemplos de lavouras agrícolas incluem, porém, não se limitam a, qualquer tipo de planta não lenhosa (por exemplo, algodão), grãos, milho, trigo, feijão soja, sorgo, cevada, aveias, centeio e outras culturas do gênero, plantas herbáceas (por exemplo, amendoim), lavouras herbáceas de baixa rotação, como gramínea do tipo *switchgrass*, alfafa e outras mais.

[026] O termo "biomassa vegetal" ou "biomassa lignocelulósica" como empregado neste documento se refere a praticamente qualquer matéria orgânica de origem vegetal (lenhosa ou não lenhosa) disponível para energia de forma sustentável. Biomassa vegetal pode incluir, mas não se limita a, rejeitos e resíduos de lavouras agrícolas, como palhada de milho, palha de trigo, palha de arroz, bagaço de cana-de-açúcar e outros itens semelhantes. Biomassa vegetal inclui ainda, mas não se limita a, lavouras de energia lenhosa, rejeitos e resíduos lenhosos, como árvores, incluindo-se árvores frutíferas, como árvores de fruto, (por exemplo, macieiras, laranjeiras e outras semelhantes), aparas de florestas de madeira macia, rejeitos de cascas, pó de serra, fluxos residuais da indústria de papel e polpa, fibra de madeira e outros do gênero. Adicionalmente lavouras de gramíneas, como diversas gramas de pradaria, incluindo-se gramínea do tipo espartina de pradarias (*prairie*

*cordgrass*), *switchgrass*, *big bluestem*, *little bluestem*, *side oats grama* e outras semelhantes, têm potencial de produção em larga escala como fontes adicionais de biomassa vegetal. Para áreas urbanas, potenciais matérias-primas de biomassa vegetal incluem rejeitos de jardim (por exemplo, podas de gramas, folhas, podas de árvore, ramos cortados, etc.) e rejeitos de processamento vegetal. A biomassa vegetal também é a forma mais prevalente de carboidrato disponível na natureza e a palhada de milho é correntemente a maior fonte de biomassa vegetal prontamente disponível nos Estados Unidos.

[027] O termo "etapa de pré-tratamento" como empregado neste documento se refere a qualquer etapa, ou seja, tratamento destinado a alterar a biomassa nativa para que possa ser convertida, de forma mais eficiente e econômica, em compostos químicos intermediários reativos, como açúcares, ácidos orgânicos e etc., que podem ser então posteriormente processados em uma variedade de produtos de valor agregado, tal como etanol. Métodos de pré-tratamento podem utilizar ácidos de concentrações variáveis (incluindo ácidos sulfúricos, ácidos clorídricos, ácidos orgânicos, etc.) e/ou outros componentes, tal como amônia, amônio, cal e outros semelhantes. Métodos para pré-tratamento podem utilizar adicionalmente ou alternativamente tratamentos hidrotermais, incluindo água, calor, vapor ou vapor pressurizado. O pré-tratamento pode ocorrer ou ser aplicado em vários tipos de contêineres, reatores, tubulações, desvios de fluxo e outros do gênero. Diversos métodos de pré-tratamento promoverão a hidrólise da hemicelulose em açúcares do tipo pentose.

[028] O termo "densidade aparente" como empregado neste documento se refere à massa ou peso seco de uma quantidade de partículas ou particulados (grânulos e outros sólidos "divididos") divididos pelo volume total que ocupam (massa/volume). Portanto, a densidade aparente não é uma propriedade intrínseca das partículas, pois é modificável quando as partículas

são submetidas ao movimento de uma fonte externa. A medida de volume é uma combinação do volume da partícula (que inclui o volume de poro interno volume de uma partícula) e o volume morto intra-partícula.

**[029] Densidade aparente = densidade intrínseca (de cada partícula) x (1 – fração morta).**

[030] Para uma dada densidade de partícula intrínseca, portanto, a densidade aparente depende somente da fração morta, que é variável.

[031] O termo “teor de umidade” como empregado neste documento se refere ao percentual de umidade da biomassa. O teor de umidade é calculado como gramas de água por grama de biomassa úmida (matéria seca da biomassa mais água) vezes 100%.

[032] O termo “Pré-tratamento por Explosão de Fibra com Amônia” ou “Expansão de Fibra com Amônia” (neste documento “AFEX”) como empregado neste documento, se refere a um processo para pré-tratamento de biomassa com amônia para solubilizar lignina e redepositá-la na superfície da biomassa a partir da posição intermediária das paredes celulares da planta. Um pré-tratamento por AFEX corrompe a matriz lignocelulósica, modificando a estrutura da lignina, hidrolisando parcialmente a hemicelulose e aumentando a acessibilidade da celulose e da hemicelulose remanescente para posterior degradação enzimática. A lignina é um impedimento primário à hidrólise enzimática da biomassa nativa e a remoção ou transformação da lignina é um suposto mecanismo de diversas tecnologias avançadas de pré-tratamento, incluindo-se AFEX. No entanto, em contrapartida aos diversos outros pré-tratamentos, as temperaturas mais baixas e as condições não ácidas do processo AFEX reduzem a conversão de lignina e açúcares substâncias aromáticas de peso molecular mais baixo, furfural, hidroximetilfurfural e ácidos orgânicos que poderiam afetar negativamente a atividade microbiana. O processo AFEX ainda expande e dilata as fibras celulósicas e decompõe a

hemicelulose amorfa na biomassa lignocelulósica. Estas alterações estruturais abrem a estrutura da parede da célula vegetal permitindo uma conversão de biomassa lignocelulósica mais eficiente e completa de produtos de valor agregado, ao mesmo tempo em que preserva o valor nutritivo e a composição do material.

[033] O termo “pré-tratamento por AFEX condensada” ou “pré-tratamento por AFEX gasosa”, como empregado neste documento se refere a um pré-tratamento por AFEX gasosa como aqui definido, que utiliza amônia gasosa em lugar da amônia líquida. Permitindo que o gás de amônia quente condense diretamente sobre a biomassa mais fria, a biomassa aquece rapidamente e a amônia e a biomassa entram em contato estreito. Tal processo de pré-tratamento também pode ser referido como um processo “GAP”.

[034] O termo “adição de aglutinante” como empregado neste documento se refere à adição ou aplicação de substâncias naturais ou sintéticas ou de formas de energia à biomassa para conferir estabilidade e qualidade de um particulado da biomassa densificada, formada por uma pluralidade de fibras de biomassa soltas comprimidas para formar um único produto particulado, como um *pellet*. Exemplos de aglutinantes comumente adicionados incluem, porém, não se limitam a, calor, vapor, água, ar, amido de milho, compostos lignínicos, lignita, pó de café, seiva, piche, polímeros, sais, ácidos, bases, melão, compostos orgânicos, ureia e alcatrão. Aditivos especializados também são utilizados para aprimorar as propriedades de aglutinação e outras propriedades do *pellet*, como coloração, sabor, estabilidade do pH e resistência hídrica. Um aglutinante pode ser adicionado à biomassa pré-tratada em qualquer momento antes, durante ou depois de um processo de peletização. A quantidade de aglutinante adicionado pode variar dependendo do substrato que está sendo densificado. Tipicamente, a

quantidade de aglutinante adicionado é de cerca de 0,454 Kg a 4,54 kg (uma a dez libras) por tonelada de biomassa solta. O aglutinante adicionado na forma de energia adicionada está tipicamente na forma de calor convectivo ou conduzido na faixa de 90 a 160°C, muito embora o calor irradiado também possa ser utilizado para a mesma finalidade. O calor pode ser adicionado diretamente, mas calor adicionado que é um resultado do calor de atrito desenvolvido no equipamento de peletização durante a operação não é “adição de aglutinante”.

[035] O termo “particulado” como definido neste documento se refere à biomassa sólida divisível em partes separadas, podendo variar de pequenas partículas microscópicas (maiores que o pó) até objetos grandes, como tijolos, ou maiores, como fardos de feno ou maiores, com qualquer massa adequada. A geometria e a massa específica dependerão de uma variedade de fatores, incluindo-se o tipo de biomassa utilizada, da quantidade de compressão empregada para criar o particulado, do comprimento desejado do particulado e do uso final particular.

[036] O termo “*pellet*” é utilizado de maneira intercambiável no presente com o termo “briquete”. Usualmente, o termo “briquete” se refere a um particulado comprimido (por exemplo, Exemplo 1) e o termo “*pellet*” a um particulado extrudado (por exemplo, Exemplo 4), ou seja, um particulado comprimido formado com um processo de moldagem em que o material é forçado através de um molde.

[037] O termo “escoabilidade” como empregado neste documento se refere à capacidade dos particulados de fluir para fora de um contêiner usando somente a força da gravidade. Um produto que tenha a escoabilidade aumentada, portanto, fluiria para fora do contêiner em uma taxa mais rápida em comparação a um produto que tenha escoabilidade mais baixa.

[038] Praticamente todas as formas de biomassa lignocelulósica, isto é, biomassa vegetal, como monocotiledôneas, compreendem três frações

químicas primárias: hemicelulose, celulose e lignina. A hemicelulose é um polímero de cadeias curtas altamente ramificadas primordialmente de açúcares pentose de cinco carbonos (xilose e arabinose) e em menor grau, açúcares hexose com seis carbonos (galactose, glicose e manose). As dicotiledôneas, por outro lado, têm um alto teor de pectato e/ou pectina, que é um polímero de ácido glucurônico com ligação alfa. O pectato pode ser adicionalmente “decorado” com os açúcares manose ou ramnose. Estes açúcares são altamente substituídos com ácido acético.

[039] Em razão de sua estrutura ramificada, a hemicelulose é amorfa e relativamente fácil de hidrolisar (decomposição ou clivagem) em seus açúcares constitutivos individuais por tratamento ácido diluído ou enzimático. A celulose é um polímero linear dos açúcares glicose, bastante similar ao amido, que é o substrato primário do grão de milho usinas de etanol de moagem a úmido e grão seco. No entanto, contrariamente ao amido, os açúcares glicose da celulose são ligados por ligações  $\beta$ -glicosídicas que permitem à celulose formar cadeias lineares intimamente associadas. Devido ao alto grau de ligação do hidrogênio que ocorre entre as cadeias celulósicas, a celulose forma uma estrutura cristalina rígida é altamente estável e bem mais resistente à hidrólise pelo ataque químico ou enzimático que o amido ou polímeros da hemicelulose. Lignina, que é um polímero de moléculas fenólicas, proporciona integridade estrutural às plantas e permanece como material residual depois que os açúcares na biomassa vegetal foram fermentados formando etanol. A lignina é um subproduto da produção do álcool e é considerada um combustível sólido de excelente qualidade devido ao seu teor zero de enxofre e valor de aquecimento, que é próximo ao do carvão sub-betuminoso.

[040] Tipicamente, a celulose é responsável por 30 a 50% dos resíduos procedentes de origem florestal, municipal e agrícola. Enquanto a

celulose é mais difícil de converter em etanol que a hemicelulose, os polímeros do açúcar hemicelulose é que podem ser mais prontamente hidrolisados em seus açúcares componentes individuais para posterior fermentação em etanol. Muito embora os açúcares hemicelulose representem o fruto de “fácil acesso” para conversão em etanol, o teor substancialmente mais alto da celulose representa um maior potencial para maximização da produtividade do álcool, como o etanol, por tonelada de biomassa vegetal.

[041] Como se percebe, a fração de hemicelulose da biomassa contém açúcares hexose e pentose, enquanto a fração da celulose contém glicose. Nas atuais operações de pré-tratamento por AFEX, somente são obtidas conversões de hemicelulose limitadas. É sabido ainda que dos açúcares extraídos, cerca de 30 a 35% é xilose e cerca de 35 a 40% é glicose (cuja maior parte é correntemente convertida somente nas etapas de pós- e pré-tratamentos). As conversões totais, bem como a produtividade total de etanol, irão variar segundo diversos fatores, como tipo de biomassa, tipo de pré-tratamento e assim por diante.

[042] Métodos convencionais utilizados para converter a biomassa em álcool incluem processos que empregam um pré-tratamento por hidrólise ácida concentrada, pré-tratamento por hidrólise ácida em dois estágios, bem como processos que empregam qualquer pré-tratamento convencional conhecido, como pré-tratamentos hidrotermais ou químicos, seguido de uma hidrólise enzimática (isto é, hidrólise catalisada por uma enzima) ou hidrólise enzimática e sacarificação simultâneas. Tais métodos de pré-tratamento podem incluir, porém, não se limitam a, hidrólise ácida diluída, métodos à base de água quente em alta pressão, isto é, tratamentos hidrotermais, como explosão de vapor e extração por água quente aquosa, sistemas de reator (por exemplo, em batelada, fluxo contínuo, contra-fluxo, escoamento e outros similares), AFEX, percolação reciclada de amônia

(ARP), tratamento por cal e um tratamento de pH.

[043] Diversos destes métodos geram a hidrólise praticamente completa da fração da hemicelulose para recuperar eficientes rendimentos elevados dos açúcares pentose solúveis. Isso também facilita a remoção física da hemicelulose e lignina circundantes, expondo a celulose ao processamento posterior. No entanto, grande parte, se não todas, das abordagens de pré-tratamento não hidrolisam significativamente a fração celulose da biomassa.

[044] Em uma realização, um pré-tratamento com o método de expansão da fibra com amônia (AFEX) é utilizado como definido neste documento. Vide ainda, por exemplo, as Patentes N<sup>os</sup> 6,106,888 ('888), 6,176,176 ('176), 5,037,663 ('663) e 4,600,590 ('590), cada uma delas sendo aqui incorporada em sua totalidade por meio de citação.

[045] Em uma realização, a biomassa é aquecida até uma temperatura de cerca de 60°C a cerca de 100°C na presença de amônia concentrada. Vide, por exemplo, Dale, B.E. *et al.*, 2004, Pretreatment of corn stover using ammonia fiber expansion (AFEX), *Applied Biochem, Biotechnol.* 115: 951-963, que é aqui incorporado em sua totalidade por meio de citação. Uma rápida queda da pressão provoca um colapso físico da estrutura da biomassa, expondo as fibras de celulose e hemicelulose, sem a degradação extrema do açúcar, comum a tantos pré-tratamentos.

[046] Praticamente toda a amônia pode ser recuperada e reutilizada enquanto a amônia remanescente serve como fonte de nitrogênio para micróbios na fermentação. Em uma realização, cerca de um (1) a 2 (dois) por cento em peso (%peso) da amônia permanece na biomassa pré-tratada.

[047] Adicionalmente, como não há um fluxo de lavagem no processo, a recuperação de matéria seca em seguida a um tratamento por AFEX é essencialmente quantitativo. Isso porque o AFEX basicamente é um processo seco a seco.

[048] A biomassa tratada por AFEX também permanece estável por períodos mais longos (por exemplo, pelo menos por até um ano) que a biomassa não tratada por AFEX e pode ser alimentada em cargas com teor de sólidos muito elevado (por exemplo, de pelo menos cerca de 40%) no processo de hidrólise enzimática ou de fermentação em comparação com pré-tratamentos de ácido diluído ou outros aquosos que não podem com facilidade superar teores de sólidos iguais a 20%.

[049] A celulose e a hemicelulose também são preservadas satisfatoriamente em um processo AFEX, mostrando pouca degradação. Desse modo, não há necessidade de neutralização antes da hidrólise enzimática da biomassa tratada por AFEX. A hidrólise enzimática da biomassa tratada por AFEX também produz fluxo limpos de açúcar para posterior fermentação.

