



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

(11) PI 0113263-6 B1



(22) Data de Depósito: 02/08/2001

(45) Data da Concessão: 15/09/2015
(RPI 2332)

(54) Título: PROCESSO DE HIDRÓLISE DE LIGNOCELULÓSICOS COM SAIS METÁLICOS/ÁCIDOS DILUÍDOS

(51) Int.Cl.: C12P7/08; C13K1/02

(30) Prioridade Unionista: 09/08/2000 US 09/634,978

(73) Titular(es): ALLIANCE FOR SUSTAINABLE ENERGY, LLC, Midwest Research Institute

(72) Inventor(es): Melvin P. Tucker, Quang A. NGuyen

**"PROCESSO DE HIDRÓLISE DE LIGNOCELULÓSICOS COM
SAIS METÁLICOS/ÁCIDOS DILUÍDOS".**

Origem contratual da presente invenção

O governo dos Estados Unidos da América do Norte
5 desfruta de direitos referentes à presente invenção regidos pelo
Contrato No. DE-AC36-99GO-10337 entre o Departamento de Energia
dos Estados Unidos da América do Norte e a Midwest Research
Institute.

Escopo técnico

10 A presente invenção está relacionada à hidrólise
de materiais lignocelulósicos através da submissão de material
lignocelulósico moído dentro de um reator a um catalisador
composto por uma solução diluída de um sal metálico e um ácido
forte para reduzir a energia de ativação (ou seja a temperatura)
15 de hidrólise da celulose comparada àquela normalmente necessária
para a hidrólise de um ácido diluído. A temperatura mais baixa
obtida ocasiona uma redução no custo de vapor e de equipamento e
permite que tanto a hidrólise de hemi-celulose quanto a de
celulose procedam num único estágio com um maior rendimento de
20 glicose proveniente da celulose e menor degradação do açúcar de
hemi-celulose. A temperatura mais baixa também ocasiona um maior
rendimento de glicose no segundo estágio do processo de hidrólise
de ácido diluído em dois estágios.

A lignocelulose é onipresente em todas as
25 espécies de madeira e todos os resíduos agrícolas e de manuseio de
florestas. Além disso, os resíduos municipais, que contém
tipicamente cerca de 50% de papel descartado e resíduos de
quintal, constituem uma fonte de materiais lignocelulósicos.
Atualmente, o lixo municipal é enterrado ou queimado com um custo
30 considerável para quem o elimina ou para a organização
governamental que está oferecendo os serviços de tratamento de
resíduos sólidos.

Biomassa de lignocelulose is a estrutura complexa
de fibras de celulose enroladas numa bainha de lignina e hemi-
35 celulose. A proporção entre os três componentes varia dependendo
do tipo de biomassa. As proporções típicas são as apresentadas a
seguir:

	Madeiras moles	Espigas de milho	RDF*
Celulose	42%	40%	52%
Hemi-celulose	25%	36%	26%
Lignina	28%	13%	20%

*RDF = Combustível Derivado de Dejetos (Refuse Derived Combustível) do lixo dos sistemas de municipais.

Diferentes madeiras também apresentam diferentes composições. As madeiras moles (gimnospermas) geralmente apresentam mais glucomanan e menos glucuronoxilan do que as madeiras duras e gramíneas (angiospermas).

A celulose é um polímero de D-glicose com ligações β [1 4] entre cada uma das cerca de 500 a 10.000 unidades de glicose. A hemi-celulose é um polímero de açúcares, principalmente D-xilose com outras pentoses e algumas hexoses com ligações β [1 4]. A lignina é um polímero polifenólico aleatório complexo. Portanto, a lignocelulose representa um substrato muito barato e prontamente disponível para o preparo de açúcares, que pode ser usado isoladamente ou fermentado com micróbios para produzir álcoois e outros produtos químicos industriais.

O etanol, um dos álcoois, que pode ser produzido a partir de biomassa de lignocelulose, apresenta um grande número de usos industriais e como combustível. De interesse particular é o uso do etanol como um aditivo da gasolina para aumentar a octanagem, reduzir a emissão de poluentes e substituir parcialmente a gasolina na mistura. Esta composição é o produto já bem conhecido comercialmente como "gasálcool." Foi proposta a eliminação da gasolina por completo do combustível e a queima de etanol isoladamente. O referido combustível produziria uma quantidade consideravelmente menor de poluição atmosférica por não formar tantas emissões de monóxido de carbono ou hidrocarbonetos. Além disso, a gasolina é fabricada a partir de óleo cru, sujeita a flutuações relevantes de preço e disponibilidade e fica ainda exposta às instabilidades da política internacional.

Foi estimado que cerca de 1×10^9 toneladas de resíduos lignocelulósicos são produzidas a cada ano. Esta quantidade excede a quantidade total de óleo cru consumido por ano. Em teoria, se administrada corretamente, a lignocelulose produzida pelos Estados Unidos da América do Norte é suficiente

para atender a todas as necessidades do país de combustíveis líquidos se a celulose e a hemi-celulose puderem ser completamente convertidas em etanol. A quantidade de energia que teoricamente é possível obter a partir da combustão de celulose ou os derivados de glicose ou álcool é de cerca de 7200 BTU por libra ou aproximadamente equivalente a 0,35 libras de gasolina. A hemi-celulose apresenta um valor similar quando convertida em açúcares ou etanol. conseqüentemente, a celulose e a hemi-celulose representam uma fonte potencial prontamente disponível para a produção de etanol. A tecnologia para a produção de etanol a partir de grãos e frutas para fim de preparo de bebidas já foi bem desenvolvida ao longo dos séculos. Entretanto, os custos têm se revelado relativamente altos se comparados ao custo da gasolina. De maneira correspondente, muitos métodos foram propostos para reduzir o custo e aumentar a eficiência da produção de etanol.

