



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

(11) PI 0921036-9 B1

(22) Data do Depósito: 13/11/2009

(45) Data de Concessão: 06/02/2018



(54) Título: PROCESSAMENTO DE BIOMASSA

(51) Int.Cl.: C10L 1/32; C12P 7/08; C12P 7/10; B09B 3/00

(30) Prioridade Unionista: 17/11/2008 US 61/115,398

(73) Titular(es): XYLECO, INC.

(72) Inventor(es): MARSHALL MEDOFF

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSAMENTO DE BIOMASSA**".

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção refere-se ao processamento de biomassa e produtos feitos a partir da mesma.

ANTECEDENTES

Materiais celulósicos e lignocelulósicos, por exemplo, na forma fibrosa, são produzidos, processados e usados em grandes quantidades em uma série de aplicações. Frequentemente, tais materiais são usados uma vez e, então, descartados como resíduo ou são simplesmente considerados como sendo materiais residuais, por exemplo, águas servidas, bagaço, pó de serragem e palha.

Vários materiais celulósicos e lignocelulósicos, seus usos e aplicações foram descritos nas Patentes U.S. Nos. 7.074.918, 6.448.307, 6.258.876, 6.207.729, 5.973.035 e 5.952.105; e em vários pedidos de patente, incluindo "FIBROUS MATERIALS AND COMPOSITES," PCT/US2006/010648, depositado em 23 de Março de 2006 e "FIBROUS MATERIALS AND COMPOSITES", Publicação de Pedido de Patente U.S. No. 2007/0045456.

SUMÁRIO

Em geral, a presente invenção refere-se a materiais contendo carboidrato (por exemplo, materiais de biomassa ou materiais derivados de biomassa), métodos de produção e processamento de tais materiais (por exemplo, para alterar sua estrutura) e produtos feitos dos materiais. Por exemplo, muitos dos métodos descritos aqui podem proporcionar materiais celulósicos e/ou lignocelulósicos que têm um menor nível de recalcitrância, um menor peso molecular e/ou cristalinidade com relação a um material nativo. Muitos dos métodos proporcionam materiais que reagem mais rapidamente, por exemplo, com um ácido, base ou uma enzima e/ou que podem ser mais prontamente utilizados por uma variedade de micro-organismos para produzir produtos úteis, tais como hidrogênio, alcoóis (por exemplo, etanol ou butanol), ácidos orgânicos (por exemplo, ácido acético), hidrocarbonetos, coprodutos (por exemplo, proteínas) ou misturas de qualquer um desses.

Em um aspecto, a invenção se caracteriza por métodos que incluem redução de uma ou mais dimensões de pedaços individuais de biomassa; tratamento de biomassa, tal como biomassa de tamanho reduzido, usando um método de tratamento que altera a estrutura molecular da biomassa; e, opcionalmente, sujeição da biomassa a um processo primário para formar um produto. Pelo menos uma das etapas de tratamento e redução de tamanho compreende tratamento do estoque de alimentação de biomassa com um processo de extrusão de rosca. O método de tratamento pode incluir ou ainda incluir, por exemplo, irradiação, ultrassom, pirólise e oxidação. O processo de extrusão de rosca pode ser usado, por exemplo, para reduzir as dimensões de um estoque de alimentação, formar polpa do estoque de alimentação ou a extrusora de rosca pode ser usada como um vaso de reação no qual o estoque de alimentação sofre uma reação química, tal como ao longo de seu comprimento à medida que o estoque de alimentação está sendo transportado. A etapa de extrusão de rosca pode incluir coextrusão da biomassa com uma parte separada da biomassa e/ou com um ou mais de outros materiais, os quais podem ser orgânicos, inorgânicos ou misturas dos dois. O um ou mais de outros materiais podem ser, por exemplo, sólidos ou líquidos e, em alguns casos, podem incluir um material gasoso.

O processo primário pode ser, por exemplo, fermentação. O processo primário é, de preferência, realizado após o processo de extrusão de rosca e após qualquer etapa de desintoxicação necessária, por exemplo, para remover quaisquer compostos de furano produzidos. Por exemplo, após extrusão, o material pode ser adicionado a um vaso de fermentação que tem um volume, por exemplo, de 50.000 L, 100.000 L, 500.000 L ou mais.