[050] Os produtos da degradação da biomassa tratada por AFEX também foram identificados e quantificados. Um estudo deste tipo comparou palhada de milho pré-tratada por AFEX e por ácido usando técnicas de LC-MS/GC-MS. Na matéria prima pré-tratada com ácido, foram detectados mais de 40 compostos relevantes, incluindo-se ácidos orgânicos, furanos, compostos aromáticos, compostos fenólicos, amidas e oligossacarídeos. O pré-tratamento por AFEX realizado em condição moderadamente alcalina produziu pouquíssimo ácido acético, HMF e furfural. Vide, Dale, B.E. *et al.*, 2004, supra e Dale, B.E. *et al.*, 2005b, Pretreatment of Switchgrass Using Ammonia Fiber Expansion (AFEX), *Applied Biochemistry and Biotechnology*. Vol. 121–124. pp. 1133 – 1142. Vide ainda Dale, B.E. *et al.*, 2005a. Optimization of the Ammonia Fiber Explosion (AFEX) Treatment Parameters for Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover, *Bioresource Technology*. Vol. 96, pp. 2014–2018.

[051] Em uma realização, um processo modificado de pré-tratamento por AFEX é utilizado como descrito no Exemplo 1. Neste método, utiliza-se amônia gasosa, que condensa na própria biomassa.

[052] Em uma realização, as condições de pré-tratamento por AFEX são otimizadas para um tipo particular de biomassa. Tais condições incluem, porém, não se limitam a, cargas de amônia, teor de umidade da biomassa, temperatura e tempo de residência. Em uma realização, a palhada de milho é submetida a um pré-tratamento por AFEX em uma temperatura de cerca de 90 °C, amônia: razão da massa da palhada de milho seca de 1:1, teor de umidade de palhada de milho de 60% (base de peso seco, (dwb)) e tempo de residência (mantendo na temperatura alvo), de 5 (cinco) min. Em uma realização, a *switchgrass* é submetida a um pré-tratamento por AFEX em uma temperatura de cerca de 100 °C, carga de amônia de 1:1 kg de amônia: kg de matéria seca e 80% teor de umidade (dwb) em tempo de residência de 5 (cinco).

[053] Resultados da hidrólise de amostras não tratadas e tratadas por AFEX mostram 93% vs. 16% de conversão de glucano, respectivamente. O rendimento de etanol de *switchgrass* otimizada tratada por APEX foi medido para ser cerca de 0,2 g etanol/g de biomassa seca, que é 2,5 vezes mais que da amostra não tratada. Vide Dale, B.E. *et al.*, 2005b, supra.

[054] Em uma realização, aproximadamente 98% do rendimento teórico da glicose é obtido durante a hidrólise enzimática de uma palhada de milho tratada por AFEX usando 60 unidades de papel filtro (FPU) da enzima celulase /g de glucano (equivalente a 22 FPU/g de palhada seca de milho).

[055] Foi demonstrado que o rendimento do etanol aumentou em até 2,2 vezes em relação a uma amostra não tratada. Em uma realização, cargas de enzima mais baixas de 15 e 7,5 FPU/g de glucano não influenciaram significativamente o rendimento da glicose, em comparação com 60 FPU. Nesta realização, as diferenças entre os efeitos em diferentes níveis de enzima diminuíram à medida que a temperatura do tratamento aumentou. Vide, por exemplo, Dale, B.E. *et al.*, 2004, supra; e Dale, B.E. *et al.*, 2004, supra.

[056] Condições de pré-tratamento por AFEX ótimas para hidrólise e fermentação de *switchgrass* e palhada de milho também são discutidos em Dale, B.E. *et al.*, 2004, supra; Dale, B.E. *et al.*, 2005b, supra; e Dale, B.E. *et al.*, 2005b, supra.

[057] Em uma realização, é utilizado um pré-tratamento por AFEX modificado com cargas significativamente reduzidas de amônia e concentrações requeridas de amônia mais baixas. Vide Elizabeth (Newton) Sendich, *et al.*, Recent process improvements for the ammonia fiber expansion (AFEX) process and resulting reductions in minimum ethanol selling price, 2008, Bioresource Technology 99: 8429-8435 e Publicação do Pedido de Patente U.S. Nº 2008/000873 to Dale, B.E.

[058] Em uma realização, o vapor é utilizado como um pré-tratamento em lugar de ou em acréscimo ao tratamento por AFEX. No entanto, o vapor tende a reduzir a disponibilidade de açúcares, reduzindo a qualidade total do alimento animal. Independente desse fator, o vapor permanece uma realização opcional viável para pré-tratamento. Quando a biomassa está sendo peletizada, os *pellets* tipicamente ficam quentes. Além disso, a água é adicionada muitas vezes para levar a biomassa a um teor de umidade desejado, por exemplo, entre cerca de 10 e 20%, cerca de 12 e 18% e ao redor de  $15\% \pm 1\%$ . Desse modo, tipicamente há desenvolvimento de vapor antes e durante um pré-tratamento por AFE, de qualquer forma. A adição de vapor adicional pode permitir que a água seja distribuída uniformemente através do *pellet*. Quando o processo de peletização está completo, o vapor evaporará e deixará um *pellet* que está suficientemente seco, isto é, tipicamente com cerca de 5 (cinco) a 20% de umidade, muito embora a presente invenção não seja limitada.

[059] Apesar de que uma base não volátil, como o hidróxido de sódio, também possa ser utilizada para mover a lignina até a superfície, o

hidróxido de sódio remanescente após a evaporação pode interferir negativamente na aplicação futura do material tratado, como para alimento animal e outras aplicações.

[060] Devido às temperaturas que atingem a temperatura de transição do vidro dos oligômeros dentro da fibra (por exemplo, lignina, hemiceluloses), pré-tratamentos, como AFEX (e/ou vapor) também transferem tais oligômeros (primordialmente a lignina) e em algumas realizações, uma quantidade de hemicelulose, até a superfície. Uma vez na superfície, a lignina e a hemicelulose são pegajosas. Surpreendentemente, esses oligômeros (lignina ou lignina e hemicelulose) contêm pegajosidade suficiente para conferir propriedades pelo menos comparáveis a de um aglutinante adicionado (como o termo é definido neste documento). Desse modo, os inventores revelam que é desnecessário curar a biomassa pré-tratada (por exemplo, com calor) antes de transformá-la em *pellets*. Adicionalmente surpreendente e inesperada é a observação de que é desnecessário adicionar aglutinante em qualquer forma para produzir *pellets* com propriedades pelo menos tão boas quanto, se não superiores, às dos *pellets* convencionais que contêm aglutinante. A capacidade de omitir a etapa de adição cura e/ou adição de aglutinante permite ainda economia de custo significativa durante a produção, levando a um produto que não apenas é ambientalmente verde, mas altamente econômico e transportável, incluindo-se o transporte por meios convencionais.

[061] Em uma realização, o dispositivo de densificação utiliza um sistema de engrenagem para comprimir a biomassa através de um canal afunilado entre dentes de engrenagem adjacentes. Este dispositivo de densificação opera em temperaturas inferiores a 60°C. (Vide o Exemplo 2). Em uma realização o consumo de energia é minimizado e as características de processamento posterior e físicas são otimizadas.

[062] Em uma realização, um dispositivo de peletização alternativo é utilizado para formar *pellets* de forma cilíndrica mais convencional (Vide o Exemplo 4).

[063] Em uma realização, é fornecido um processo integrado de densificação e pré-tratamento de biomassa. Em uma realização particular, é utilizado um pré-tratamento por expansão da fibra por (AFEX) junto com um processo de compactação para produzir particulados de biomassa densificada (daqui por diante denominado "*pellets*"), em um processo que não requer a adição de aglutinante.

[064] Em uma realização, os *pellets* têm uma densidade inerente de pelo menos 10 (dez) vezes a da biomassa enfardada (que é de cerca de 192,2 a cerca de 240,28 kg/m<sup>3</sup> (cerca de 12 a cerca de 15 lb/ft<sup>3</sup>)). O uso de um processo integrado como aqui descrito elimina a necessidade de posterior pré-tratamento na usina de processamento e ainda minimiza a distância que os fardos de matéria prima de baixa densidade precisam ser transportados.

[065] Em uma realização, *pellets* densificados são transportados a instalações de processamento usando a infra-estrutura de manipulação e transporte existente utilizada para os grãos.

[066] Em uma realização, as condições de AFEX são otimizadas de acordo com o tipo de biomassa que é processada para aumentar as propriedades de aglutinação e aumentar a eficiência de hidrólise em seguida à densificação e armazenamento.

[067] Espera-se ainda que características de processamento posteriores venham a ser pelo menos tão satisfatórias ou superiores às da biomassa não densificada em termos de hidrólise, taxas de fermentação, rendimento e outras mais.

[068] Em uma realização, são fornecidos *pellets* de biomassa provenientes de AFEX sem adição de aglutinante. Contrariamente aos

*pellets* convencionais que contêm aglutinantes, os *pellets* de AFEX inusitados aqui descritos têm uma superfície externa não floculada substancialmente lisa, provavelmente devido à presença de lignina e, em algumas realizações, hemicelulose, sobre a superfície externa do *pellet*, que essencialmente serve como um tipo de cobertura. Como tal, os *pellets* de AFEX não são suscetíveis à flocagem (perda de massa) assim como acontece com um *pellet* convencional que não tem cobertura e contém flocos removíveis sobre sua superfície externa. Diversamente aos *pellets* convencionais que contêm determinados aglutinantes, como a água, os quais são de aparência fosca, os *pellets* de biomassa por AFEX inusitados têm uma aparência brilhante. Em algumas realizações, a presença de lignina e/ou hemicelulose não se restringe apenas à superfície, mas é encontrada mais profundamente no interior de poros microscópicos da partícula de biomassa. Portanto, o *pellet* de AFEX pode agregar benefícios, como a combustão/co-queima mais eficiente com carvão de lignita que um *pellet* convencional cujo aglutinante adicionado está quimicamente restrito somente à superfície da partícula da biomassa.

[069] Os *pellets* de AFEX são ainda menos flexíveis e, portanto, tendem a ser mais retos que os *pellets* convencionais. Surpreendentemente, os *pellets* de AFEX inusitados demonstram uma “sensação” mais dura (e provavelmente são menos frágeis) em comparação à sensação mais suave de um *pellet* convencional. Testes de dureza (Exemplo 4) revelam que o *pellet* de AFEX é inicialmente mais robusto antes de romper repentinamente. Por outro lado, um *pellet* convencional, como um *pellet* não produzido por AFEX, apesar de manter resistência por um período mais longo, é essencialmente mais “compressível” ou “amassável” que o *pellet* de AFEX inusitado (mais comparável à maciez de um “charuto”). Em uma realização, um *pellet* AFEX-CS é pelo menos 21% mais duro e demonstra pelo menos

20% menos variabilidade na dureza. Em uma realização, os *pellets* de AFEX inusitados exibem menos deformação que os *pellets* convencionais (Vide, por exemplo, a Tabela 7). É provável que os *pellets* de AFEX produzidos a partir de outros tipos de biomassa venham a demonstrar resultados similares ou melhores.

[070] A lignina em geral é mais escura que os demais componentes no material vegetal, então o material resultante é notavelmente de aparência mais escura que um material não circundado substancialmente por lignina. Veja, por exemplo, a Figura 2, que mostra uma imagem de um *pellet* não AFEX-CS™ contendo aglutinante (202) e de um *pellet* AFEX-CS™ (204).

[071] Em uma realização, os *pellets* de AFEX-CS têm uma gravidade específica de até 1,16 em comparação a um *pellet* não produzido por AFEX com uma gravidade específica não superior a 0,87, muito embora não seja limitada a tanto. Como os *pellets* de AFEX parecem ser menos porosos e demonstram ainda propriedades superiores de dureza em comparação aos *pellets* convencionais, os *pellets* de AFEX provavelmente mostram propriedades aprimoradas de armazenamento em curto e longo prazo, incluindo-se, escoabilidade, resistência à compressão, solubilidade em água, absorção e vida de prateleira total, com reduzida suscetibilidade à degradação em função do calor, insetos e fatores semelhantes.

[072] É esperado ainda que os *pellets* de AFEX venham a exibir uma melhor escoabilidade. Testes complementares, como observado nos exemplos prognósticos, quantificarão o grau de aperfeiçoamento.

[073] Os *pellets* resultantes são úteis em uma variedade de aplicações, incluindo-se, sem, no entanto limitar-se a, alimento animal, conversão química, aplicações bioquímicas, aplicações para geração de eletricidade (por exemplo, combustão em um aquecedor), combustível para

forno para combustão de biomassas e como um componente em materiais sólidos, como painéis de fibra e material de construção fibroso extrudado.

[074] O pré-tratamento com amônia nos vários processos de AFEX aqui descritos dissolve uma determinada quantidade de lignina e ainda leva uma quantidade significativa de lignina do interior de um material vegetal até a superfície externa ou bordas externas da fibra. Como resultado, o material é mais facilmente digerido pelos animais. Em uma realização, uma combinação de *pellets* de AFEX inusitados como aqui descrito junto com aditivos e cargas adequados como é do conhecimento do estado da técnica produz um alimento animal inusitado.

[075] Uma mesclagem dos *pellets* de AFEX inusitados com carvão proporciona um material inusitado de abastecimento em usinas energéticas.

[076] A logística da colheita, manuseio, transporte e armazenamento de matéria prima de baixa densidade aparente é um desafio significativo à bioeconomia em desenvolvimento. Presumindo um rendimento de 265 l/ton (70 gal/ton), a biomassa enfardada em uma densidade de 120 kg/m<sup>3</sup> exigiria mais de dez vezes o volume de material para um dado volume de etanol em comparação ao grão de milho. Esta densidade aparente mais baixa não permitirá que caminhões atinjam a capacidade de peso máxima, aumentando ainda mais o número de caminhões necessários para o suprimento de matéria prima. Foi demonstrada a densificação da biomassa de biomassa não tratada através de um processo de peletização por extrusão, porém com um custo que limita a capacidade de custos líquidos mais baixos para entrega da matéria prima.

[077] Com a evolução da bioeconomia, produtores individuais necessitarão de flexibilidade para vender sua biomassa para o mercado bioenergético como garantia econômica. Por exemplo, com o uso de centros de

processamento de biomassa regional (RBPCs) (dentro de uma área de 8 a 16 quilômetros, por exemplo), fardos redondos podem ser transportados usando a infra-estrutura e os equipamentos existentes da indústria de transporte. Como os RBPCs serão dimensionados apropriadamente, as distâncias de transporte para fardos redondos serão minimizadas. Mais ainda, a presença de múltiplos RBPCs distribuídos minimizará a necessidade de armazenamento em longo prazo de fardos redondos. O armazenamento em prazo mais curto utilizaria invólucros de fardos e outros métodos correntes para minimização dos custos. Com o uso do sistema integrado e inusitado de pré-tratamento por AFEX/densificação aqui descrito, os *pellets* densificados serão transportados com mais eficiência aos locais de processamento centralizados.