Dentre as técnicas propostas para a produção de etanol de teor combustível se inclui a hidrólise de celulose e hemi-celulose para produzir açúcares que podem ser fermentados para produzir etanol. A celulose na forma de madeira, papel de imprensa e outros papéis, resíduos florestais, agrícolas, industriais e de lixo municipal é bastante barata se comparada aos grãos, frutas, batatas ou cana-de-açúcar tradicionalmente utilizadas para o preparo de bebidas alcoólicas.

A hidrólise de biomassa de lignocelulose utilizando um catalisador ácido para a produção de açúcares já é conhecida a décadas mas pode ser bastante cara e demanda o uso de equipamento especial. Os próprios açúcares hidrolisados são de certa maneira suscetíveis às duras condições da hidrólise e podem ser degradados formando sub-produtos indesejáveis ou mesmo tóxicos. Se exposta ao ácido por muito tempo, a glicose derivada de celulose se degrada em hidroximetilfurfural, que pode ser subseqüentemente degradado em ácido levulínico e ácido fórmico. A xilose, um açúcar de hemi-celulose, pode ser degradada em furfural e subseqüentemente em alcatrões e outros produtos de degradação.

Para fazer com que o ácido hidrolise completamente a celulose e a hemi-celulose em um substrato lignocelulósico, a degradação dos açúcares desejáveis e a formação

do sub-produtos tóxicos não pode ser evitada devido a restrições de ordem cinética. Por outro lado, o uso de condições suficientemente brandas tal que a degradação significativa de açúcares não venha a ocorrer não resulta na hidrólise completa do substrato. Além disso, o ácido é corrosivo e requer manuseio e equipamento especiais. De maneira correspondente, nos últimos vinte anos houve um foco de atenção na hidrólise enzimática de celulose com celulase seguida por fermentação dos açúcares resultantes para produzir etanol que por sua vez é destilado para purificá-la suficientemente para uso como combustível.

A celulase é um complexo de enzimas que inclui três diferentes tipos de enzimas envolvidas na sacarificação da celulose. O complexo de enzimas da celulase produzido pela *Trichoderma reesei* QM 9414 contém as enzimas denominadas endoglucanase (E.C. 3,2,1,4), cellobiohidrolase (E.C.3,2,1,91) e β -glucosidase (E.C.3,2,1,21). Gum et al. Biochem. Biophys. Acta, 446:370-86 (1976). As ações sinérgicas combinadas destas três enzimas no preparo da celulase hidrolisa completamente a celulose em D-glicose.

Entretanto, a celulase não pode degradar completamente a celulose encontrada em lignocelulose nativa sem tratamento prévio. Parece que a hemi-celulose e a lignina interferem com o acesso do complexo de enzimas à celulose, provavelmente devido ao seu revestimento das fibras de celulose. Além disso, a própria lignina pode ligar a celulase tornando-a assim inativa ou menos eficaz para a digestão da celulose. Por exemplo, apenas cerca de 10 a 20% da madeira dura crua moída é digerível em açúcares utilizando um preparo de celulase.

Estado da técnica

A patente US 4,529,699 revela um processo para a obtenção de etanol através de hidrólise ácida contínua de materiais celulósicos através da disponibilização de uma pasta fluida homogeneizada de material celulósico aquecido (de 160° a 250°C) continuamente dentro de um reator, adicionando ácido concentrado ao material celulósico pressurizado e aquecido para obter a hidrólise, neutralização e fermentação da solução aquosa resultante para a obtenção de etanol, e a recuperação dos sub-

produtos resultantes de metanol, furfural, ácido acético e lignina.

Um processo para a produção de açúcares e opcionalmente de celulose e lignina a partir de matérias-primas lignocelulósicas cruas se encontra revelado na Patente US 4,520,105. o referido processo inclui a submissão de materiais vegetais a um tratamento químico prévio com uma mistura de água e álcoois alifáticos inferiores e/ou cetonas numa temperatura de 100°C a 190°C durante um período de tempo de 4 horas a 2 minutos com controle da fragmentação dos componentes da hemi-celulose seguida pela separação de resíduos e um tratamento químico subsequente com uma mistura solvente similar em temperaturas elevadas durante um período de tempo de 6 horas até 2 minutos.

A Patente US 5,411,594 revela um sistema de processo de hidrólise para sacarificação em hidrólise contínua de lignocelulósicos em um sistema de reator de fluxo de plugue de dois estágios. O processo utiliza hidrólise com ácido diluído e se dá principalmente através de fluxo de transferência inter-estágio reversa, ao contrário de com a biomassa, de excedente do segundo estágio de: calor do processo; ácido diluído; e água dos ingredientes e da solução, tudo dentro de um solução de ácido diluída de hidrolisado de celulose alfa. O produto final primário são os açúcares hidrolisados combinados numa única solução, incluindo os açúcares pentose, hexose e glicose, que são fermentados em etanol e/ou levedura *Torula*. O produto sólido final secundário é um sólido de lignina não-hidrolizada.