Em algumas implementações, o método de tratamento pode incluir irradiação e ultrassom, usados em combinação. A radiação pode ser radiação ionizante, por exemplo, na forma de um feixe de elétrons ou raios gama. Em algumas modalidades, irradiação inclui aplicação de duas ou mais fontes de radiação, tais como raios gama ou raios x (por exemplo, radiação de camada interna) e um feixe de elétrons, por exemplo, um feixe acelerado de elétrons no qual cada elétron foi acelerado para 1, 2, 3, 5 ou mesmo 10 MeV. Em algumas

modalidades, pelo menos um dos métodos de tratamento, por exemplo, irradiação, é realizado sobre o estoque de alimentação de biomassa enquanto o estoque de alimentação de biomassa está exposto ao ar ou ar enriquecido com oxigênio ou algum outro gás oxidante, tal como ozônio. Em modalidades específicas, a radiação de feixe de elétrons é aplicada em uma dosagem total de cerca de 10 MRad e o ultrassom é aplicado em uma energia total de mais de 5 MJ/m³. A radiação pode ter um comprimento de onda, por exemplo, de cerca de 100 nm a cerca de 280 nm. A radiação pode ser aplicada, por exemplo, em uma dose total de entre cerca de 10 Mrad e cerca de 150 Mrad, tal como em uma dose de cerca de 0,5 a cerca de 10 Mrad/dia ou 1 Mrad/s a cerca de 10 Mrad/s. Ultrassom pode ser realizado em uma frequência de entre cerca de 15 kHz e cerca de 25 kHz, tal como entre cerca de 18 kHz e 22 kHz.

Irradiação pode preceder o ultrassom, ultrassom pode preceder a irradiação ou irradiação e ultrassom podem ser realizados em ou em torno do mesmo tempo. Em alguns casos, irradiação pode ser realizada durante o processo de extrusão de rosca.

A alteração na estrutura molecular do estoque de alimentação de biomassa pode incluir uma alteração em qualquer um ou mais do nível de recalcitrância, um peso molecular médio, cristalinidade média, área de superfície, grau de polimerização, porosidade, grau de ramificação, grau de enxertagem, tamanho de domínio da biomassa e composição molecular da biomassa. Em algumas modalidades, a alteração na estrutura molecular do estoque de alimentação de biomassa inclui uma diminuição em um ou ambos de um peso molecular médio e cristalinidade média da biomassa ou um aumento em um ou ambos da área de superfície e porosidade da biomassa.

Em outro aspecto, a invenção se caracteriza por métodos de produção de produtos, tais como combustíveis, que incluem fornecimento de um material que inclui um carboidrato produzido por meio de um processo que inclui tratamento de um estoque de alimentação de biomassa com radiação, ultrassom, pirólise e/ou oxidação; sujeição do estoque de alimentação a um processo de extrusão de rosca; e contato do material com um micro-organismo tendo a capacidade de converter pelo menos uma parte, por exemplo, pelo menos cerca

de 1 por cento em peso, do material ao produto, tal como um combustível.

O micro-organismo pode ser, por exemplo, uma bactéria ou um levedo. Exemplos de combustíveis produzidos incluem um ou mais de hidrogênio, alcoóis e hidrocarbonetos. Por exemplo, os alcoóis podem ser etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol ou misturas desses. Conversão pode incluir fermentação do material ao produto, tal como o combustível. Durante o processo de extrusão de rosca, a biomassa pode ser contatada com um produto químico, tal como um agente de oxidação, um ácido ou uma base.

Em algumas modalidades, o método não inclui hidrólise da biomassa com um ácido ou uma base. Por exemplo, em algumas modalidades, pelo menos cerca de setenta por cento em peso da biomassa não são hidrolisados, por exemplo, pelo menos 95 por cento em peso da biomassa não foram hidrolisados. Em modalidades específicas, substancialmente nada da biomassa foi hidrolisado.

Em algumas modalidades, o processo de extrusão de rosca é realizado sobre uma biomassa na qual menos de cerca de 25 por cento em peso da biomassa são umedecidos com um líquido, tal como água. Especificamente, em algumas modalidades, substancialmente nada da biomassa é umedecido com um líquido. A biomassa pode ter, por exemplo, menos do que cerca de cinco por cento em peso de água retida, medido a 25°C e em umidade relativa de cinquenta por cento.