[078] A presente invenção será adicionalmente descrita fazendo referência aos exemplos a seguir, os quais são oferecidos como ilustração complementar às várias realizações da presente invenção. Cabe perceber, no entanto, que muitas variações e modificações podem ser realizadas enquanto permanecerem dentro do escopo da presente invenção.

#### **EXEMPLO 1**

[079] A palhada de milho (CS) (tudo que restar após a colheita do grão, tipicamente incluindo caules e folhas sem espigas) de uma planta de milho híbrido (*Zea mays L.*) cultivada no Michigan State University (MSU) Agronomy Center Field (Campo do Centro de Agronomia da Universidade do Estado de Michigan) foi colhida em outubro de 2007 e armazenada a temperatura ambiente em sacolas individuais de 5 (cinco) kg que foram alojadas em uma lixeira de 113 litros (30 gal). *Switchgrass* (SG) da variedade de semente de baixada “Alamo”, *Panicum virgatum L.* cultivada no campo de Thelen localizado em Farm Lane na MSU, foi colhida em outubro

de 2005 e armazenada em sacolas plásticas da marca Ziploc® em um congelador a (4)°C.

[080] A CS e SG foram individualmente submetidas a um pré-tratamento por AFEX comparável aos métodos descritos nas Patentes U.S. '888, '176, '663 e '590 citadas acima, mas com determinadas modificações. Especificamente, ao invés de aplicar amônia líquida à biomassa e deixar que a amônia e a biomassa reajam como no pré-tratamento por AFEX convencional, foi empregada amônia gasosa. Permitindo que o gás quente de amônia condense diretamente sobre a biomassa mais fria, a amônia e a biomassa são misturadas satisfatoriamente.

[081] O pré-tratamento por AFEX gasosa foi realizado no Biomass Conversion Research Laboratory em Michigan State University, East Lansing, Michigan. Salvo citação em contrário, foram empregados equipamentos de laboratório padrões disponíveis em laboratórios equipados de forma convencional. O pré-tratamento por AFEX foi realizado em uma capela de ventilação aprovada com velocidade de face mínima do caixilho de vidro protetor de 22,86 metros/minuto (75 pés/minuto).

[082] Um reator de bancada Modelo 4254 da Parr Instruments (daqui por diante "reator 4254") foi empregado para este teste. A câmara de reação foi primeiramente colocada em uma manta térmica do reator 4254. Uma sonda de temperatura de acoplamento em T do tipo foi conectada a um controlador (de aquecimento) Modular da Parr Instruments Modelo 4843 (daqui por diante "controlador 4843") em uma extremidade e à câmara de reação na outra extremidade colocando a sonda de temperatura de encontro à parede interna da (metade da distância inferior) câmara de reação. A câmara de reação foi então coberta com uma peça de metal laminar inoxidável circular personalizada que tem um recorte de relevo em diâmetro de aproximadamente 12,7 cm (cerca de (5) polegadas) para a sonda de

temperatura. O controlador foi ligado para baixo (com um interruptor de aquecedor vermelho) e um controlador temperatura do tipo J (azul) mostrou uma leitura de temperatura ambiente de cerca de  $25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ .

[084] Um conector de pressão CX 105 par térmico do tipo K (amarelo) (visor vermelho) e (verde) da marca Omega (com escritórios em Stamford, CT) (visor verde) do controlador foram brevemente conectados para testar as sondas de cobertura do reator 4254. O visor vermelho mostrou uma leitura de temperatura ambiente de cerca de  $25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ . O visor verde mostrou uma leitura de pressão de uma (1) atm de -0,34 a cerca de 0,34 atm (cerca de -5 a cerca de 5 psig). Os conectores amarelo e verde e a cobertura do reator 4254 foram então colocados de lado e a temperatura de pré-aquecimento azul foi ligada para pré-aquecer o reator 4254 até uma temperatura alvo da temperatura ambiente de  $+20^{\circ}\text{C}$ . O visor azul foi observado por cerca de 5 (cinco) minutos para garantir que a temperatura azul aumentasse em uma taxa de cerca de 3 (três) $^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ .

[085] Um analisador de umidade Sartorius MA35 (Goettingen, Alemanha) foi empregado para determinar o teor de umidade de cada uma das amostras de biomassa. As medições de umidade iniciais para as amostras foram tipicamente 5 (cinco) a 10 (dez) % de base úmida da umidade total (mwb). O peso seco de cada amostra adicionada ao reator 4254 foi de 150 g de peso seco, ou seja, "biomassa seca". Uma quantidade de biomassa foi então pesada para resultar em 150 g de biomassa seca (como fornecido pelo cálculo da umidade total). Por exemplo, para uma amostra de biomassa contendo 5 (cinco) % de umidade total (mwb), seria realizado o cálculo a seguir:  $x$  (g) de água na biomassa =  $150 \text{ g de biomassa seca} / (1 - 0,05) - 150 \text{ g de biomassa seca}$ . Determinar "x" resulta em 7,9 g de água presente na biomassa.

[086] Foi feito então um cálculo para determinar a quantidade

de água deionizada a ser adicionada a cada amostra. Para a palhada de milho, o percentual desejado de água total em relação à biomassa seca foi de 60%. Para a *switchgrass*, o valor desejado foi de 80%. Esses valores foram selecionados por representarem as respectivas umidades de biomassa ótimas para os rendimentos máximos de glicose e xilose procedentes da hidrólise enzimática depois da AFEX.

[087] Portanto, para uma amostra de palhada de milho com 7,9 g de água já presente, mas exigindo um teor de umidade de 60% (dwb), o cálculo adiante seria realizado:

**[088]x (g) água a ser adicionada à biomassa = (0,6 \*150 g de biomassa seca) -7,9 g de água já na biomassa.**

[089] Determinar “x” resultaria em 82,1 g de água a ser adicionada. O peso total de uma amostra de 150 g (dwb) de palhada de milho neste exemplo seria de 82,1 g + 7,9 g + 150 g = 240 g. Água foi nebulizada sobre cada amostra de biomassa com uma garrafa d’água até que o peso total (biomassa seca (g) + água desejada (g)) fosse alcançado. A biomassa foi coberta uniformemente com água misturando a biomassa.

[090] Foi pesado um cilindro de amônia vazio de 500 ml que tem um nível de carga máxima de 208 g contêiner de pressão de aço inoxidável repuxado 316 Parker de 500 ml (daqui por diante “cilindro Parker”) com válvula de esferas de duas vias de alta pressão da série 83 da Swagelok® nas duas extremidades, produzido por Swagelok Co. (com escritórios em Chicago, IL). Como 8 (oito) g foram determinados como a amônia residual aproximada deixada no cilindro após conclusão desta etapa, o peso total do cilindro e da amônia requeridos para o pré-tratamento por AFEX foi determinado adicionando 8 (oito) g ao peso da quantidade de amônia necessária.

[091] O cilindro Parker foi fixado a um tanque de amônia

estoque da marca Airgas™ (com tubo de sifão) produzido por Airgas, Inc. (Radnor, PA), abrindo a válvula de admissão no tanque de amônia, seguido pela abertura da válvula de admissão no cilindro Parker. O cilindro Parker foi abastecido até que resfriasse e não foi mais possível ouvir qualquer ruído de abastecimento do cilindro (tempo decorrido foi de aproximadamente um (1) min). A válvula de saída no tanque de amônia foi aberta a cerca de 1/4 de sua extensão. Após alguns ensaios, determinou-se que demorava cerca de 20 segundos para adicionar 158 g de amônia ao cilindro Parker. A partir de então, todas as válvulas foram fechadas, começando com a válvula de saída do cilindro Parker e finalizando com a válvula de saída no tanque de amônia. O cilindro Parker foi pesado para garantir que o peso total fosse equivalente ao peso esperado. Parte da amônia foi liberada sob a capela se o peso fosse muito alto. Quando não era o bastante, a etapa acima era repetida.

[092] O cilindro Parker, agora contendo amônia, foi aquecido primeiramente envolvendo em fita térmica Briskheat da marca BH Thermal (Columbus, OH) e plugando no controlador de fita térmica Briskheat da marca BH Thermal (Columbus, OH). A pressão do cilindro começou em 0-125 psig (dependendo da temperatura da amônia dentro do cilindro, pois esfriava durante a etapa de abastecimento). O cilindro Parker foi aquecido a 600 psig (40 bar), ajustável de 400 psig (27 bar) para reações “mais frias” (80°C) a 1000 psig (70 bar) para reações mais quentes (160°C). A pressão aumentava lentamente, mas sempre em uma taxa menor que 0,034 atm/seg (5 (cinco) psig/seg) (3,45 kPa/seg).

[093] A biomassa desejada foi então adicionada à câmara de reação. A sonda de temperatura (preta) foi removida da câmara de reação e colocada em uma fenda na lateral da manta térmica o que permitia que a temperatura da superfície externa da câmara de reação fosse medida. A temperatura do visor (azul) foi ajustada (usando as teclas de seta) +20 graus

além do pré-aquecimento original para permitir o aquecimento continuado da câmara de reação.

[094] A cobertura da câmara de reação foi substituída e um funil adicionado. A amostra de biomassa selecionada foi então vertida no funil até a câmara de reação. Uma vez adicionada, a ponta da sonda de temperatura (amarela) foi completamente coberta com a biomassa e observou-se que tinha cerca de 2,54 cm (cerca de uma (1) polegada) a partir do bocal de admissão de amônia da cobertura. O funil foi então removido, a cobertura devolvida ao topo do reator 4254 e as braçadeiras foram apertadas com cavilhas para fixar no local.

[095] O cilindro Parker foi então fixado à câmara de reação. Uma bomba a vácuo Welch Modelo 8803 (Niles, Illinois) também foi fixada à câmara de reação. A válvula de vácuo no reator 4254 foi aberta e o vácuo foi ligado à bomba de ar a partir do reator 4254 por um (1) minuto. A válvula de vácuo foi fechada e o vácuo desligado. A sonda de temperatura (amarela) e o conector de pressão (verde) foram plugados no controlador 4843'. A válvula no cilindro de amônia (somente) conduzindo à câmara de reação foi aberta.

[096] A reação de AFEX foi iniciada abrindo a válvula do reator 4254 conectada ao cilindro Parker. Quando a pressão entre o cilindro de amônia Parker e a câmara de reação foi equalizada, as válvulas entre o cilindro de amônia e a câmara de reação foram fechadas (isto é, após cerca de um (1) min). A fita térmica no cilindro Parker também foi desligada. O aquecedor do reator 4843 foi deixado em um ajuste baixo em 20°C acima da temperatura original utilizada no pré-aquecimento. Após cerca de um (1) minuto a temperatura do visor (vermelho) e da pressão (verde) foram registrados. Quando a temperatura do visor (vermelho) não atingia >100 °C em 1 minuto, significava que a matéria prima não estava tocando a sonda de

temperatura. A temperatura e a pressão foram registradas aproximadamente a cada 5 (cinco) minutos a partir de então.

[097] Iniciando aproximadamente 5 (cinco) minutos antes da etapa de expansão citada abaixo, o vácuo foi destacado da cobertura da câmara de reação 4524. O tubo do cilindro de amônia foi removido da cobertura da câmara de reação. A câmara de reação foi girada para que a válvula de liberação de pressão 4524 ficasse voltada para o fundo da capela de ventilação de fume. O caixilho da capela de ventilação foi ajustado para uma velocidade de face máxima (75 pés /minuto - 22,86 metros/minuto recomendada). Etapa de expansão: Foi utilizada proteção para os ouvidos. A pressão da amônia em 4524 foi liberada abrindo a válvula de liberação de pressão rapidamente.

[098] A cobertura da câmara de reação foi removida. A biomassa foi removida e colocada em uma bandeja e deixa sob a capela de ventilação para permitir a volatilização do vapor de amônia vapor. A biomassa de AFEX secou ao ar de um dia para o outro. O cilindro Parker foi pesado para determinar os gramas residuais de amônia aplicados à biomassa e o peso foi registrado. A amônia remanescente (aproximadamente 8 g) foi liberada do cilindro Parker dentro da capela de ventilação.

## **EXEMPLO 2**

### **MATERIAIS DE PARTIDA E PREPARAÇÃO DA AMOSTRA**

[099] Empregou-se palhada de milho (CS) obtida da mesma fonte que o Exemplo 1. Duas amostras, de 2 (dois) kg cada, de cada tipo de biomassa foram então submetidas ao pré-tratamento por AFEX de acordo com o método descrito no Exemplo 1. Após o pré-tratamento, as amostras foram densificadas usando um dispositivo de peletização (Federal Machine Co. em atividade como ComPAKco, LLC, Fargo, ND) para produzir *pellets*

palhada de milho por AFEX (AFEX-CS) e *pellets* de *switchgrass* por AFEX (AFEX-SG).

[0100] A Figura 1 mostra uma imagem de quatro produtos resultantes, que incluem 7 (sete) g de AFEX-CS 102, 12 g de AFEX-SG 104, um *pellet* de 22 g de AFEX-CS 106 e um *pellet* de 23 g de AFEX-SG 108. Os *pellets* AFEX-CS e AFEX SG, 106 e 108, respectivamente, tinham uma forma substancialmente retangular. Os dois *pellets* 106 e 108 tinham cerca de 2,54 cm (cerca de um (1) de polegada) de largura, cerca de 1,27 (0,5 polegada) de profundidade e cerca de 10,16 a cerca de 12,7 cm (cerca de 4 (quatro) a cerca de 5 (cinco) polegadas) de comprimento. (o comprimento do *pellet* é dependente do uso de ajuste particular na máquina ComPAKco).

[0101] Esta imagem ilustra que apenas 7 (sete) a 12 gramas de biomassa não peletizada, como AFEX-CS 102 e AFEX-SG 104, ocupa mais espaço que um *pellet* de 22 ou 23 g, como o *pellet* AFEX-CS 106 e o *pellet* AFEX-SG 108. Neste caso, a biomassa não peletizada (102 e 104) ocupa cerca de 570 a cerca de 980% mais espaço que a biomassa peletizada (106 e 108).

### **TESTES REALIZADOS**

[0102] Diversas amostras adicionais foram preparadas na maneira descrita acima e submetida a testes físicos preliminares como Ângulo de Repouso (°) de acordo com o método descrito em Carr, R. L. Jr. 1965. Evaluating flow properties of solids. *Chemical Engineering* 72(3): 163-168.

[0103] A Condutividade Térmica (W/m°C) foi determinada com um medidor de propriedades térmicas (KD2, Decagon Devices, Pullman, WA) que utilizou a técnica da sonda de fonte de aquecimento linear descrita em Baghe-Khandan, M., S. Y Choi e M.R. Okos. 1981, Improved

line heat source thermal conductivity probe, *J. of Food Science* 46(5):1430-1432.

[0104] A atividade da água foi medida usando um medidor de atividade da água calibrado (AW Sprint TH 500, Novasina, Talstrasse, Suíça).

[0105] A densidade aparente ( $\text{kg/m}^3$ ), densidade verdadeira ( $\text{kg/m}^3$ ) e a porosidade foram determinadas usando um picnômetro multivolume (Micromeritics modelo 1305, Norcross, GA) como descrito em Sahin, S. e S. G. Sumnu. 2006, Physical properties of foods, Nova York, NY: Springer Science Media, LLC.

[0106] O teor de umidade (% db) foi determinado pelo método padrão ASAE S352.1 usando a escala laboratorial ISOTEMP (modelo número: 838F, Fisher Scientific, Pittsburg, PA) como descrito em *ASAE Standards*. 51<sup>a</sup> ed. 2004. S352.1: Moisture measurement -- Grain and seeds, St. Joseph, Mich.: ASABE.