Um método para tratamento de material de biomassa utilizando uma hidrólise de material lignocelulósico de dois estágios se encontra revelado na Patente US 5,536,325. As condições durante o primeiro estágio são tais que permitem a hidrolisação ou despolimerização da componente hemi-celulósica sem degradação substancial dos monossacarídeos resultantes e com as condições durante o segundo estágio sendo tais que permitem a hidrólise da celulose em glicose sem degradação substancial da glicose. A hidrólise em ambos os estágios é efetuada através do uso de ácido nítrico, e o pH, tempo de retenção e temperatura em ambos os estágios são selecionados para maximizar a produção do

monossacarídeo ou monossacarídeos desejados.

A Patente US 6,022,419 revela um processo multifunção para a hidrólise e fracionamento de biomassa de lignocelulose para separar açúcares hemi-celulósicos dos demais componentes da biomassa tais como extratos e proteínas; uma parte da lignina solubilizada; celulose; glicose derivada de celulose; e lignina insolúvel a partir da biomassa através da introdução de um ácido diluído dentro de um reator de leito de retração contínua contendo um material lignocelulósico numa temperatura de 94° a 160°C durante 10 a 120 minutos numa taxa de fluxo volumétrica de 1 a 5 volumes do reator para solubilizar extratos, lignina e proteína através da manutenção da proporção entre sólidos e líquidos constante ao longo de todo o processo de solubilização.

Um processo para uma rápida hidrólise ácida do material lignocelulósico se encontra revelado na Patente US 5,879,463. o referido processo é um processo contínuo para hidrólise ácida do material lignocelulósico através do qual a deslignificação e sacarificação são efetuadas em um único ciclo de reação empregando um solvente orgânico solubilizante de lignina e um ácido inorgânico forte e extremamente diluído para obter índices de recuperação de açúcar altamente concentrado.

Existe uma necessidade no estado da técnica pela obtenção de açúcares fermentáveis a partir de materiais lignocelulósicos sob condições brandas para impedir a degradação de açúcares desejáveis e a formação de sub-produtos tóxicos normalmente obtidos a partir de ácidos utilizados para hidrolisar completamente a celulose e a hemi-celulose dentro de um substrato lignocelulósico, e ainda assim evitar a hidrólise incompleta do substrato resultante de uma hidrólise ácida suficientemente branda que resulta numa degradação insignificante dos açúcares produzidos.

Revelação da Invenção

Um objeto da presente invenção é prover condições de hidrólise mais brandas para os materiais lignocelulósicos para reduzir o custo de vapor e equipamento, limitar a degradação de açúcares desejáveis e a formação de sub-produtos tóxicos devido às

restrições cinéticas e prover uma hidrólise mais completa do substrato lignocelulósico.

Um outro objeto da presente invenção é prover condições de hidrólise mais brandas para materiais lignocelulósicos para reduzir o custo de vapor e equipamento e limitar a degradação de açúcares desejáveis e a formação de sub-
5 produtos tóxicos, enquanto ao mesmo tempo se proporciona uma hidrólise mais completa de substrato lignocelulósico, através do emprego de uma combinação de um catalisador de ácido diluído e um
10 catalisador de sal metálico.

Um objeto adicional da presente invenção é prover condições de hidrólise mais brandas para materiais lignocelulósicos para reduzir o custo de vapor e equipamento e limitar a degradação de açúcares desejáveis e a formação de sub-
15 produtos tóxicos, ao passo em que se proporciona uma hidrólise mais completa do substrato lignocelulósico, através do emprego de uma combinação de um catalisador de ácido diluído e um catalisador de sal metálico para obter a hidrólise tanto da hemi-celulose quanto da celulose em um estágio único.

Um outro objeto adicional da presente invenção é a obtenção de um rendimento de glicose mais alto num processo de hidrólise de ácido diluído em dois estágios.

Em geral, os materiais lignocelulósicos da presente invenção são hidrolisados através de submissão do
25 material lignocelulósico moído dentro de um reator a um catalisador composto por uma solução diluída de um sal metálico e um ácido forte para reduzir a energia de ativação (ou seja a temperatura) de hidrólise da celulose se comparada àquela normalmente requerida para a hidrólise de ácido diluído. A
30 temperatura mais baixa obtida ocasiona uma redução no custo de vapor e equipamento e permite o processamento da hidrólise tanto da hemi-celulose quanto da celulose em um estágio único com maior rendimento de glicose a partir de celulose e menos degradação do açúcar de hemi-celulose. A temperatura mais baixa ocasiona também
35 um maior rendimento de glicose no segundo estágio de um processo de hidrólise de ácido diluído em dois estágios.

Breve Descrição das Figuras

A Figura 1 é um gráfico ilustrando simultaneamente a sacarificação enzimática e fermentação de etanol (SSF) do segundo estágio de hidrólise com ácido diluído em lascas de madeira mole florestal de árvores inteiras.