Pressão pode ser utilizada em uma ou mais das etapas do método. Por exemplo, pelo menos um dos métodos de tratamento, por exemplo, radiação, pode ser realizada sobre a biomassa sob uma pressão de mais de cerca de 2,5 atmosferas, tal como mais de 5 ou 10 atmosferas. Em algumas implementações, a etapa de extrusão de rosca pode ser realizada sob uma pressão de mais de cerca de 20 atmosferas, por exemplo, de cerca de 25 a cerca de 200 atmosferas ou de cerca de 50 a cerca de 150 atmosferas.

O processo pode ainda incluir oxidação, pirólise ou explosão de vapor da biomassa antes, durante ou após a etapa de tratamento.

Em modalidades particulares, o material celulósico e/ou lignocelulósico tem o tamanho reduzido por meio de trituração por congelamento. Por e-

xemplo, o material pode ser triturado em um moinho criogênico, de modo que cada material seja esfriado para uma temperatura abaixo de 25°C, tal como em ou abaixo de 0°C, tal como em ou abaixo da temperatura de sublimação atmosférica normal do gelo seco ou em ou abaixo do ponto de ebulição atmosférico normal do nitrogênio líquido. Trituração da biomassa em um moinho criogênico é descrita no Pedido de Patente Provisório U.S. No. de Série 61/081,709, intitulado "Cooling and Processing Materials", o qual é aqui incorporado por referência na íntegra.

Exemplos estoque de alimentação de biomassa incluem papel, produtos de papel, resíduos de papel, madeira,, papelão em partícula, pó de serragem, resíduos agrícolas, águas servidas, silagem, gramíneas, cascas de arroz, bagaço, algodão, juta, cânhamo, linho, bambu, sisal, abacá, palha, sabugos de milho, palha de milho, switchgrass, alfafa, feno, cascas de arroz, pelo de coco, algodão, celuloses sintéticas, algas marinhas, algas ou misturas de qualquer um desses. A biomassa pode ser ou pode incluir um material sintético ou natural.

Em algumas modalidades, a biomassa inclui uma primeira celulose tendo um primeiro peso molecular numérico médio e o material de carboidrato compreende uma segunda celulose tendo um segundo peso molecular numérico médio menor do que o primeiro peso molecular numérico médio. Por exemplo, o segundo peso molecular numérico médio é menor do que o primeiro peso molecular numérico médio em mais do que cerca de metade. Em algumas modalidades, a primeira celulose tem uma primeira cristalinidade e a segunda celulose tem uma segunda cristalinidade menor do que a primeira cristalinidade. Por exemplo, a segunda cristalinidade pode ser menor do que a primeira cristalinidade em mais de cerca de 10 por cento.

Em algumas modalidades, a primeira celulose pode ter um primeiro nível de oxidação e a segunda celulose tem um segundo nível de oxidação maior do que o primeiro nível de oxidação.

O estoque de alimentação de biomassa pode ser preparado através de cisalhamento de uma fonte de fibra de biomassa para proporcionar um material fibroso. Por exemplo, o cisalhamento pode ser realizado com um cortador de faca giratório. A fibra do material fibroso pode ter, por exemplo, uma propor-

ção média de comprimento-para-diâmetro de mais de 5/1. O material fibroso pode ter, por exemplo, uma área de superfície BET de mais de 0,25 m²/g.

Em algumas modalidades, o carboidrato pode incluir uma ou mais β -1,4-ligações e ter um peso molecular numérico médio entre cerca de 3.000 e 50.000.

Em algumas implementações, o material de biomassa tratado pode ainda incluir um tampão, tal como bicarbonato de sódio ou cloreto de amônio, um eletrólito, tal como cloreto de potássio ou cloreto de sódio, um fator de crescimento, tal como biotina e/ou um par de base, tal como uracila, um tensoativo, um mineral ou um agente de quelação.