[0107] As propriedades de cor ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) foram medidas usando um espectro colorímetro (LabScan XE, Hunter Associates Laboratory, Reston, VA).

[0108] A redondeza e a esfericidade foram determinadas usando um microscópio estéreo Olympus SZH10 com uma câmera digital DP, seguido de análise de imagem das partículas pelo software Image Pro Plus®.

[0109] O índice de solubilidade em água (%) e o Índice de Absorção de Água (-) foram calculados usando o método descrito em Anderson, R. A., H. F. Conway, V. F. Pfeifer e E. L. Griffin. 1969, Gelatinization of corn grits by roll e extrusion cooking, *Cereal Science Today* 14 (1): 4.

[0110] Os resultados são mostrados na Tabela 1 abaixo:

**TABELA 1****PROPRIEDADES FÍSICAS DE PELLETS AFEX-CS E SG VS. AFEX-CS E AFEX-SG \***

Tipo de Biomassa	AoR (°)	TC (W/m°C)	aw (-)	BD (kg/m <sup>3</sup> )	Porosidade (-)	TD (kg/m <sup>3</sup> )	MC (% dwb)	Coloração			Redondeza (-)	Esfericidade (-)	WAI (-)	WSI (%)
								L*	a*	b*				
Pellets de switchgrass por AFEX	57,4a	0,035b	0,575c	547,2a	0,487	918a	13,9b	21,7b	2,21c	6,47b	0,56a	0,64a	6,30b	6,74a
Biomassa de switchgrass por AFEX	56a	0,055a	0,787a	b -	0,640a	c -	29,3a	17,8c	2,20c	5,94b	0,635a	0,52c	6,17b	6,14a
Pellets de palhada de milho por AFEX	60,6a	0,04ab	0,451b	549,2a	0,376b	722b	7,41c	21,5b	3,14b	6,70b	0,45b	0,6b	7,14ab	4,36a
Biomassa de palhada de milho por AFEX	54,4a	0,045ab	0,672b	b -	0,657a	c -	16,7b	24,2a	3,69a	8,81a	0,56a	0,61ab	8,03a	5,63a

\* Letras similares para uma dada propriedade não é significativamente diferente em  $\alpha=0,05$

n=2 para todas as propriedades analisadas

AoR – Ângulo de Repouso (°); TC – Condutividade Térmica (W/m°C); aw – Atividade da Água (-); BD – Densidade aparente (kg/m<sup>3</sup>); TD – Densidade Verdadeira (kg/m<sup>3</sup>); MC – Teor de umidade (% db); L\* - Brilho ou luminosidade; a\* - vermelho ou verde; b\* - amarelo ou azul; WAI – Índice de Absorção de Água (-); WSI – Índice de Solubilidade em Água (%)

### **CONCLUSÃO**

[0111] Os *pellets* de AFEX-CS (por exemplo, 106) e os *pellets* de AFEX-SG (por exemplo, 108), tinham uma superfície relativamente lisa e permaneciam ligados durante o manuseio. Os *pellets* de AFEX da palhada de milho e de *switchgrass* possuem porosidade, índice de adsorção de água, atividade de água e teor de umidade mais baixos em comparação às amostras não peletizadas de AFEX. Essas propriedades são uma indicação da melhor capacidade de armazenamento para a biomassa peletizada. Porosidade mais baixa, densidade aparente mais alta e densidade verdadeira mais alta dos *pellets* também são indicadores de custos de remessa reduzidos.

[0112] Os *pellets* exibiam outras propriedades desejáveis, como mostra a Tabela 1. Em particular, os *pellets* demonstraram um alto ângulo de repouso. O ângulo de repouso de um *pellet* é definido com um ângulo entre o plano horizontal e o plano de contato horizontal entre dois *pellets* quando o *pellet* superior está quase deslizando sobre o inferior. Isto também é conhecido como ângulo de atrito. Portanto, as partículas têm um valor esperado de 45 graus. Os *pellets* de palhada de milho e os *pellets* de *switchgrass* testados neste documento exibiram ângulos de repouso mais elevados que os ângulos de repouso esperados de 57,4 e 60,6, respectivamente, como mostra a Tabela 1. Estes provavelmente estão relacionados à geometria substancialmente retangular dos *pellets*.

### **EXEMPLO 3**

[0113] A finalidade deste experimento foi comparar as propriedades de hidrólise dos *pellets* de AFEX-CS em comparação à biomassa de AFEX-CS (isto é, não peletizada).

### **MATERIAIS DE PARTIDA**

[0114] Foi empregada a palhada de milho (CS) obtida da mesma fonte conforme descrita no Exemplo 1. Realizou-se um pré-tratamento por

AFEX na CS do mesmo modo descrito para o Exemplo 1. Os *pellets* foram produzidos de acordo com o método descrito no Exemplo 2.

[0115] As amostras testadas incluíram 1,7 g de biomassa de AFEX-CS, um *pellet* de AFEX-CS de 1,6 g e 2,2 g de AFEX-CS encharcado em 100 ml de água deionizada a 25°C por 5 (cinco) minutos antes da hidrólise para produzir um *pellet* de AFEX-CS encharcado.

### **PROCEDIMENTO**

[0116] Após serem colocadas em um béquer de 500 ml, foi realizada uma hidrólise enzimática em cada amostra de acordo com um protocolo laboratorial padrão em uma carga de hum (1)% de teor de sólidos. Vide, por exemplo, Shishir P.S. Chundawat, Balan Venkatesh, Bruce E. Dale, 2005, Effect of particle size based separation of milled corn stover on AFEX pretreatment and enzymatic digestibility, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 96, Edição 2, págs 219-231.

[0117] Quinze Unidades de Papel Filtro (FPU) de uma enzima, especificamente a celulose completa Spezyme® CP (Genencor®, uma Divisão da Danisco, com escritórios em Rochester, NY), foi adicionada. As amostras foram incubadas a 50°C em uma incubadora Innova 44 de New Brunswick, (Edison, NJ) enquanto agitadas a 150 RPM dentro da incubadora. Observações e amostras foram obtidas às 6 horas, 24 horas e 72 horas do tempo de incubação.

### **RESULTADOS**

[0118] Uma inspeção visual dos hidrolisados resultantes indica que cada uma das três amostras completamente dissolveu imediatamente com a adição de água. (Figura 3B). Portanto, fica evidente que todas as três amostras hidrolisaram substancialmente no mesmo grau em um período de tempo substancialmente idêntico.

[0119] Amostras de aproximadamente 2 (dois) ml amostras obtidas da incubadora foram filtradas e corridas em um cromatógrafo líquido de

alta pressão Shimadzu (HPLC) Modelo LC-2010HT com ELSD-LT para determinar a conversão de glucanos e xilanos.

[0120] Figuras 3A-3E são imagens de três amostras de biomassa tiradas em diversos momentos, incluindo AFEX-CS, *pellets* de AFEX-CS e *pellets* de AFEX-CS encharcados.

[0121] As Figuras 4A e 4B são gráficos de hidrólise comparativos mostrando a conversão de glucanos das amostras mostradas nas Figuras 3A-3E. Como é possível observar, a conversão de glucanos permanece substancialmente a mesma através de cada amostra.

[0122] A Tabela 2 mostra o percentual de glucano convertido em glicose em diversos momentos em cada uma das amostras.

**TABELA 2**

**PERCENTUAL DE GLUCANO CONVERTIDO EM GLICOSE**

<b>Tipo de Biomassa</b>	<b>% conversão de glucano (em glicose) 6h</b>	<b>% conversão de glucano (em glicose) 24h</b>	<b>% conversão de glucano (em glicose) 72h</b>
AFEX CS	44,3	61,7	71,4
<i>Pellet</i> de AFEX CS	48,3	65,9	73,7
<i>Pellet</i> de AFEX CS Encharcado	47,5	64,0	71,3

[0123] A Tabela 3 mostra o percentual de glicose total produzida entre amostragens.

**TABELA 3**

**PERCENTUAL DE GLICOSE TOTAL PRODUZIDA ENTRE AMOSTRAGENS**

<b>Tipo de biomassa</b>	<b>% total glicose 6h</b>	<b>% total glicose 24h</b>	<b>% total glicose 72h</b>
AFEX CS	44,3	17,4	9,7
<i>Pellet</i> de AFEX CS	48,4	17,5	7,8
<i>Pellet</i> de AFEX CS Encharcado	47,5	16,5	7,3

[0124] A Tabela 4 mostra percentual de xilano total convertido em xilose e xilano total em cada amostra antes da hidrólise.

**TABELA 4**

**PERCENTUAL DE XILANO TOTAL CONVERTIDO EM XILOSE**

<b>Tipo de biomassa</b>	<b>% conversão de xilano (em xilose) 6 h</b>	<b>% conversão de xilano (em xilose) 24 h</b>	<b>% conversão de xilano (em xilose) 72 h</b>	<b>Xilano total (g)</b>
AFEX CS	16,5	29,7	37,9	0,42
<i>Pellet</i> de AFEX CS	24,1	39,6	48,0	0,38
<i>Pellet</i> de AFEX CS Encharcado	11,8	19,3	23,4	0,72

[0125] A Tabela 5 mostra o percentual de total xilose produzido entre amostragens.

**TABELA 5**

**PERCENTUAL DE TOTAL XILOSE PRODUZIDO ENTRE AMOSTRAGENS**

<b>Tipo de biomassa</b>	<b>% total xilose 6h</b>	<b>% total xilose 24h</b>	<b>% total xilose 72h</b>
AFEX CS	16.5	13.2	8.1
<i>Pellet</i> de AFEX CS	24.1	15.5	8.4
<i>Pellet</i> de AFEX CS Encharcado	11.8	7.5	4.0

**CONCLUSÃO**

[0126] A hidrólise substancialmente instantânea (por exemplo, molhamento e dispersão) no *pellet* de AFEX- CS demonstra que a peletização da biomassa da palhada de milho não afeta a hidrólise. É provável que outros *pellets* de AFEX produzidos de outros materiais de

biomassa se comportem de maneira similar. Na realidade, como mostra a Figura 3B, grande parte da biomassa em cada *pellet* é convertida em açúcar no período de seis (horas), o que é uma comparação favorável em relação à amostra de biomassa compars não peletizada de AFEX-CS. Adicionalmente, os dois *pellets* (*pellet* AFEX-CS e o *pellet* de AFEX-CS encharcaram) hidrolisaram praticamente no mesmo grau da amostra não peletizada. Esta determinação foi realizada observando os sólidos remanescentes após 72 horas (Figura 3E). Como as três amostras tinham praticamente conversões idênticas, o teste foi concluído em 72 horas. Estes resultados estão confirmados nas Figuras 4A e 4B.

#### **EXEMPLO 4**

[0127] Este teste foi realizado para determinar a dureza comparativa entre *pellets* de AFEX-CS e *pellets* distintos de AFEX-CS.

#### **MATERIAIS DE PARTIDA**

[0128] A CS obtida da mesma fonte conforme descrita no Exemplo 1 foi empregada neste teste. Parte da CS foi submetida ao pré-tratamento por AFEX como descrito no Exemplo 1. Não foi efetuado qualquer tratamento adicional na biomassa tratada por AFEX antes da peletização, incluindo-se qualquer adição de aglutinante e qualquer secagem artificial (eventual evaporação ocorrendo ao ar livre na temperatura ambiente é considerada desprezível durante o curso do procedimento de teste).

[0129] A porção remanescente passou por um procedimento distinto (não AFEX), que incluiu adicionar aproximadamente 5 (cinco) a 10 (dez) g de água por 100 g de CS para levar o teor de umidade da biomassa a 15% de umidade (wb) antes da peletização.

[0130] A biomassa do pinheiro Lodgepole do Driftmier Engineering Laboratory na University de Georgia (Athens, GA) também passou por um procedimento similar distinto da AFEX e pelo fato de a umidade da

biomassa ter sido medida como superior a 15%, foi colocada em um secador até que atingisse 12-15% de umidade.

[0131] Dez (10) *pellets* de AFEX-CS e 10 (dez) *pellets* não oriundos de AFEX-CS foram formados com uma Máquina de *Pellet* Yankee Modelo 400 (Yankee Pellet Mill, Effingham, NH), um moinho de matriz centrífuga que produz *pellets* atualmente considerada o padrão da indústria. Dez (10) *pellets* de pinheiro não oriundos de AFEX foram peletizados usando uma Máquina de *Pellet* California, Modelo CL (CPM, Crawfordsville, IN).

[0132] Os *pellets* produzidos nestas duas máquinas têm uma forma substancialmente cilíndrica e têm cerca de seis (6) mm de diâmetro. O comprimento pode ser variado conforme desejado, mas em geral é mais uniforme que o dispositivo utilizado acima no Exemplo 2. Para fins de teste, os *pellets* tinham cerca de 2,54 cm (uma polegada).

#### **PROCEDIMENTO**

[0133] Os *pellets* foram testados para dureza usando um aparelho de teste da Dureza/Pressão Hidráulica 12T de Carver Laboratory com medidor de 400PSI (Carver, Wabash, IN). Especificamente, este teste mediu a intensidade de força necessária para esmagar cada *pellet* além de seu limite de elasticidade. A determinação do “limite de elasticidade” foi realizada por meio de treinamento da observação e “percepção”. Especificamente, aplicou-se pressão a cada *pellet* até que o testador observasse e percebesse que o *pellet* tinha “cedido”. Múltiplos *pellets* foram testados e determinadas a dureza média, isto é, a pressão requerida para fazer com que os *pellets* deformassem (Tabela 6) e a elasticidade média (Tabela 7).

#### **RESULTADOS**

[0134] Os resultados comparativos da dureza são mostrados abaixo na Tabela 6:

**TABELA 6****DUREZA COMPARATIVA DE PELLETS PARA PELLETS DE AFEX E NÃO ORIUNDOS DE****AFEX**

<b><i>Pellets não oriundos de AFEX (psi)</i></b>	<b><i>Pellets de AFEX (psi)</i></b>	<b><i>Pellet de pinheiro não oriundo de AFEX</i></b>
140	120	125
130	120	125
70	100	75
100	140	90
90	140	90
70	110	110
120	130	130
70	130	75
90	120	80

[0135] As medições do diâmetro final de cada *pellet* depois de ter “cedido” também foram realizadas.

[0136] Estas medições são mostradas na Tabela 7. (Observe que os dados são aleatorizados em comparação à Tabela 6).

**TABELA 7****DEFORMAÇÃO COMPARATIVA DE PELLETS PARA PELLETS AFEX E NÃO AFEX****PELLETS (DIÂMETRO INICIAL: 6 MM)**

<b><i>Pellets não oriundos de AFEX CS (mm)</i></b>	<b><i>Pellets de AFEX CS (mm)</i></b>	<b><i>Pellet de pinheiro não oriundo de AFEX (mm)</i></b>
5,26	4,66	5,08
4,67	5,28	5,07
4,96	5,28	5,13

<b><i>Pellets</i> não oriundos de AFEX CS (mm)</b>	<b><i>Pellets</i> de AFEX CS (mm)</b>	<b><i>Pellet</i> de pinheiro não oriundo de AFEX (mm)</b>
4,84	4,98	5,1
5,2	4,73	5,28
5,08	5,18	4,59
4,76	5	4,75
4,15	5,12	4,61
5,39	5,36	4,98

[0137] O ponto de rendimento médio dos *pellets* de palhada de milho não tratada com adição de aglutinante foi de 98 psi +25 psi. O ponto de rendimento médio dos *pellets* de palhada de milho sem adição de aglutinante por AFEX foi de 119 psi +20 psi e o ponto de rendimento médio dos *pellets* de pinheiro com adição de aglutinante não AFEX foi de 98 psi +23 psi.