5

Melhor Modo de Realizar a Invenção

O processo da presente invenção é superior aos processos de hidrólise de ácido diluído tradicionais para a produção de açúcares pelo fato de que ele efetua a hidrólise tanto da hemi-celulose quanto da celulose sob condições brandas.

10

Além disso, na hidrólise convencional de ácido diluído de material lignocelulósico, com objetivo de obter elevados rendimentos de açúcar tanto da hemi-celulose quanto da celulose, a hidrólise é normalmente feita em dois estágios pois as condições mais severas (altas temperaturas ou elevadas concentrações de ácido) requeridas para a hidrólise da celulose provocam a degradação do açúcar hemi-celulósico.

15

O processo da presente invenção utiliza materiais lignocelulósicos (tais como madeira mole, madeira dura, resíduos agrícolas, resíduos de refinação de milho, gramíneas, etc) primeiramente moendo os referidos materiais e então impregnando os referidos materiais moídos com uma solução aquosa de ácido (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 e SO_2 ou qualquer outro ácido forte que faça com que os valores de pH fiquem abaixo de 3) e um sal metálico (sulfato ferroso, sulfato férrico, cloreto férrico, sulfato de alumínio, cloreto de alumínio e sulfato de magnésio) numa quantidade suficiente para prover uma produção geral de açúcar fermentável mais alta do que aquela que seria possível obter quando se executa a hidrólise com ácido diluído isoladamente.

20

25

O ácido sulfúrico é preferencial, e quando o ácido sulfúrico é usado como o catalisador de ácido diluído, ele é usado na faixa de concentração de cerca de 0,2 até cerca de 4% em massa, juntamente com o catalisador preferencial de sal metálico de sulfato ferroso numa faixa de concentração de cerca de 0,2 até cerca de 25,0 mmole/L depois que o material lignocelulósico está impregnado com esta combinação de catalisador de ácido diluído e catalisador de sal metálico e o excesso de líquido é drenado do referido material, o material lignocelulósico

30

35

impregnado é aquecido até uma faixa de cerca de 120° a 240°C durante um período de tempo de cerca de 1 até cerca de 30 minutos para hidrolisar as frações de hemi-celulose e celulose em açúcares. A mistura é então resfriada até menos do que cerca de 5 105°C para minimizar a degradação dos açúcares. Um reator à explosão de vapor em lotes ou um reator contínuo podem ser usados para implementar o processo de hidrólise.

Quando o processo utiliza um reator à explosão de vapor por lotes ou contínuo, a matéria-prima alimentícia 10 impregnada com catalisador é carregada no reator à explosão de vapor e aquecida com vapor a 120°C-240°C durante 1-30 minutos para hidrolisar essencialmente toda a hemi-celulose remanescente e mais do que 45% da celulose em açúcares solúveis em água (monômeros e oligômeros). O conteúdo do reator é então descarregado dentro de 15 um tanque de frasco onde o condensado é submetido à ignição. Os açúcares podem então ser recuperados dos sólidos utilizando um dispositivo de lavagem contra-corrente. A celulose remanescente nos sólidos pode ser prontamente hidrolisada em glicose com enzimas de celulase.

20 Uma outra aplicação de hidrólise catalisada com ácido diluído e sal metálico de materiais lignocelulósicos seria o processo de hidrólise em dois estágios. Na hidrólise de primeiro estágio, essencialmente toda a hemi-celulose pode ser hidrolisada utilizando ácido diluído ou ácido diluído e catalisador de sais 25 metálicos. Os açúcares solúveis são removidos do the hidrolisado do primeiro estágio utilizando um dispositivo de lavagem contra-corrente. A celulose remanescente pode ser parcialmente hidrolisada em glicose num segundo estágio utilizando hidrólise catalisada com ácido diluído e sal metálico. A celulose residual 30 após a hidrólise de segundo estágio pode ser adicionalmente hidrolisada em glicose com enzimas de celulase.

Exemplo I

A aplicação de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) em hidrólise com ácido sulfúrico diluído de estágio único de lascas 35 de madeira abeto Douglas.

As lascas de abeto Douglas (obtidas de troncos sem a casca) foram embebidas em três soluções separadas de (i)

ácido sulfúrico a 0,35% (w/w), (ii) ácido sulfúrico a 0,35% e sulfato ferroso/L 0,5 mmole, e (iii) ácido sulfúrico a 0,35% e sulfato ferroso/L 2 mmole. A temperatura das soluções ácidas foi mantida em 60°C e o tempo de embeбimento foi de 6 horas. O excedente líquido foi drenado dos três lotes de lascas de madeira, que foram então hidrolisados separadamente a 214°C durante 100 s dentro de um reator à explosão de vapor de 4-L. o tratamento de hidrólise da primeira matéria-prima alimentícia (não-sulfato ferroso) foi feito com dez réplicas e os materiais hidrolisados resultantes foram misturados para gerar uma única amostra. Cada uma das matérias-primas alimentícias impregnadas com ácido sulfúrico diluído e sulfato ferroso foi hidrolisada em lotes duplicados. A composição de matérias-primas alimentícias de abeto Douglas e sólidos insolúveis obtida de lascas de abeto Douglas hidrolisadas está apresentada na TABELA 1.