Outros exemplos de produtos que podem ser produzidos usando os métodos descritos aqui incluem C1-C6 alcoóis alquílicos mono- e polifuncionais, ácidos carboxílicos mono- e polifuncionais, C1-C6 hidrocarbonetos e combinações dos mesmos. Exemplos específicos de alcoóis adequados incluem etanol, propanol, isopropanol, butanol, etileno glicol, propileno glicol, 1,4-butano diol, glicerina e combinações dos mesmos. Exemplos específicos de ácidos carboxílicos adequados incluem ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oxálico, ácido malônico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido γ -hidroxibutírico e combinações dos mesmos. Exemplos de hidrocarbonetos adequados incluem metano, etano, propano, pentano, n-hexano e combinações dos mesmos. Muitos desses produtos podem ser usados como combustíveis.

O termo "material fibroso", conforme usado aqui, é um material que inclui numerosas fibras frouxas, distintas e separáveis. Por exemplo, um material fibroso pode ser preparado a partir de uma fonte de fibra de papel Kraft alvejado mediante cisalhamento, por exemplo, com um cortador de faca giratória.

O termo "peneira", conforme usado aqui, significa um elemento capaz de peneiramento de um material de acordo com o tamanho. Exemplos de peneiras incluem uma placa perfurada, cilindro ou similares ou uma malha de arame ou tecido.

O termo "pirólise", conforme usado aqui, significa romper ligações

em um material mediante a aplicação de energia térmica. Pirólise pode ocorrer enquanto o material em questão está sob vácuo ou imerso em um material gasoso, tal como um gás de oxidação, por exemplo, ar ou oxigênio ou um gás de redução, tal como hidrogênio.

- 5 O teor de oxigênio é medido por meio de análise elemental levando uma amostra à pirólise em um forno operando a 1.300°C ou acima.

O termo "biomassa" refere-se a qualquer matéria orgânica não fossilizada, isto é, renovável. Os vários tipos de biomassa incluem biomassa de planta (definida abaixo), biomassa animal (qualquer subproduto animal, resíduo animal, etc.) e biomassa de resíduo municipal (refugo comercial e residencial leve com produtos recicláveis, tais como metal e vidro, removidos).

O termo "biomassa de planta" e "biomassa lignocelulósica" referem-se virtualmente a qualquer matéria orgânica derivada de planta (de madeira ou não madeira) disponível para energia em uma base sustentável. Biomassa de planta pode incluir, mas não está limitada a, restos e resíduos de safras agrícolas, tais como feno, palha de trigo, bagaço de cana-de-açúcar e similares. Biomassa de planta ainda inclui, mas não está limitada a, árvores, safras energéticas de madeira, resíduos de madeira e restos, tais como aparas de floresta de madeira macia, resíduos de casca, pó de serragem, correntes residuais da indústria de papel e polpa, fibra de madeira e similares. Adicionalmente, safras de gramíneas, tal como "switchgrass" e similares, têm potencial de serem produzidas em larga escala como outra fonte de biomassa de planta. Para áreas urbanas, o melhor estoque de alimentação de biomassa de planta potencial inclui resíduos de jardim (por exemplo, aparas de grama, folhas, galhos de árvore e arbustos) e resíduos de processamento vegetal.

"Estoque lignocelulósico" é qualquer tipo de biomassa de planta tal como, mas não limitado a, biomassa vegetal que não é de madeira, biomassa vegetal, safras cultivadas tais como, mas não limitado a, gramíneas, por exemplo, mas não limitado a, C4 gramíneas, tais como switchgrass, capim praturá, centeio, miscanto, grama faláris-vermelha ou uma combinação das mesmas ou resíduos de processamento de açúcar, tais como bagaço ou polpa de beterraba, resíduos agrícolas, por exemplo, palha de soja, palha de milho, palha de

arroz, cascas de arroz, palha de cevada, sabugos de milho, palha de trigo, palha de canola, palha de arroz, palha de aveia, cascas de aveia, fibra de milho, fibra de polpa de papel reciclada, pó de serragem, uma linha dura, por exemplo, madeira e pó de serragem de álamo, madeira macia e um combinação das
 5 mesmas. Ainda, o estoque de alimentação lignocelulósico pode incluir material residual celulósico tal como, mas não limitado a, jornal, papelão, pó de serragem e similares.