[0138] Todos os *pellets* cilíndricos tinham um diâmetro inicial de 6,00 mm. A deformação média dos *pellets* da palhada de milho não tratada com adição de aglutinante na elasticidade foi de 1,06 mm +0,36 mm. A deformação média dos *pellets* de palhada de milho AFEX sem adição de aglutinante na elasticidade foi de 0,95 mm +0,24 mm e a deformação média dos *pellets* de pinheiro não AFEX com adição de aglutinante na elasticidade foi de 1,06 mm +0,23 mm.

### **CONCLUSÃO**

[0139] Os *pellets* de AFEX mostraram maior durabilidade em comparação aos *pellets* não oriundos de AFEX. A qualidade do *pellet* de AFEX também é mais consistente que os *pellets* não oriundos de AFEX. Portanto, espera-se que qualquer dado *pellet* de AFEX tenha menor probabilidade de ser deformado ou desfigurado (uma não forma cilíndrica) em comparação a um *pellet* não produzido por AFEX.

**EXEMPLO 5**

[0140] Este teste foi realizado para determinar a densidade aparente de *pellets* de AFEX-CS em comparação a *pellets* não oriundos de AFEX CS.

[0141] Os *pellets* de AFEX-CS e não oriundos de AFEX CS produzidos de acordo com o método descrito no Exemplo 4 (cerca de 6 (seis) mm de diâmetro e cerca de 2,54 cm (uma polegada) de comprimento) foram adicionados a um béquer de 500 ml e pesados.

[0142] Os *pellets* não oriundos de AFEX CS tinham uma densidade aparente de cerca de 36 lb/ft<sup>3</sup> (553 g/L), enquanto os *pellets* de AFEX-CS tinham uma densidade aparente de cerca de 38 lb/ft<sup>3</sup> (578g/L).

[0143] Como indica este teste preliminar, os *pellets* de AFEX-CS mostraram uma densidade aparente mais alta que os *pellets* não oriundos de AFEX CS. Provavelmente a causa é sua superfície externa não floculada e lisa (o que também deve contribuir para aprimorar sua escoabilidade), em comparação à superfície externa áspera e floculada dos *pellets* não oriundos de AFEX. Espera-se que um teste realizado em escalar maior possa demonstrar uma diferença ainda maior na densidade aparente. Do mesmo modo, os efeitos de borda causados pelo pequeno tamanho do contêiner foram um fator significativo neste teste preliminar.

[0144] Também é possível que os *pellets* mais longos que 2, 54 cm (uma polegada) possam pressionar um ao outro para baixo e criar uma massa mais alta em uma densidade mais alta. Como alternativa, *pellets* mais curtos podem ser mais bem embalados. Testes adicionais (incluindo-se em contêineres maiores) serão realizados para otimizar o tamanho do *pellet* e, portanto, a densidade aparente, para uma dada aplicação.

**EXEMPLO 6**

[0145] Neste teste, várias propriedades de *pellets* de palhada de milho não tratada foram comparadas a *pellets* de palhada de milho tratados por

AFEX.

### **MATERIAIS DE PARTIDA**

[0146] Foi empregada a palhada de milho (CS) obtida da mesma fonte conforme descrita no Exemplo 1. Um pré-tratamento por AFEX foi realizado na CS da mesma maneira descrita no Exemplo 1. Os *pellets* foram produzidos de acordo com o método descrito no Exemplo 2.

### **PROCEDIMENTO**

[0147] Procedimentos padronizados foram seguidos para obter os resultados mostrados nas Tabelas 8 e 9. Especificamente, Umidade Total: ASTM E871; Teor de Cinzas: ASTM D1102; Teor de Enxofre: ATSM D4239; Valor Calórico Bruto em Volume Constante: ASTM E711; Teor de Cloro: ASTM D6721; Densidade aparente: ASTM E873; Partículas finas (Partículas menores que 0,32 cm (0,125 polegadas)): Teste de Pico Duplo CH-P-06; Índice de Durabilidade: Método do Estado do Kansas; Amostra acima de 3,8 cm (1,5 polegadas): Teste de Pico Duplo CH-P-06; Comprimento Máximo: Teste de Pico Duplo CH-P-06; Diâmetro, Faixa: Teste de Pico Duplo CH-P-05. O método de tamboração utilizado para chegar aos índices de durabilidade citados neste documento é conhecido como “Método do Estado do Kansas”. Vide, por exemplo, <http://pelletheat.org/pdfs/StandardSpecificationWithCopyright.pdf>.

### **RESULTADOS**

[0148] Os resultados são mostrados abaixo nas Tabelas 8 e 9:

**TABELA 8**

**PELLETS DE PALHADA DE MILHO NÃO TRATADA**

	<b><u>MÉTODO</u></b>	<b><u>UNIDADES</u></b>	<b><u>UMIDADE LIVRE</u></b>	<b><u>COMO RECEBIDO</u></b>
Umidade Total	ASTM E871	%peso		12,08
Cinzas	ASTM D1102	%peso	4,13	3,63
Enxofre	ASTM D4239	%peso	0,095	0,084
Valor Cal. Bruto em Const.	ASTM E711	Btu/lb	8017	7048

	<u>MÉTODO</u>	<u>UNIDADES</u>	<u>UMIDADE</u> <u>LIVRE</u>	<u>COMO</u> <u>RECEBIDO</u>
		(Btu/kg)	(17,638)	(15,506)
Cloro	ASTM D6721	mg/kg	4218	3709
Densidade aparente	ASTM E873	lbs/ft <sup>3</sup> (kg/m <sup>3</sup> )		44,08 (706)
Partículas finas < 0,125 polegadas (< 0,32 cm)	TPT CH-P-06	%peso		0,57
Índice de Durabilidade	Estado do Kansas	PDI		97,9
Amostra >1,5 polegadas (3,8 cm)	TPT CH-P-06	%peso		4
Comprimento Máximo ( <i>Pellet</i> Único)	TPT CH-P-06	polegadas (cm)		1,6 (4,1)
Diâmetro, Faixa	TPT CH-P-05	polegadas (cm)		0,235-0,241 (0,597-0,612)
Diâmetro, Média	TPT CH-P-05	polegadas (cm)		0,239 (0,607)
Peso da sacola		lbs (kg)		3,5 (1,6)

**TABELA 9****PELLETS DE PALHADA DE MILHO, AFEX**

	<u>MÉTODO</u>	<u>UNIDADES</u>	<u>UMIDADE</u> <u>LIVRE</u>	<u>COMO</u> <u>RECEBIDO</u>
Umidade Total	ASTM E871	%peso		7.39
Cinzas	ASTM D1102	%peso	4,03	3,73
Enxofre	ASTM D4239	%peso	0,087	0,08
Valor Cal Bruto em Const.	ASTM E711	Btu/lb (Btu/kg)	7977 (17.550)	7388 (16.254)
Cloro	ASTM D6721	mg/kg	3484	3226
Densidade aparente	ASTM E873	lbs/ft <sup>3</sup> (kg/m <sup>3</sup> )		47,15 (765)

	<u>MÉTODO</u>	<u>UNIDADES</u>	<u>UMIDADE</u> <u>LIVRE</u>	<u>COMO</u> <u>RECEBIDO</u>
Partículas finas < 0,125 polegadas (<0,32 cm)	TPT CH-P-06	%peso		0,2
Índice de Durabilidade	Estado do Kansas	PDI		97,9
Amostra >1,5 polegadas (3,8 cm)	TPT CH-P-06	%peso		3,9
Comprimento Máximo (Único <i>Pellet</i> )	TPT CH-P-06	polegadas (cm)		1,85(4,7)
Diâmetro, Faixa	TPT CH-P-05	polegadas (cm)		0,232-0,242 (0,589-0,615)
Peso da sacola		lbs (kg)		3,5 (1,6)

### CONCLUSÃO

[0149] Como mostram os resultados nas Tabelas 8 e 9, o *pellet* de AFEX tem um valor calórico bruto aumentado, isto é, um *pellet* de AFEX queima com eficiência de cerca 4,8% maior devido à presença de menos umidade no *pellet* de AFEX em comparação a um *pellet* não tratado. Especificamente, o aumento calórico, não AFEX para AFEX foi calculado do seguinte modo:  $7388 \text{ Btu/lb} - 7048 \text{ Btu/lb} = 340 \text{ Btu/lb}$  (ou  $748 \text{ Btu/kg}$ ); portanto % de aumento, não AFEX para AFEX é  $(340 \text{ Btu/lb}) / (7048 \text{ Btu/lb}) * 100\% = 4,8\%$ . Adicionalmente, a densidade aparente aumentou em média 7 (sete) % e há aproximadamente uma redução de 65% na quantidade de partículas finas (isto é, pedaços fragmentados com um diâmetro menor que 0,125 cm) em uma sacola de *pellet* de AFEX pesando cerca de 3,5 lb (1,6 kg) em comparação a uma sacola de *pellet* de palhada de milho não tratada aproximadamente com o mesmo peso.

[0150] Adicionalmente, muito embora os “índices de durabilidade” entre *pellets* AFEX e não AFEX sejam substancialmente os mesmos neste teste, o método de durabilidade de teste foi um experimento simples de desmoronamento (“Método do Estado do Kansas”), em comparação ao teste destrutivo descrito nos exemplos acima. Como tal, uma energia insuficiente é fornecida para criar a separação requerida para ser capaz de distinguir apropriadamente os *pellets*. Independente disso, um índice de alta durabilidade mostra que os *pellets* de AFEX são adequados para uso na indústria de *pellets*.

#### **EXEMPLO 7 (PROGNÓSTICO)**

[0151] Amostras de biomassa, como *switchgrass* e gramínea do tipo espartina de pradarias (*prairie cordgrass*) serão coletadas em várias fases de maturidade e a palhada de milho será colhida em seguida à colheita dos grãos. A composição da biomassa será determinada na colheita, durante o armazenamento em fardos redondos, após o processamento inicial de AFEX e densificação e após o armazenamento dos *pellets* densificados. O pré-tratamento por AFEX será otimizado estatisticamente para propriedades de hidrólise e aglutinação com base nos parâmetros de tempo, temperatura, umidade da biomassa e razão entre amônia e biomassa. As condições de AFEX que proporcionam pelo menos 90% de conversão de glucano e 80% conversão de xilano serão utilizadas para preparar materiais para densificação.

[0152] A densificação será realizada usando qualquer método adequado, incluindo-se os métodos utilizados nos Exemplos 2 e 3.

[0153] Os *pellets* resultantes serão submetidos a várias condições ambientais para simular o armazenamento em longo prazo e em seguida avaliados para escoabilidade, resistência à compressão, solubilidade em água, absorção de água, etc. Características de processamento posteriores serão avaliadas usando um conjunto padronizado de condições de fermentação e hidrólise, incluindo-se hidrólise e fermentação separadas (SHF) vs.

sacarificação e fermentação simultâneas (SSF). Em uma realização será realizada uma comparação destas propriedades entre *pellets* recém preparados (isto é, no prazo médio de um (1) mês), *pellets* armazenados e biomassa não densificada.

#### **EXEMPLO 8 (PROGNÓSTICO)**

[0154] O pré-tratamento por AFEX de gramínea do tipo espartina de pradarias (*prairie cordgrass*) será otimizado estatisticamente para, temperatura, umidade da biomassa e razão entre amônia e biomassa. Uma faixa bastante ampla das condições de AFEX proporciona resultados similares de resultados, o que gera confiança de que são conjuntos de condições de pré-tratamento que também melhoram as propriedades de aglutinação. As condições de AFEX que proporcionam pelo menos 90% de conversão de glucano e 80% conversão de xilano serão identificadas e utilizadas para preparar materiais para densificação. Caracterizaremos estes materiais pré-tratados para propriedades de superfície usando diversos métodos desenvolvidos em nosso laboratório (ESCA, coloração com azul da Prússia, SEM) e correlacionaremos estas propriedades com a densidade e durabilidade do *pellet*.

#### **EXEMPLO 9 (PROGNÓSTICO)**

Dez (10) quilogramas individuais de palhada de milho e *switchgrass* serão submetidos ao pré-tratamento por AFEX. Estes materiais serão preferencialmente picados e triturados em 5 diferentes tamanhos de partícula, variando de 850 micra a 2,5 cm antes do recebimento pelo fornecedor.

Uma amostra de 10 (dez) kg destas espécies será utilizada para efetuar um estudo de AFEX estatisticamente otimizado. As condições ótimas de pré-tratamento por AFEX identificadas que proporcionam pelo menos 90% de conversão de glucano em glicose e 80% conversão de xilano em xilose serão identificadas. Estas condições serão utilizadas para preparar um lote de 10 kg

de gramínea do tipo espartina de pradarias (*prairie cordgrass*) por AFEX, em variados tamanhos de partícula.

Estima-se que cada quilograma de biomassa oriunda de AFEX produza aproximadamente quarenta (40) *pellets* de aproximadamente 2,54 x 1,59 x 10,16 cm (cerca de 1 x 0,625 x 4 polegadas) de uma única vez. Portanto, para cada espécie de biomassa, 80 *pellets* tratados por AFEX de cada um dos cinco tamanhos de partícula da biomassa devem ser obtidos, para um total de 400 *pellets* por matéria prima a ser testada para durabilidade e adequação. Estes materiais pré-tratados por AFEX também serão avaliados para suas propriedades de superfície usando diversos métodos (por exemplo, ESCA, coloração com azul da Prússia, SEM) e correlacionar estas propriedades à densidade do *pellet*.

#### **EXEMPLO 10 (PROGNÓSTICO)**

[0155] Variáveis operacionais serão investigadas para otimizar as condições operacionais para converter a biomassa pré-tratada em *pellets* densificados. Estas variáveis incluem condições de pré-tratamento por AFEX, teor de umidade, tamanho de partícula, temperatura da matriz versus resistência à aglutinação, taxa de compactação versus qualidade de produção, uso da energia, variações e química existente na superfície, razões de compactação e densidade resultante e forma e tamanho do pacote compactado. Serão ainda avaliados o atrito e desgaste dos componentes mecânicos.

#### **EXEMPLO 11 (PROGNÓSTICO)**

[0156] Biomassa pré-tratada com o uso de qualquer procedimento conhecido de AFEX ou de acordo com o procedimento no Exemplo 1 ou com qualquer outra modificação apropriada de um procedimento AFEX será densificada usando qualquer método adequado, incluindo-se os métodos descritos nos Exemplos 2 e 3.

[0157] A biomassa densificada será então submetida a diversas condições ambientais, incluindo-se temperatura (25 a 40°C), umidade relativa (60 a 90%), estresse de consolidação (0 a 120 kPa) e tempo de armazenamento (0 a 6 meses). Em seguida ao armazenamento, as características físicas serão avaliadas conforme descrição abaixo:

[0158] A escoabilidade pode ser avaliada com um teste simples em que um número de *pellets* de AFEX é colocado em um contêiner, como o leito de um caminhão e inclinados a cerca de 45 graus. Uma comparação com *pellets* convencionais pode ser realizada observando o tempo decorrido para que os *pellets* escoem para fora do contêiner.