As composições de liquor hidrolisado (obtidas através de pressionamento das lascas hidrolisadas) estão ilustradas na TABELA 2.

A TABELA 3 resume os rendimentos de recuperação de açúcar solúvel nos licores hidrolisados.

TABELA 1

Composição (em % em massa) de matérias-primas alimentícias de abeto Douglas (DF) e sólidos insolúveis obtidas a partir de lascas de DF hidrolisadas.

Amostra	GLU	XYL	GAL	ARA	MAN	LIG	ASH
Lascas de DF impregnadas com ácido (sem sulfato ferroso)	44,08	5,97	3,74	2,96	13,24	30,17	0,14
Lascas de DF impregnadas com ácido (0,5 mmole sulfato ferroso/L)	44,31	6,46	4,06	2,57	14,11	29,67	0,14
Lascas impregnadas com ácido (2 mmole sulfato ferroso/L)	43,85	6,41	3,91	2,55	13,73	30,20	0,15
DF970102-01 (sem sulfato ferroso) hidrolisado @ 214°C & 100s	51,21	0,04	0,10	0,04	0,74	45,43	0,08
DF970102-02 (0,5 mmole sulfato ferroso/L) hidrolisado @ 214°C & 100s	36,65	0,03	0,17	0,03	0,79	60,88	0,11
DF97012-03 (2 mmole sulfato ferroso/L) hidrolisado @ 214°C & 100s	40,47	0,05	0,16	0,03	0,84	58,88	0,05

GLU= glicose; XYL= xilose; GAL= galactose; ARA= arabinose; MAN= manose;

LIG= lignina (ácido de Klason-lignina insolúvel + lignina solúvel em ácido); ASH= total de cinzas.

TABELA 2

Composição de líquidos hidrolisados (em g/L).

(Nota: valores entre parênteses são as concentrações de açúcar após hidrólise posterior com ácido sulfúrico a 4% numa temperatura de 121°C durante 1 hora)

Amostra de líquido hidrolisado	GLU	XYL	GAL	ARA	MAN
DF970102-01 (sem sulfato ferroso)	46,89 (55,1)	16,21 (16,48)	12,01 (13,62)	5,78 (6,15)	27,54 (33,49)
DF970102-02 (0,5 mmole sulfato ferroso/L)	88,11 (105,98)	10,69 (11,97)	12,02 (12,66)	4,96 (5,28)	21,96 (28,81)
DF970102-03 (2 mmole sulfato ferroso/L)	87,68 (99,14)	12,68 (12,66)	13,07 (12,77)	5,92 (5,38)	24,3 (29,58)

GLU= glicose; XYL= xilose; GAL= galactose; ARA= arabinose; MAN= manose

TABELA 3

Rendimento de recuperação de açúcar solúvel a partir da hidrólise com ácido diluído de abeto Douglas

Amostra	Glicose (g/ 100g madeira seca)	Açúcar total* (g/ 100g madeira seca)
DF970102-01 (sem sulfato ferroso)	12,2 (controle)	27,8 (controle)
DF970102-02 (0,5 mmole sulfato ferroso/L)	23,8 (95% de aumento em relação ao controle)	37,0 (33% de aumento em relação ao controle)
DF970102-03 (2 mmole sulfato ferroso/L)	23,0 (89% de aumento em relação ao controle)	37,0 (33% de aumento em relação ao controle)

* O açúcar total inclui glicose, xilose, galactose, arabinose e manose.

Os resultados mostram que sob as mesmas condições de hidrólise (ou seja, a mesma temperatura de hidrólise, tempo e concentrações de ácido sulfúrico), o acréscimo de uma pequena quantidade de sulfato ferroso aumenta de forma significativa o rendimento de glicose a partir da celulose. A amostra DF970102-01 foi produzida utilizando uma hidrólise ácida padrão sem adição de sulfato ferroso, as amostras DF970102-02 e DF970102-03 com adição de sulfato ferroso a 0,5 mmole/L e 2 mmole/L, respectivamente.

Com base na composição das amostras lavadas (TABELA 1), todas as hemi-celuloses (xilan, galactan e manan)

foram essencialmente solubilizadas em todos os materiais hidrolisados. A amostra 01 (sem adição de sulfato ferroso) contém 51,2% de glicose, ao passo em que nas amostras 02 (sulfato ferroso/L a 0,5 mmole) e 03 (sulfato ferroso/L a 2 mmole) o teor de glicose foi reduzido para 36,6% e 40,5% respectivamente.

A maior incidência de hidrólise de celulose nas amostras 02 e 03 resulta numa maior concentração de glicose no hidrolisado. A TABELA 2 ilustra as concentrações de glicose (depois de uma hidrólise posterior do liquor hidrolisado com ácido sulfúrico a 4%) de 55,1 g/L na amostra 01, 106 g/L na amostra 02, e 99,1 g/L na amostra 03. As concentrações de açúcar hemi-celulose das últimas duas amostras são ligeiramente mais baixas do que as da amostra 01. Os resultados indicam claramente que a adição de sulfato ferroso melhorou de forma significativa o rendimento total de açúcar (cerca de 33%).