Estoque de alimentação lignocelulósico pode incluir uma espécie de fibra ou, alternativamente, o estoque de alimentação lignocelulósico pode incluir
 10 uma mistura de fibras que se originam de diferentes estoques de alimentação lignocelulósicos. Além disso, o estoque de alimentação lignocelulósico pode compreender estoque de alimentação lignocelulósico fresco, estoque de alimentação lignocelulósico parcialmente seco, estoque de alimentação lignocelulósico totalmente seco ou uma combinação dos mesmos.

15 Para fins da presente descrição, carboidratos são materiais que são compostos totalmente de uma ou mais unidades sacarídicas ou que incluem uma ou mais unidades sacarídicas. Carboidratos podem ser poliméricos (por exemplo, igual a ou mais do que 10-mer, 100-mer, 1,000-mer, 10,000-mer ou 100,000-mer), oligoméricos (por exemplo, igual a ou maior do que 4-mer, 5-mer,
 20 6-mer, 7-mer, 8-mer, 9-mer ou 10-mer), triméricos, diméricos ou monoméricos. Quando os carboidratos são formados de mais de uma única unidade de repetição, cada unidade de repetição pode ser a mesma ou diferente.

Exemplos de carboidratos poliméricos incluem celulose, xilana, pectina e amido, enquanto que celobiose e lactose são exemplos de carboidratos
 25 diméricos. Exemplos de carboidratos monoméricos incluem glicose e xilose.

Carboidratos podem ser parte de uma estrutura supramolecular, por exemplo, covalentemente ligado à estrutura. Exemplos de tais materiais incluem materiais lignocelulósicos, tais como aqueles encontrados em madeira.

Um composto combustível é um material capaz de queima na presença de oxigênio. Exemplos de materiais combustíveis incluem etanol,
 30 n-propanol, n-butanol, hidrogênio e misturas de quaisquer dois ou mais desses.

Agentes de intumescimento, conforme usado aqui, são materiais

que causam um intumescimento discernível, por exemplo, um aumento de 2,5 por cento no volume com relação a um estado não intumescido de materiais celulósicos e/ou lignocelulósicos quando aplicado a tais materiais como uma solução, por exemplo, uma solução aquosa. Exemplos incluem substâncias alcalinas, tais como hidróxidos de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de lítio e hidróxidos de amônio, agentes de acidificação, tais como ácidos minerais (por exemplo, ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido fosfórico), sais, tais como cloreto de zinco, carbonato de cálcio, carbonato de sódio, sulfato de benziltrimetil amônio e aminas orgânicas básicas, tal como etileno diamina.

Um "material cisalhado", conforme usado aqui, é um material que inclui fibras distintas no qual pelo menos cerca de 50 % das fibras distintas têm uma proporção de comprimento/ diâmetro (L/D) de pelo menos cerca de 5 e que têm uma densidade volumétrica descomprimida de menos de cerca de 0,6 g/cm³. Um material cisalhado é, assim, diferente de um material que foi cortado, picado ou triturado.

Alteração de uma estrutura molecular de um estoque de alimentação de biomassa, conforme usado aqui, significa alterar a configuração de ligação química ou conformação da estrutura. Por exemplo, a alteração na estrutura molecular pode incluir alteração da estrutura supramolecular do material, oxidação do material, alteração de um peso molecular médio, alteração de uma cristalinidade média, alteração de uma área de superfície, alteração de um grau de polimerização, alteração de uma porosidade, alteração de um grau de ramificação, enxertagem sobre outros materiais, alteração de um tamanho de domínio cristalino ou uma alteração de um tamanho de domínio global.

A menos que de outro modo definido, todos os termos técnicos e científicos usados aqui têm o mesmo significado conforme comumente entendido por aqueles versados no campo ao qual a presente invenção pertence. Embora métodos e materiais similares ou equivalentes àqueles descritos aqui possam ser usados na prática ou testagem da presente invenção, métodos e materiais adequados são descritos abaixo. Todas as publicações, pedidos de patente, patentes e outra referências mencionadas aqui são incorporados por referência na íntegra. Em caso de conflito, a presente especificação, incluindo defi-

nições, prevalecerá. Além disso, os materiais, métodos e exemplos são ilustrativos apenas e não se destinam a ser limitativos.