[0159] A escoabilidade também será avaliada usando os Índices de Carr. Vide ASTM D6393. 1999, Standard test method for bulk solids characterization by Carr indices, *ASTM Standards*, W. Conshohocken. PA. A escoabilidade é definida de modo abrangente como a capacidade de um material escoar não abruptamente sob uma dada condição ambiental. A medição de escoabilidade é mais frequentemente realizada pelos Índices de Carr, calculando o índice de escoabilidade total e o índice de afluxo total. Carr, R. L. Jr. 1965, Evaluating flow properties of solids, *Chemical Engineering* 72(3): 163-168.

[0160] Um valor mais alto para o índice de escoabilidade total e um valor mais baixo para o índice de afluxo total produzirão um material ideal com poucos ou sem problemas de fluxo. Outra forma de quantificar a escoabilidade é medindo as propriedades de Estresses de Cisalhamento de Jenike. Vide Jenike, A. W. 1964, Storage and flow do Boletim nº 123, estação de engenharia de Utah, Boletim da University de Utah. O método de Jenike também será utilizado para determinar a coesão de partícula, lugar geométrico do deslizamento, ângulo de atrito interno, limite de flexibilidade e função de fluxo e distribuição do tamanho de partícula. Vide ASTM D6128. 2000, Standard Test Method for Shear Testing of Bulk Solids Using the Jenike Shear Cell, *ASTM Standards*, W. Conshohocken. PA

e ASAE S19.3. 2003, Method of determining and expressing fineness of feed materials by sieving, *ASAE Standards*. St Joseph, MI: ASABE.

[0161] Adicionalmente, os níveis de glucano, xilano, galactana, arabinano, manana, lignina, cinzas e fibra serão avaliados para determinar seu efeito sobre o comportamento de armazenamento e escoabilidade. Ademais, diversas outras propriedades físicas serão medidas como indicadores de fraca escoabilidade (isto é, tamanho de partícula, forma da partícula, propriedades térmicas, propriedades de umidade e coloração). Vide Selig, M, *et al.*, 2008, Enzymatic saccharification of lignocellulosic biomass, *Technical report NREL/TP-510-42629*; Sluiter, A, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter e D. Templeton, 2008a, Determination of ash in biomass, *Technical report NREL/TP-510-42622*; Sluiter, A, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton e D. Crocker. 2008b, Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass, *Technical report NREL/TP-510-42618*.

[0162] Propriedades reológicas do material que afetam a capacidade da biomassa ser manuseada pré- e pós-densificação serão estabelecidas. Estas propriedades incluem, porém, não se limitam a, densidade aparente, densidade verdadeira, compressibilidade, relaxamento, retorno elástico, permeabilidade, limite de flexibilidade não confinado e qualidades de atrito. Estas propriedades são uma função do tamanho de partícula e distribuição da matéria prima, fator da forma, condição de umidade e tempo e pressão de consolidação. Como testadores reológicos comerciais são tipicamente projetados para uso com grãos pequenos e pós finos; e conseqüentemente, não acomodam particulado que tenha, mas que 0,63 cm (¼ de polegada) de diâmetro, desenvolveremos novos sistemas de medição para caracterizar partículas maiores de matéria prima. Os sistemas incluem células de cisalhamento e compactação que possam ser dimensionadas para vários tamanhos de material, integrados a estruturas de carga comercial e operados em uma faixa de pressões de consolidação.

[0163] Os dados serão analisados para determinar condições que levem à maior escoabilidade (ou otimizada), usando métodos estatísticos formais, como modelos lineares gerais, regressão, análise de superfície de resposta, análise multivariada e outras técnicas conforme apropriado. Vide Myers, H. R. 1986, Classical and modern regression applications, 2ª edição. Publicações Duxbury, CA. EUA. Draper, N. R. e Smith, H. 1998, Applied Regression Analysis, Nova York, NY: John Wiley and Sons, Inc.

#### **EXEMPLO 12 (PROGNÓSTICO)**

[0164] Será avaliado o impacto sobre o processamento posterior, como pré-tratamento da matéria prima, densificação e armazenamento sobre a eficiência de bioconversão a partir do processo AFEX/processo de densificação. Testes serão realizados usando um conjunto padronizado de condições para hidrólise enzimática e fermentação microbiana.

[0165] Pelo menos três tipos de biomassa serão avaliados, a saber, palhada de milho, *switchgrass* e gramínea do tipo espartina de pradarias (*prairie cordgrass*). Para cada uma destas matérias primas, serão coletadas amostras de biomassa triturada bruta, biomassa tratada por AFEX e biomassa tratada por AFEX e densificada (antes e depois do armazenamento). Assim, 3x4=12 tipos de amostra de biomassa total serão avaliados. Ensaio de conversão serão realizados em frascos Erlenmeyer de 500 ml contendo 48 g de biomassa seca e 152 ml de tampão fosfato 2 M (pH 4,3). A taxa de carregamento de sólidos de 24% foi selecionada para simular condições industriais. Ensaio preliminares demonstraram que os *pellets* densificados/AFEX solubilizam rapidamente quando imersos em água, portanto, a trituração não será necessária (vide o Exemplo 2). Neste ponto o pH deve ser de 4,7 a 4,9 e será ajustado a este nível se necessário. Para impedir a contaminação bacteriana, serão adicionados 12 ml de uma solução estoque de 10 mg/ml de tetraciclina.

[0166] Além de comparar os três tipos de matérias primas e quatro combinações de pré-tratamento, serão adicionalmente comparados métodos de conversão, fontes de enzima e dosagem de enzima conforme descrito abaixo. Portanto, a dosagem de enzima nominal de 15 FPU Spezyme® CP e 64 pNPGU Novozyme®188 por g de glucano será comparada, com uma dosagem mais desafiante de um terço destas taxas. Um par similar de dosagens de enzima será calculado para a fonte de enzima extremófila.

[0167] A hidrólise e fermentação separadas (SHF) serão avaliadas. Para a sacarificação, frascos serão incubados por 48 h a 50°C e 250 rpm em um agitador orbital. As amostras serão removidas às 0, 2, 4, 6, 8, 18, 24, 30, 36 e 48 horas. Os frascos serão então resfriados a 30°C e inoculados com 2 ml de uma cultura de 12-18 h de uma cepa recombinante de *Saccharomyces cerevisiae* que possui capacidade de fermentação de pentose cultivada em um meio contendo 2 (dois) g/l de glicose e 2 (dois) g/l de extrato de levedura. Os frascos serão incubados por mais 96 h a 30°C e 150 rpm em um agitador orbital. As amostras serão removidas às 0, 3, 6, 9, 18, 24, 36, 48, 60, 72, 84 e 96 horas durante a fermentação.

[0168] A sacarificação e fermentação simultâneas (SSF) também serão realizadas para avaliar a conversão. A principal diferença será que os frascos serão dosados com enzima e imediatamente inoculados com levedura como citado acima, em seguida incubados por 144 horas a 30°C. As amostras serão removidas às 0, 2, 4, 6, 8, 18, 24, 36, 48, 60, 72, 96, 120 e 144 horas. As cargas de biomassa e enzima e outras condições serão idênticas às já relacionadas.

[0169] Adicionalmente, SHF e SSF, replicam as condições já relacionadas, salvo pela fonte da enzima. Serão utilizadas preparações de enzima bruta a partir de extremófilos degradadores de lignocelulose isolados de Homestake Mine em Lead, SD, agora conhecido como Deep Underground

Science and Engineering Laboratory (DUSEL). Vide Bang, S., *et al*, 2008. Biofuels group NSF DUSEL project [resumo]. Homestake DUSEL Spring Workshop. Talk 10. p. 2. Estas enzimas serão adicionadas em quantidades apropriadas para garantir dosagens de enzima comparáveis às citadas acima.

[0170] Amostras serão analisadas para carboidratos, ácidos orgânicos e etanol via HPLC usando uma coluna de HPX 87H Biorad® e detector de índice de refração. Como observado anteriormente, o processo de AFEX não produz inibidores como furfural e hidroximetilfurfural, portanto, não é necessário realizar a medição destes elementos. Durante a fermentação, as populações de levedura e/ou bacterianas serão medidas por hemocitômetro ou contagem de placa usando agar de dextrose de batata. Três repetições de cada sacarificação/fermentação serão realizadas para cada tratamento. Os parâmetros que serão calculados incluirão taxas e rendimentos para sacarificação e fermentação. Os resultados serão analisados estatisticamente em função da média obtida.

### **EXEMPLO 13 (PROGNÓSTICO)**

[0171] Modelos técnico-econômicos serão desenvolvidos para os processos de pré-tratamento por AFEX e de densificação da instalação de pré-tratamento e densificação. Estes modelos serão construídos usando dados de saldo energético e material coletados quando da conclusão dos objetivos já mencionados e os princípios gerais do projeto de engenharia. Os custos operacionais e de capital e serão estimados através do modelo técnico-econômico para cada processo. Ao custo da matéria prima será atribuído um valor refletivo de uma estimativa informada de seu custo entregue. Uma vez que os custos estejam modelados, métodos de otimização, como programação linear, serão usados para minimizar os custos totais e determinar uma capacidade ótima para as instalações do centro de pré-tratamento e densificação. A escala mínima viável será determinada pra avaliar a eficácia do

processo para adoção distribuída.

[0172] Um modelo preliminar do processo de AFEX será construído para fazer interface com o processo de densificação posterior. Especificamente, um pré-tratamento por AFEX será modelado tanto em batelada quanto em processo contínuo, dependendo da origem dos dados coletados. Os custos de capital e operacional associados à alimentação do reator de AFEX serão incluídos no modelo. Os reatores de AFEX serão dimensionados para obter a capacidade desejada de biomassa pré-tratada. O calor será gerado no reator enquanto a amônia dissolve na água presente na biomassa. Calor adicional será fornecido pelo vapor saturado em pressões moderadas a altas, seja pela injeção direta ou pelo contato indireto. A amônia será recuperada por estripagem a vapor da biomassa pré-tratada usando destilação. O estágio do fundo da coluna produzirá biomassa pré-tratada com uma concentração de amônia relativamente baixa.

[0173] A biomassa pré-tratada pode ser seca em um secador rotativo antes da compactação no processo de densificação. O destilado rico em amônia e o gás volatilizado procedente do secador rotativo serão combinados e novamente pressurizados para reciclar o reator de AFEX. Espera-se que a quantidade de reciclagem de amônia compreenda mais de 95% da amônia necessária para pré-tratamento. Os custos de biomassa, alimentação de amônia nova, vapor e eletricidade refletirão os valores da indústria no momento em que o modelo técnico-econômico for construído. Os custos de capital estarão baseados no custo de fabricação usando materiais de construção que sejam compatíveis com as misturas de amônia-biomassa. Todos os dados de despesas poderão ser ajustados para permitir uma posterior análise de sensibilidade. Esta análise determinará variáveis que provavelmente resultarão em aumentos acentuados no custo de biomassa pré-tratada.

[0174] Posteriormente serão determinados os custos externos para as instalações de pré-tratamento e densificação (P&D), incluindo-se transporte,

armazenamento e manuseio de material. As razões entre custo e benefício total para os sistemas P&D sugeridos serão então comparadas a uma alternativa de pré-tratamento e processamento centralizada sem densificação a fim de quantificar as vantagens do sistema. A previsão é que alguns componentes, como o custo com transporte e perda de material, talvez favoreçam o sistema de processamento distribuído sugerido devido à redução da distância de transporte da matéria prima. O processamento adicional requerido pelo sistema de P&D distribuído sugerido pode elevar os custos operacionais e de processamento naquele local, mas substitui custos de processamento similares na instalação de processamento centralizada. Adicionalmente, a uniformidade e densificação da matéria prima podem resultar em vantagens significativas para manuseio, armazenamento e produção de material em larga escala. A quantificação destas potenciais vantagens será uma consequência essencial do projeto sugerido.

[0175] Estes estudos otimizarão o processo de AFEX para o pré-tratamento e para a posterior densificação; desenvolverá e otimizará o processo de densificação para formação do *pellet*; determinará características físicas dos *pellets* antes e depois do armazenamento; avaliará a hidrólise e fermentação de *pellets* novos e armazenados; e realizará uma análise econômica e energética profunda do processo.

[0176] Modelos técnico-econômicos serão desenvolvidos para os processos de AFEX e densificação usando os dados coletados acima. Os custos da matéria prima entregue estarão baseados em estimativas informadas. Métodos de otimização (por exemplo, programação linear) serão usados para minimizar os custos gerais e determinar uma capacidade mínima e ótima para a instalação de pré-tratamento & densificação. A análise então comparará o centro regional de processamento de biomassa (RBPC) versus sistemas tradicionais sem pré-tratamento e densificação combinados.

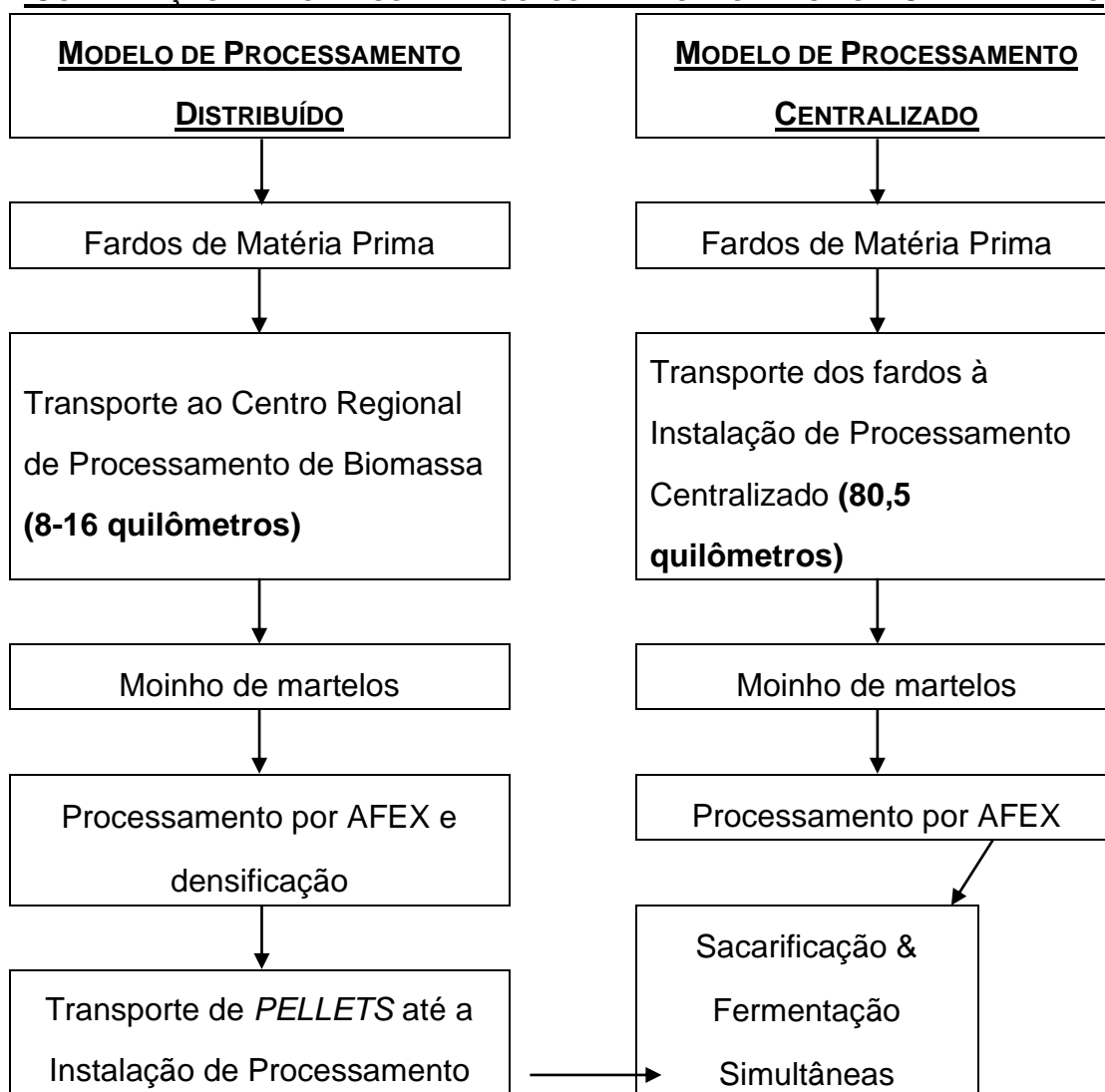
[0177] Os custos associados ao pré-tratamento e densificação de

biomassa no RBPC serão estudados, incluindo-se escala ótima e mínima de RBPCs; a análise de sensibilidade para definir as variáveis com custos de capital e operacional de maior impacto; uma comparação dos sistemas descentralizados e centralizados; e uma lógica que auxilie na localização da instalação em relação à biorrefinaria principal.