A TABELA 4 mostra as conversões estimadas de glucan (calculadas dos teores de glucan dos sólidos residuais) do abeto Douglas hidrolisado: Base: 100g de matéria-prima alimentícia (peso seco); Material hidrolisado = 90 g (peso seco), 10 g de perda (componentes voláteis); e insolúveis em água (WI) = Material hidrolisado * (1 - fração solúvel em água).

É aparente que p acréscimo de 0,5-2 mmole/L de sulfato ferroso no estágio de impregnação melhora o rendimento geral de açúcar da hidrólise com ácido sulfúrico diluído de estágio único de madeira mole em cerca de 20-30%.

TABELA 4

Hidrólise de ácido diluído de abeto Douglas com e sem sulfato ferroso

Amostra	Fração solúvel em água	Insolúvel em água (WI) (g)	Teor de glicose in WI (%)	Teor de glicose in WI (g)	Hidrolisado com Glucan (%teórico)
Matéria-prima alimentícia	N/A	100g	44,0	44,0	N/A
# 001 (sem sulfato ferroso)	0,307	62,3	51,2	31,9	27,5
# 002 (0,5 mmole sulfato ferroso/L)	0,327	60,6	36,6	22,2	49,5
# 003 (2 mmole sulfato ferroso/L)	0,341	59,3	40,5	24,0	45,0

EXEMPLO II

Aplicação de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) na hidrólise com ácido sulfúrico diluído de estágio único de lascas de madeira mole misturadas.

As lascas de madeira (obtidas de árvores desgalhadas, ou seja, incluindo a casca mas não os pinhões), compreendendo aproximadamente 70% de abeto White e 30% de pinho Ponderosa, foram encharcados em duas soluções separadas de (i) ácido sulfúrico a 0,7% (w/w), (ii) ácido sulfúrico a 0,7%, e sulfato ferroso/L 0,5 mmole. A temperatura das soluções ácidas foi mantida em 60°C e o tempo de embeбimento foi de 4 horas. o excedente de líquido foi drenado das the lascas de madeira. As lascas de madeira embebidas em ácido porém sem sulfato ferroso foram hidrolisadas em duas condições (i) 210°C durante 2 minutos e (ii) 210°C durante 3 minutos em um reator à explosão de vapor de 4-L. As lascas de madeira embebidas em ácido e sulfato ferroso/L 0,5 mmole foram hidrolisadas a 210°C durante 2 minutos. a TABELA 5 resume os rendimentos de recuperação de açúcares solúveis nos liquores hidrolisados.

TABELA 5

Rendimento de recuperação de açúcares solúveis a partir de madeiras moles desgalhadas hidrolisadas com ácido diluído (DB-SW)

(70% abeto White + 30% pinho Ponderosa)

Amostra	Glicose (g/ 100g madeira seca)	Açúcar total* (g/ 100g madeira seca)
DB-SW970624-02 (sem sulfato ferroso) hidrolisado @ 210°C & 2 min	12,1 (controle)	19,4 (controle)
DB-SW970624-03 (sem sulfato ferroso) hidrolisado @ 210°C & 3 min	13,8 (14% de aumento em relação ao controle)	19,4 (sem aumento em relação ao controle)
DB-SW970707-01 (5 mmole sulfato ferroso/L) hidrolisado @ 210°C & 2 min	15,2 (26% de aumento em relação ao controle)	23,8 (23% de aumento em relação ao controle)

* O açúcar total inclui glicose, xilose, galactose, arabinose e manose

Sem o sulfato ferroso, o aumento do tempo de hidrólise de 2 min para 3 min produziu um aumento no rendimento de glicose de 14%. O rendimento total de açúcar, entretanto, permaneceu o mesmo porque num tempo de hidrólise mais longo o rendimento de açúcar de hemi-celulose se reduziu como resultado da degradação dos açúcares hidrolisados. Quando o sulfato ferroso foi adicionado e a hidrólise foi executada numa temperatura de 210°C durante 2 min, o rendimento de glicose solúvel aumentou de 26% em relação à amostra de controle, e ocorreu muito pouca degradação de hemi-celulose. Como resultado disso, o rendimento total de açúcar sofreu aumento de 23%. O aumento no rendimento total de açúcar para madeiras moles misturadas (abeto White e pinho Ponderosa desganhados) foi menor do que aquele observado para as lascas do abeto Douglas. Uma possível causa do menor impacto pelo sulfato ferroso é o teor extrativo mais alto das madeiras moles misturadas. O teor extrativo foi de 4,4% para as lascas de abeto Douglas e de 6,2% para madeiras moles misturadas. O elevado teor extrativo das madeiras moles misturadas muito provavelmente formou complexos com sulfato ferroso e reduziu a sua eficácia como um catalisador na hidrólise de ácido diluído de biomassa de lignocelulose.

EXEMPLO III

Aplicação de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) no segundo estágio do processo de hidrólise com ácido sulfúrico diluído de dois estágios de lascas de madeira mole florestal.