Outras características e vantagens da invenção serão evidentes a partir da descrição detalhada a seguir e das reivindicações.

5 DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A figura 1 é um diagrama em bloco ilustrando a conversão de biomassa em produtos e coprodutos.

A figura 2 é um diagrama em bloco ilustrando a conversão de uma fonte de fibra em um primeiro e segundo materiais fibrosos.

10 A figura 3 é uma vista seccional transversal de um cortador de faca giratória.

A figura 4 é um diagrama em bloco ilustrando a conversão de uma fonte de fibra em um primeiro, segundo e terceiro materiais fibrosos.

15 A figura 5 é um diagrama em bloco ilustrando a densificação de um material.

A figura 6 é uma vista em perspectiva de um moinho de pelota.

A figura 7A é um material fibroso densificado na forma pelota.

A figura 7B é uma seção transversal de uma pelota oca na qual o centro do oco está em - linha com um centro da pelota.

20 A figura 7C é uma seção transversal de uma pelota oca na qual um centro do oco está fora de linha com o centro da pelota.

A figura 7D é uma seção transversal de uma pelota trilobal.

A figura 8 é um diagrama em bloco ilustrando uma sequência de tratamento para processamento de estoque de alimentação.

25 A figura 9 é uma vista em corte em perspectiva de um irradiador gama.

A figura 10 é uma vista em perspectiva ampliada da região R da figura 9.

30 A figura 11 é um diagrama em bloco ilustrando uma sequência de pré-tratamento de estoque de alimentação através de irradiação de feixe de elétrons.

A figura 12 é um diagrama em bloco ilustrando uma visão geral do

processo de conversão de uma fonte de fibra em um produto, por exemplo, etanol.

A figura 13 é uma vista em perspectiva de uma extrusora de rosca.

5 A figura 14 é uma vista seccional esquemática da extrusora de rosca da figura 13.

A figura 15 é uma representação esquemática das zonas de aquecimento na extrusora de rosca da figura 13.

As figuras 16 e 17 são vistas seccionais de uma válvula de descarga que pode ser usada na extrusora de rosca da figura 13.

10 A figura 18 é uma representação esquemática de uma vedação dinâmica que pode ser usada na extrusora de rosca da figura 13.

As figuras 19 e 20 são vistas seccionais de uma válvula de descarga alternativa que pode ser usada na extrusora de rosca da figura 13.

15 A figura 21 é uma representação esquemática de uma vedação dinâmica alternativa que pode ser usada na extrusora de rosca da figura 13.

A figura 22 é uma seção longitudinal, conforme observado a partir de cima de uma extrusora de rosca alternativa.

20 A figura 23 mostra, em sua parte superior, uma seção transversal parcial da linha II-II na figura 22 e, em sua parte inferior, uma seção transversal parcial da linha III-III na figura 2.

A figura 24 é uma seção longitudinal observada a partir de um lado de outra extrusora de rosca alternativa.

A Figura 25 demonstra o coeficiente de absorção de massa para celulose.

25 DESCRIÇÃO DETALHADA

Biomassa (por exemplo, biomassa de planta, biomassa animal e biomassa de resíduos municipais) pode ser processada para produzir produtos úteis, tais como combustíveis. São descritos aqui sistemas e processos que podem utilizar materiais de estoque de alimentação de biomassa, tais como
30 materiais celulósicos e/ou lignocelulósicos que estão prontamente disponíveis, mas que podem ser difíceis de processar. Materiais de estoque de alimentação são física e/ou quimicamente preparados para tal processamento submetendo

os materiais de estoque de alimentação a uma etapa de extrusão de rosca, a qual pode resultar em uma redução de tamanho dos materiais de estoque de alimentação brutos e, em alguns casos, em densificação, formação de polpa e/ou hidrólise (por exemplo, hidrólise ácida) do material de acetato de etila. Se
 5 desejado, antes, durante ou após a etapa de extrusão de rosca, o estoque de alimentação pode ser tratado ou processado usando um ou mais de radiação, ultrassom, oxidação, pirólise e explosão de vapor. Quando utilizados, os vários sistemas e métodos de tratamento podem ser usados em combinações de dois, três ou mesmo quatro dessas tecnologias.