[0178] Um modelo econômico será desenvolvido para fornecer a capacidade de tomada de decisão para aqueles que adotem a tecnologia de pré-tratamento e densificação descentralizada. Vide, por exemplo, o Fluxograma 1 abaixo:

### FLUXOGRAMA 1

#### COMPARAÇÃO DE MODELOS DE PROCESSAMENTO DISTRIBUÍDO E CENTRALIZADO



Centralizado, Comutador, Solubilizar
---

[0179] A logística da colheita, manuseio, transporte e armazenamento de matérias primas de baixa densidade aparente é um desafio significativo à bioeconomia. Estas questões são especialmente críticas para matérias primas herbáceas, que podem ter baixa produtividade por hectare. Por exemplo, a biomassa que rende 265 l (70 galões) de etanol por tonelada, enfardada em uma densidade de 120 Kg/m<sup>3</sup> exigiria 10 vezes o volume de material para um dado volume de etanol, comparada ao grão de milho. Portanto, a densificação de biomassa em locais distribuídos (para minimizar o transporte dos fardos de matéria prima) é essencialmente necessária, mas a peletização por extrusão convencional de biomassa não tratada demonstrou ser excessivamente dispendiosa.

[0180] Produtos e métodos inusitados de biomassa densificada para fabricação e uso da mesma são aqui descritos. Em uma realização, é utilizado um pré-tratamento por AFEX para produzir uma biomassa pegajosa que, surpreendentemente, é facilmente convertível em um briquete ou *pellet* sem o uso de aglutinante adicional. Os *pellets* de AFEX surpreendentemente têm ainda densidade minimamente comparável e demonstram propriedades de dureza superiores em relação aos *pellets* convencionais contendo adição de aglutinantes.

[0181] Em uma realização, são fornecidos *pellets* que compreendem mais de um tipo de material de biomassa (por exemplo, palhada de milho, gramíneas, madeira e outros do gênero). Deste modo, é possível fornecer um produto de commodity de biomassa peletizada dotado de propriedades relativamente uniformes que pode ser more facilmente adotado na indústria de processamento de biomassa. Tais propriedades podem incluir, porém, não se limitam a, teor de BTU, teor de açúcares e outros.

[0182] Qualquer tipo adequado de processo de densificação pode ser utilizado para produzir produtos com uma variedade de tamanhos e formas. Em uma realização, o dispositivo do processo de utilizada um sistema de malha de engrenagens para comprimir a biomassa através de um canal afunilado entre dentes de engrenagem adjacentes, formando *pellets* de alta densidade. Em uma realização, o sistema opera em condições mais baixas de temperatura, pressão e energia que os sistemas de peletização comparáveis.

[0183] Em uma realização, os *pellets* de AFEX “seguram” melhor, isto é, são mais resistentes às forças físicas, que os *pellets* não oriundos de AFEX, durante expedição, manuseio e/ou armazenamento. Em uma realização, os produtos resultantes têm uma escoabilidade aumentada em comparação aos sólidos de biomassa convencional, o que permite o carregamento e descarregamento automatizado de veículos de transporte e sistemas de armazenamento systems, bem como o transporte através da instalação de processamento.

[0184] Todas as publicações, patentes e documentos de patente são incorporados por meio de citação a este documento, bem como são incorporados individualmente por meio de citação. A presente invenção foi descrita com referência a várias realizações e técnicas específicas e preferenciais. No entanto, cabe perceber que muitas variações e modificações podem ser efetuadas, ao mesmo tempo em que ainda permanecem dentro do espírito e escopo da presente invenção.

[0185] Muito embora realizações específicas tenham sido ilustradas e descritas neste documento, os técnicos no assunto apreciariam que qualquer procedimento que seja calculado para atingir finalidade idêntica possa ser substituído pelas realizações específicas apresentadas. Por exemplo, apesar de o processo ter sido discutido usando tipos particulares de biomassa vegetal, qualquer tipo de biomassa vegetal ou outros tipos de

biomassa ou biocombustíveis, como biocombustíveis agrícolas, por exemplo, podem ser empregados. O presente pedido visa abranger quaisquer adaptações ou variações da presente matéria objeto. Portanto, é sugerido claramente que as realizações desta presente invenção são limitadas somente pelas reivindicações e seus equivalentes.

### REIVINDICAÇÕES

1.PRODUTO, caracterizado por compreender pelo menos um particulado de biomassa densificada que não contém adição de aglutinante, em que dito particulado de biomassa densificada possui uma superfície externa lisa não floculada e é formado por uma pluralidade de fibras de biomassa vegetal pré-tratada com amônia, em que pelo menos algumas de ditas fibras contêm de 1% a 2% de amônia em seguida ao pré-tratamento, e em que ditas fibras de biomassa compreendem lignina e/ou hemicelulose na superfície que fornecem um grau de pegajosidade a elas.

2.PRODUTO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ditas fibras de biomassa serem produzidas sem uma etapa de cura.

3.PRODUTO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelas fibras de biomassa serem fibras da palhada de milho, fibras da gramínea do tipo *switchgrass*, fibras da gramínea do tipo espartina de pradarias (*prairie cordgrass*), palha de arroz, palha de trigo, ou combinações dos mesmos, e/ou por dito particulado possuir uma forma retangular ou uma forma cilíndrica.

4.PRODUTO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo pré-tratamento ser um pré-tratamento por expansão da fibra por amônia gasosa (AFEX).

5.PRODUTO, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por compreender uma pluralidade de particulados de biomassa densificada.

6.PRODUTO EMBALADO, caracterizado por compreender:  
um contêiner; e  
uma quantidade dos particulados de biomassa densificada conforme definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 5.

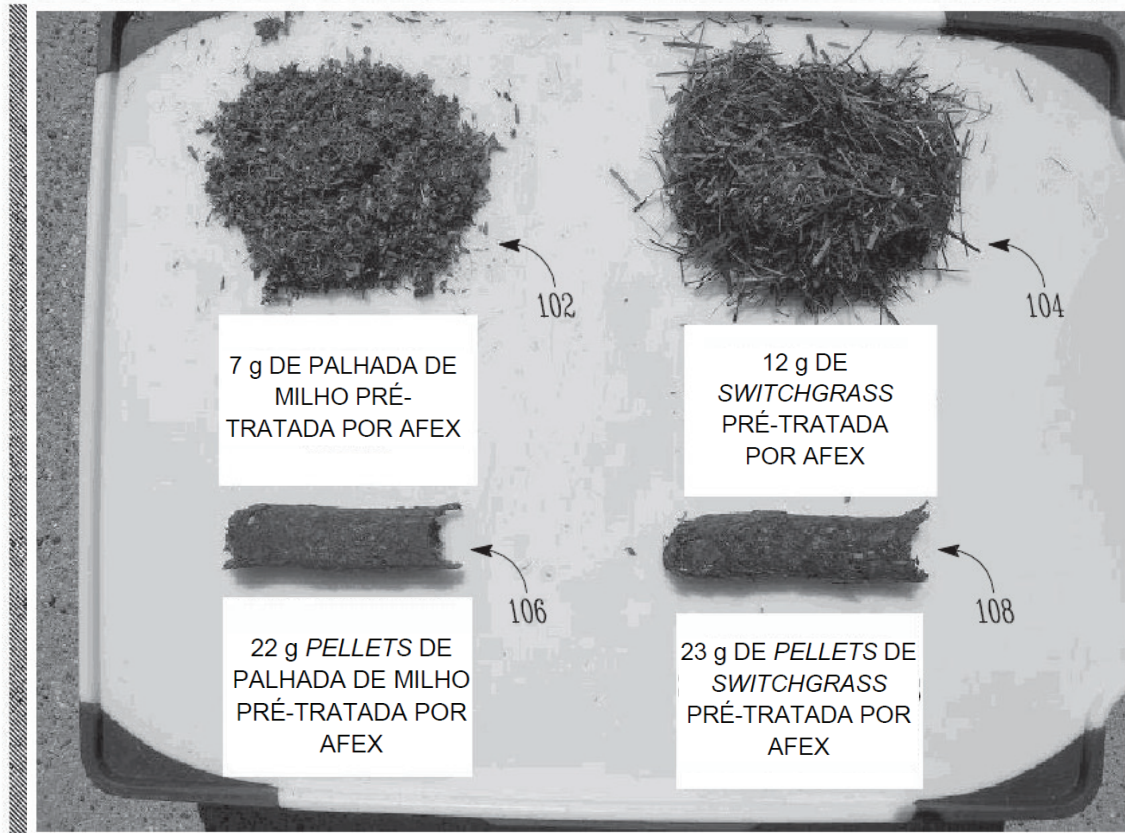
7.PROCESSO, caracterizado por compreender:  
- submeter uma quantidade de fibras de biomassa vegetal a um pré-tratamento com amônia para mover pelo menos uma porção de lignina e/ou

hemicelulose contida dentro de cada fibra para uma superfície externa de cada fibra para produzir uma quantidade de fibras de biomassa vegetal pegajosa pré-tratada, em que pelo menos algumas de ditas fibras contêm de 1% a 2% de amônia em seguida ao pré-tratamento, e em que ditas fibras de biomassa compreendem lignina e/ou hemicelulose na superfície que fornecem um grau de pegajosidade a elas; e

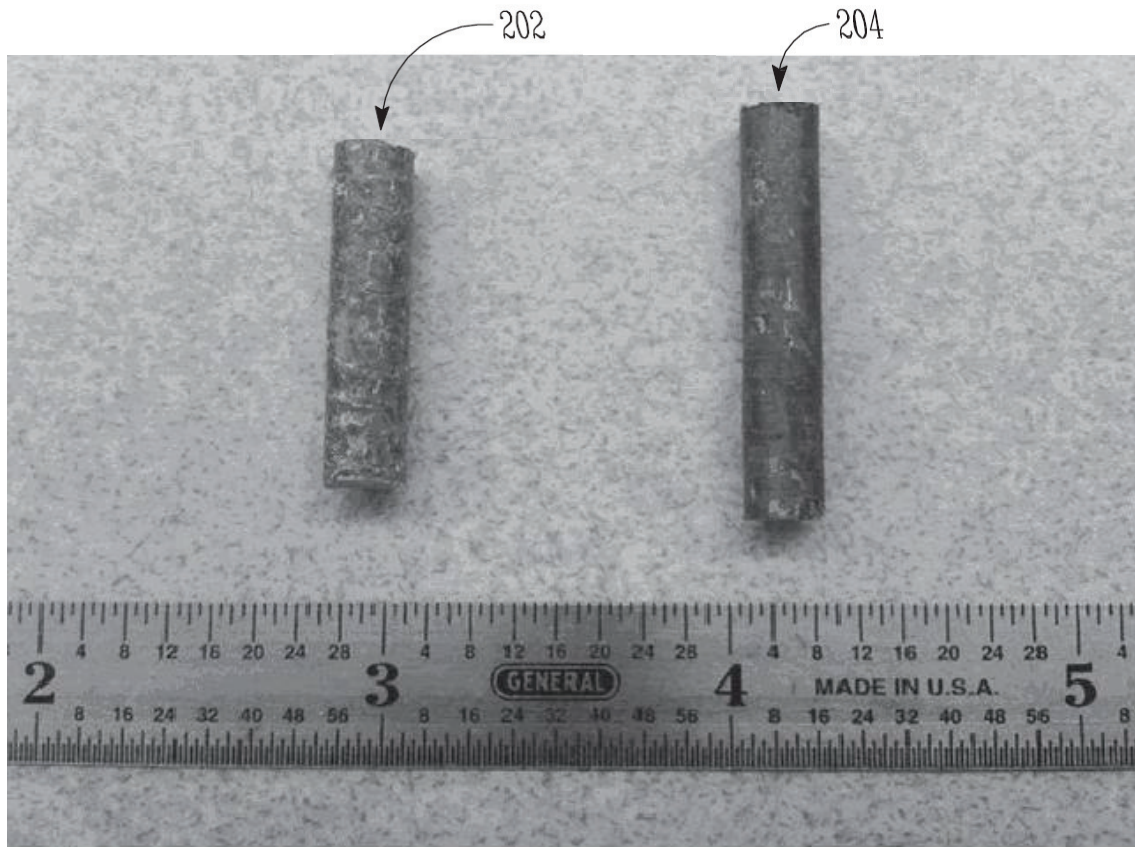
- densificar a quantidade de fibras de biomassa vegetal pegajosa pré-tratada para produzir um ou mais particulados de biomassa densificada, em que ditas fibras de biomassa são densificadas sem a adição de aglutinante.

8. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo pré-tratamento ser um pré-tratamento por AFEX gasosa.

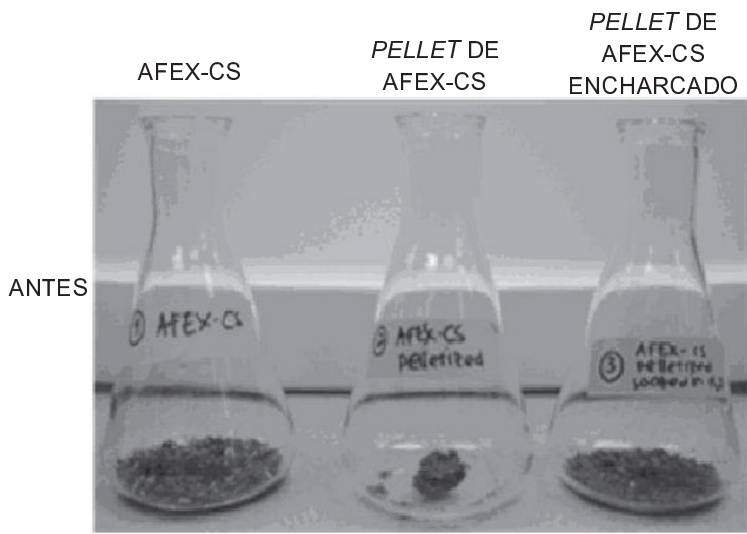
9. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por dita biomassa vegetal compreender um rejeito de lavouras agrícolas, uma lavoura de energia lenhosa, um rejeito lenhoso ou uma lavoura de gramínea.