As lascas de madeira obtidas de lascas de madeira mole florestal de árvores inteiras misturadas (ou seja incluindo casca e pinhões) consistindo de aproximadamente 70% de abeto White e 30% de pinho Ponderosa foram encharcados com uma solução de ácido sulfúrico a 2,5% (w/w) numa temperatura de 60°C durante 4 horas. o excedente líquido foi drenado das lascas de madeira, que foram então hidrolisadas numa temperatura de 180°C durante 4 minutos num reator à explosão de vapor de 4-L. Os materiais hidrolisados foram lavados com água para remover os açúcares solúveis. Os sólidos lavados foram divididos em duas partes iguais e então encharcados em soluções separadas de (i) ácido sulfúrico a 2,5% (w/w) e (ii) ácido sulfúrico a 2,5% (w/w) e sulfato ferroso/L

5 mmole. O excedente líquido foi drenado dos dois lotes de materiais, que foram então hidrolisados separadamente numa temperatura de 210°C durante 120 s dentro de um reator à explosão de vapor de 4-L. Essencialmente toda a hemi-celulose foi removida após a hidrólise de primeiro estágio. A TABELA 6 resume os rendimentos de glicose solúvel recuperada nos liquores hidrolisados e o teor de glicose dos sólidos insolúveis do material de partida e dos materiais hidrolisados.

TABELA 6

Rendimento de recuperação de açúcares solúveis a partir da hidrólise de segundo estágio com ácido diluído de lascas de madeira mole florestal de árvores inteiras (WT-SW) (70% abeto White + 30% pinho Ponderosa).

Amostra	Glicose (g/ 100g de material seco de entrada*)	Teor de glicose no material hidrolisado lavado (wt%)
WT-SW980916-01 (sem sulfato ferroso) hidrolisado @ 210°C e 2 min	21,0 (controle)	22,8
WT-SW980916-02 (5 mmole sulfato ferroso/L) hidrolisado @ 210°C e 2 min	22,2 (6% de aumento em relação ao controle)	19,8

* O material de entrada são os sólidos lavados do hidrolisado do primeiro estágio de lascas de árvores florestais inteiras.

A eficácia do sulfato ferroso na melhoria da hidrólise ácida de celulose parece ser significativamente reduzida pelo elevado teor de extratos na casca e nos pinhões. O teor extrativo de lascas de árvores florestais inteiras foi de 7,5% de madeira seca (que é significativamente mais alto do que os 4,4% para as lascas de abeto Douglas). Adicionalmente, com aproximadamente 21% da celulose solubilizada na hidrólise do primeiro estágio a celulose remanescente é provavelmente mais resistente à hidrólise de ácido diluído.

O acréscimo de sulfato ferroso na etapa de hidrólise com ácido diluído também melhorou o rendimento de etanol na sacarificação e fermentação (SSF) simultâneas com um baixo

carregamento de enzima (15-25 FPU/g celulose) em cerca de 10% conforme mostrado na Figura 1.

Figura 1.

5 Sacarificação enzimática e fermentação do etanol (SSF) simultâneas do segundo estágio com ácido diluído em lascas hidrolisadas de madeira mole florestal de árvores inteiras.

Além disso, o acréscimo de sulfato ferroso reduz a necessidade geral de enzima para a hidrólise da celulose devido ao teor mais baixo de celulose residual após a hidrólise ácida e
10 as necessidades mais baixas de carregamento da enzima.

No entanto, num carregamento de sulfato ferroso 0,5 mmole/L, o custo do catalisador na hidrólise de ácido diluído de estágio único é de cerca de 3 centavos por tonelada seca de madeira introduzida. Portanto, fica aparente a viabilidade
15 financeira do uso do sulfato ferroso para melhorar o rendimento geral de açúcar.

REIVINDICAÇÕES

1. **"PROCESSO DE HIDRÓLISE DE LIGNOCELULÓSICOS COM SAIS METÁLICOS/ ÁCIDOS DILUÍDOS"** envolvendo um método modificado de ácido diluído para hidrólise de celulose e hemi-celulose em material lignocelulósico sob condições para obtenção de uma produção geral mais alta de açúcar fermentável do que aquela que seria possível obter utilizando ácido diluído isoladamente, caracterizado por compreender:

impregnação de uma matéria-prima lignocelulósica com uma mistura de uma certa quantidade de solução aquosa entre a faixa de cerca de 0,2 a 4,0% em peso de um catalisador de ácido diluído, em que o ácido é ácido sulfúrico, e entre cerca de 0,2 a cerca de 25,0 mmol/L de um catalisador de sal metálico, em que o sal metálico é sulfato ferroso;

carregamento da referida matéria-prima lignocelulósica impregnada dentro de um reator e aquecimento por cerca de 1 minuto a cerca de 30 minutos; e

recuperação dos referidos açúcares solúveis em água.

2. **"PROCESSO"** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido reator é um reator à explosão de vapor em lotes.

3. **"PROCESSO"** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido reator é um reator em contínuo.

4. **"PROCESSO"** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a referida matéria-prima lignocelulósica é seleccionada do grupo composto por madeira mole, madeira dura, resíduos agrícolas, resíduos de refinação de milho e gramíneas .

5. **"PROCESSO"** de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a referida madeira mole é abeto Douglas, abeto White e pinho Ponderosa.

6. **"PROCESSO"** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido catalisador de ácido diluído é seleccionada do grupo composto por H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , SO_2 ou qualquer ácido forte que faça com que os valores de pH fiquem abaixo de cerca de 3, e o referido catalisador de sal metálico é

seleccionado do grupo composto por sulfato ferroso, sulfato férrico, cloreto férrico, sulfato de alumínio, cloreto de alumínio, e sulfato de magnésio.