10 Em alguns casos, para proporcionar materiais que incluem um carboidrato, tal como celulose, que podem ser convertidos por um micro-organismo em uma série de produtos desejáveis, tal como um combustível (por exemplo, etanol, butanol ou hidrogênio), estoques de alimentação que incluem uma ou mais unidades sacarídicas podem ser tratadas através de qualquer um ou
 15 mais dos processos descritos aqui. Outros produtos e coprodutos que podem ser produzidos incluem, por exemplo, alimento humano, ração para animal, produtos farmacêuticos e nutracêuticos. Uma série de exemplos são apresentados que oscilam de implementações em escala de bancada de métodos de tratamento individuais a fábricas de processamento de biomassa de larga escala.

20 Tipos de Biomassa

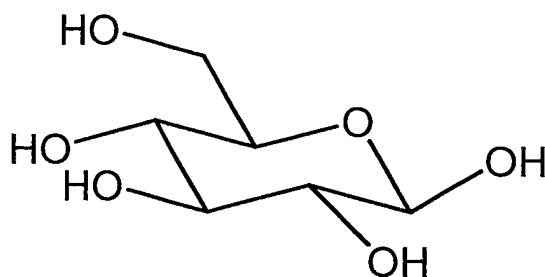
Em geral, qualquer material de biomassa que é ou inclui carboidratos compostos totalmente de uma ou mais unidades sacarídicas ou que incluem uma ou mais unidades sacarídicas pode ser processado através de qualquer um dos métodos descritos aqui. Por exemplo, o material de biomassa pode ser
 25 materiais celulósicos ou lignocelulósicos.

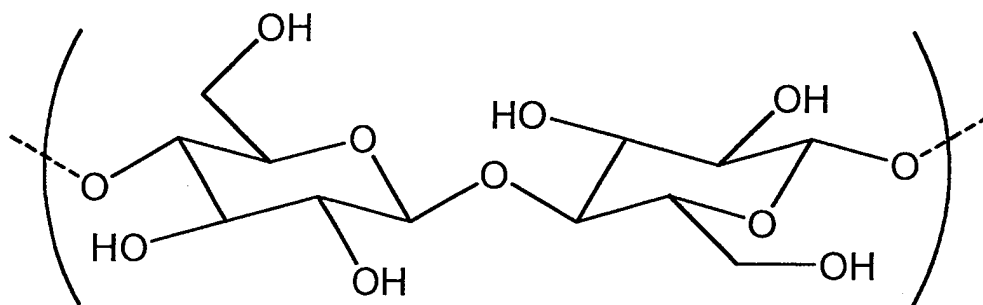
Por exemplo, tais materiais podem incluir papel, produtos de papel, resíduos de papel, madeira, materiais relacionados à madeira, papelão em partícula, gramíneas, cascas de arroz, bagaço, algodão, juta, cânhamo, linho, bambu, sisal, abacá, palha, sabugos de milho, palha de milho, cascas de arroz,
 30 pelo de coco, algodão, alga marinha, algodão, celulosas sintéticas ou misturas de qualquer um desses.

Fontes de fibra incluem fontes de fibra celulósica, incluindo papel e

produtos de papel (por exemplo, papel polirrevestido e papel Kraft) e fontes de fibra lignocelulósicas, incluindo madeira e materiais relacionados à madeira, por exemplo, papelão em partícula. Outras fontes de fibra adequadas incluem fontes de fibra natural, por exemplo, gramíneas, casca de arroz, bagaço, algodão, juta, cânhamo, linho, bambu, sisal, abacá, palha, sabugos de milho, cascas de arroz, pelo de coco; fontes de fibra com alto teor de α -celulose, por exemplo, algodão; e fontes de fibra sintética, por exemplo, fio extrudado (fio orientado ou fio não orientado). Fontes de fibra natural ou sintética podem ser obtidas de recortes de materiais têxteis virgens, por exemplo, materiais têxteis remanescentes ou eles podem ser um resíduo pós-consumidor, por exemplo, trapos. Quando os produtos de papel são usados como fonte de fibra, eles podem ser matérias virgens, por exemplo, recortes de materiais virgens ou eles podem ser um resíduo pós-consumidor. Além de matérias-primas virgens, resíduo pós-consumidor, industrial (por exemplo, refugo) e de processamento (por exemplo, efluente de processamento de papel) pode também ser usado como fontes de fibra. Também, a fonte de fibra pode ser obtida ou derivada de resíduos de um ser humano (por exemplo, esgoto), animal ou planta. Fontes de fibra adicionais foram descritas nas Patentes U.S. Nos. 6.448.307, 6.258.876, 6.207.729, 5.973.035 e 5.952.105.