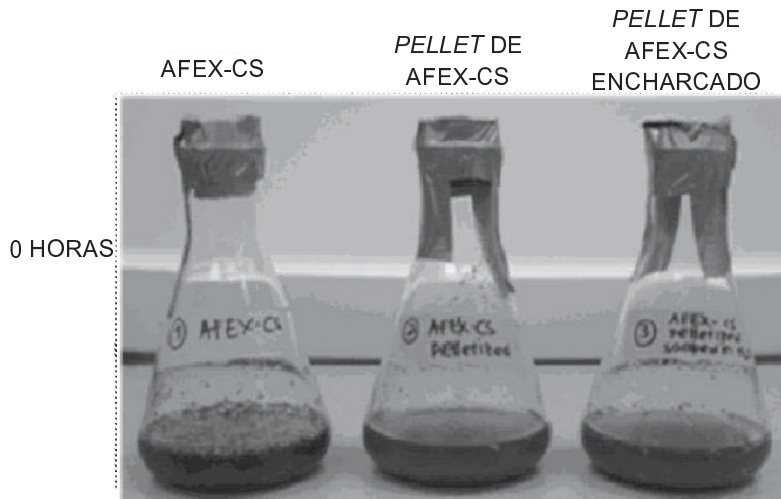
**Fig. 1**



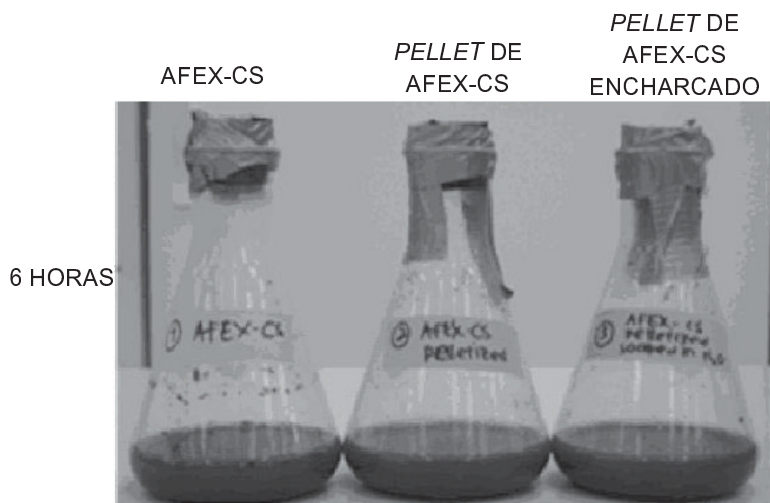
**Fig. 2**



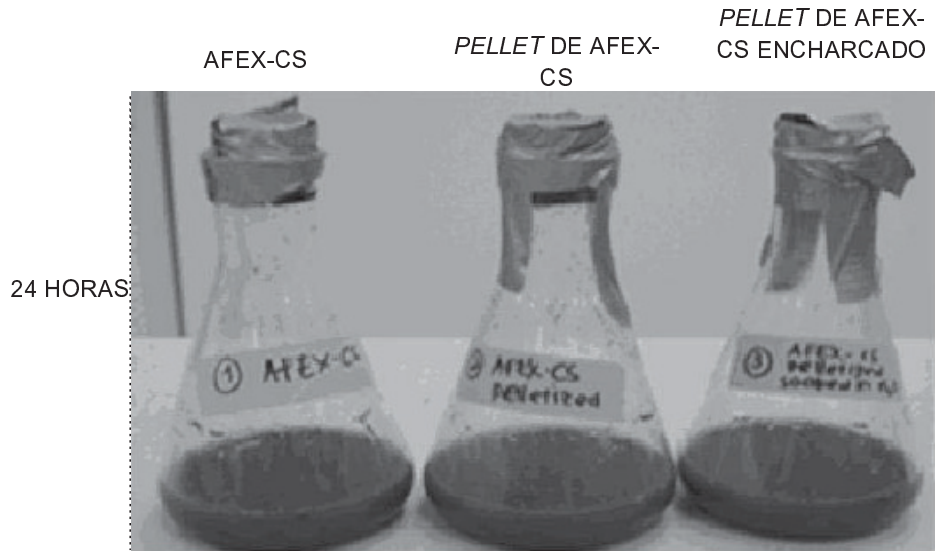
**Fig. 3A**



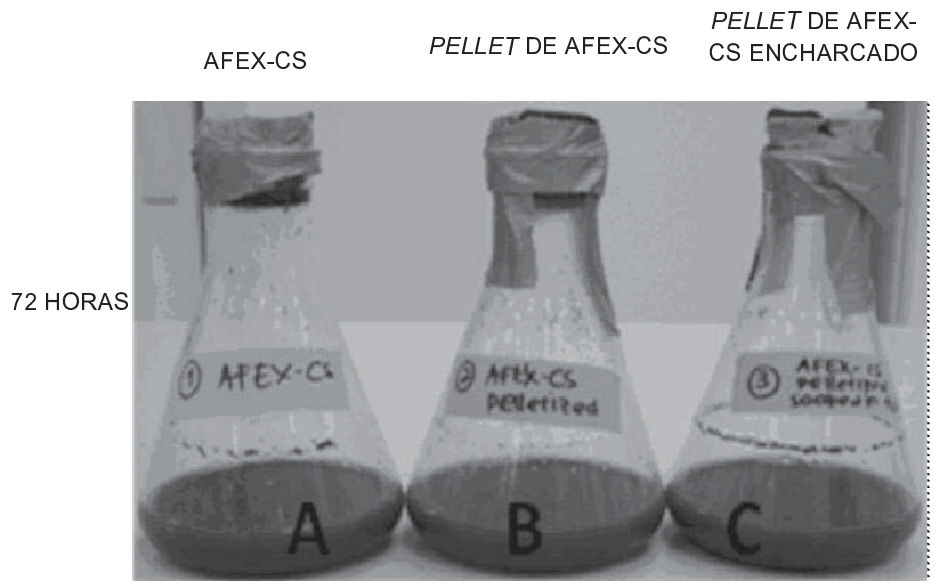
**Fig. 3B**



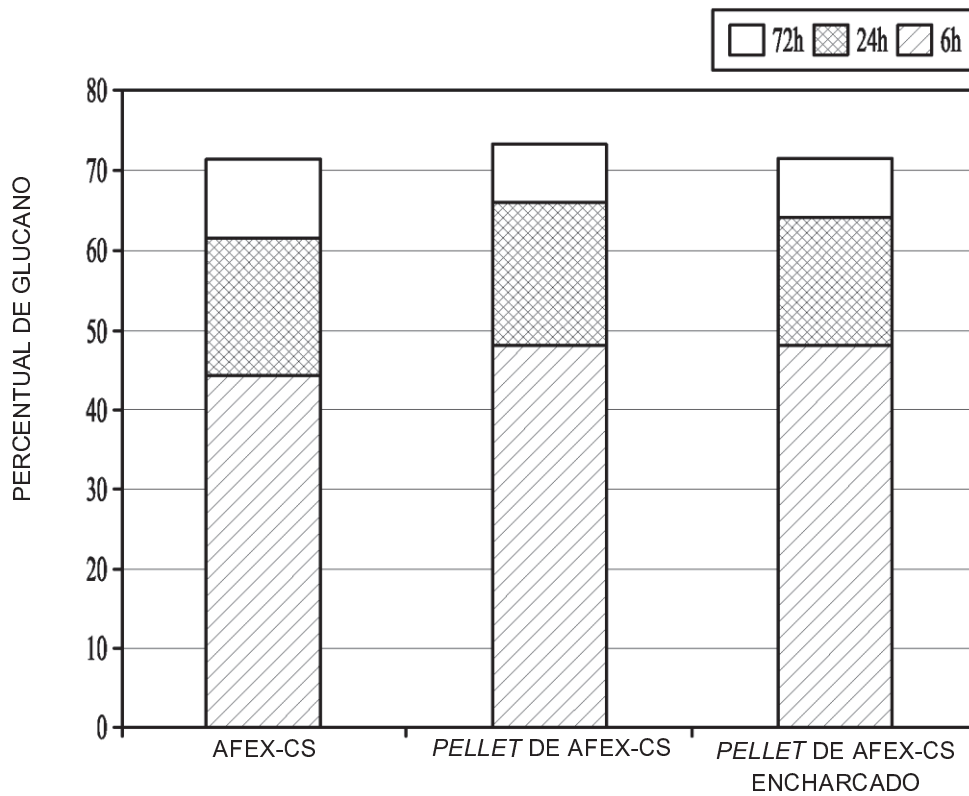
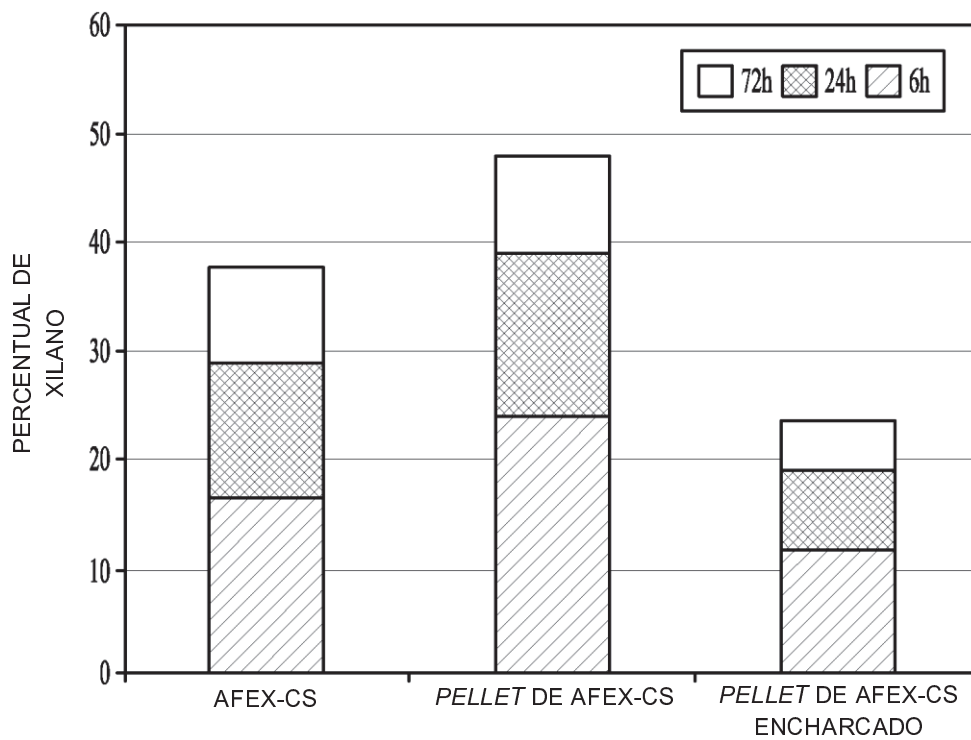
**Fig. 3C**

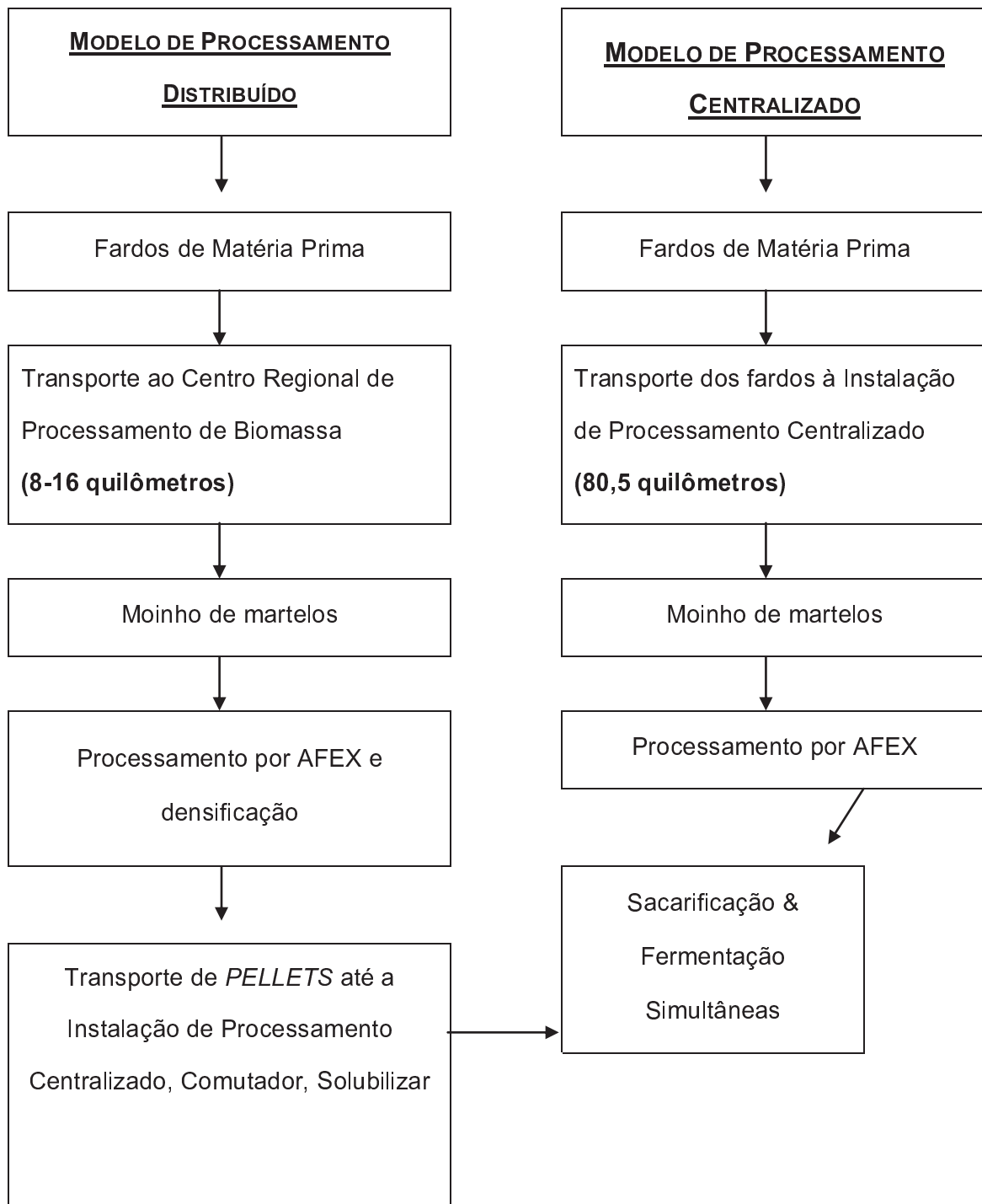


**Fig. 3D**



**Fig. 3E**

**Fig. 4****Fig. 5**

**Fig. 6**