5 7. **"PROCESSO"** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido aquecimento do material lignocelulósico por um período de tempo suficiente se dá numa temperatura de entre cerca de 120°C a cerca de 240°C durante cerca de 1 até cerca de 30 minutos.

10 8. **"PROCESSO"** de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que, após a referida etapa de aquecimento e antes da recuperação dos açúcares solúveis em água, a mistura é resfriada para menos do que cerca de 105°C para minimizar a degradação dos açúcares.

15 9. **"PROCESSO"** de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a referida matéria-prima lignocelulósica é moída antes da impregnação.

10 10. **"PROCESSO"** de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a referida hidrólise é conduzida num estágio único.

20 11. **"PROCESSO"** de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a hidrólise é conduzida em dois estágios com uma etapa de lavagem inter-estágio para recuperar açúcares solúveis a partir do hidrolisado do primeiro estágio.

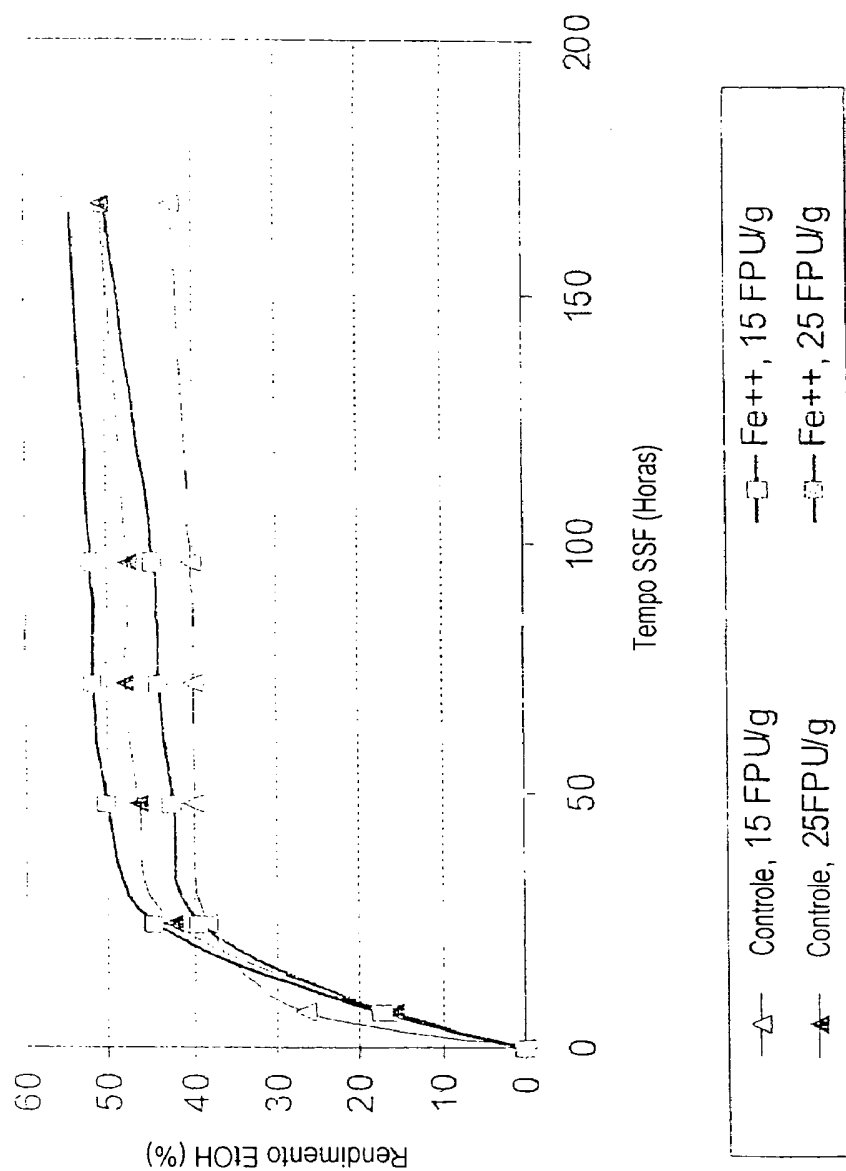


FIG.1

RESUMO

"PROCESSO DE HIDRÓLISE DE LIGNOCELULÓSICOS COM SAIS METÁLICOS/ÁCIDOS DILUÍDOS".

Um método modificado para a hidrólise de celulose e hemi-celulose em material lignocelulósico por meio de ácido diluído sob condições para a obtenção de uma produção geral mais alta de açúcar fermentável do que seria obtível utilizando o ácido diluído isoladamente, compreendendo:

impregnação de uma matéria-prima alimentícia lignocelulósica com a mistura de uma certa quantidade de solução aquosa de um catalisador de ácido diluído e um catalisador de sal metálico suficiente para prover uma produção geral de açúcar fermentável maior do que aquela que seria possível obter quando se executa a hidrólise com ácido diluído isoladamente;

carregamento da matéria-prima alimentícia impregnada com lignocelulose em um reator e aquecimento durante um período de tempo suficiente para hidrolisar substancialmente toda a hemi-celulose e mais do que 45% da celulose para açúcares solúveis em água; e

recuperação dos açúcares solúveis em água.