Em algumas modalidades, o carboidrato é ou inclui um material tendo uma ou mais β -1,4-ligações e tendo um peso molecular numérico médio entre cerca de 3.000 e 50.000. Tal carboidrato é ou inclui celulose (I), a qual é derivada de (β -glicose 1) através de condensação de ligações $\beta(1 \rightarrow 4)$ -glicosídicas. Essa ligação contrasta, em si, com aquela para ligações $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -glicosídicas presentes em amido e outros carboidratos.





Misturas de qualquer um dos materiais acima também podem ser usadas.

Sistemas Exemplificativos para Tratamento de Biomassa

5 A figura 1 mostra um sistema 100 para conversão de biomassa, particularmente biomassa com componentes celulósicos e lignocelulósicos significativos, em produtos e coprodutos úteis. O sistema 100 inclui um subsistema de preparo de alimentação 110, um subsistema de tratamento 114, um subsistema de processo primário 118 e um subsistema de pós-processamento 122. O subsistema de preparo de alimentação 110 recebe biomassa em sua forma bruta, prepara fisicamente a biomassa para uso como estoque de alimentação por meio de processos a jusante (por exemplo, reduz o tamanho e homogeneiza a biomassa) e armazena a biomassa em sua forma bruta e como estoque de alimentação. Estoque de alimentação de biomassa com componentes celulósicos e/ou lignocelulósicos podem ter um alto nível de recalcitrância, frequentemente exemplificado por um alto peso molecular médio e cristalinidade, que pode tornar o processamento do estoque de alimentação em produtos úteis (por exemplo, fermentação do estoque de alimentação para produzir etanol) difícil.

O subsistema de tratamento 114 recebe o estoque de alimentação do subsistema de preparo de alimentação 110 e prepara o estoque de alimentação para uso em processos de produção primários através, por exemplo, de redução do peso molecular médio e cristalinidade do estoque de alimentação. O subsistema de processo primário 118 recebe o estoque de alimentação tratado do subsistema de tratamento 114 e produz produtos úteis (por exemplo, etanol, outros alcoóis, produtos farmacêuticos e/ou produtos alimentícios). Em alguns casos, o produto do subsistema de processo primário 118 é diretamente útil, mas em outros casos, requer processamento adicional fornecido pelo sub-

sistema pós-processamento 122. O subsistema pós-processamento 122 confere processamento adicional às correntes de produto do sistema de processo primário 118 as quais o requer (por exemplo, destilação e desnaturação de etanol), bem como tratamento para correntes residuais dos outros subsistemas.

- 5 Em alguns casos, os coprodutos dos subsistemas 114, 118, 122 podem também ser direta ou indiretamente úteis como produtos secundários e/ou no aumento da eficiência global do sistema 100. Por exemplo, o subsistema pós-processamento 122 pode produzir água tratada a ser reciclada para uso como água de processo em outros subsistemas e/ou pode produzir um resíduo passível de queima o qual pode ser usado como combustível para caldeiras que produzem vapor e/ou eletricidade.

- 15 A etapa de extrusão de rosca discutida aqui pode ocorrer como parte do subsistema de preparo de alimento, por exemplo, para reduzir o tamanho e/ou homogeneizar o estoque de alimentação de biomassa. Alternativamente ou além disso, extrusão de rosca pode ser realizada como parte dos subsistemas de tratamento e/ou de processo primário. Em alguns casos, extrusão de rosca pode ser usada para densificar um material fibroso, conforme será discutido em detalhes abaixo. Em algumas implementações, a extrusora de rosca pode ser usada como um vaso de reação, no qual a biomassa é submetida a uma reação, tal como hidrólise.

- 20 O tamanho ótimo para unidades de conversão de biomassa é afetado por fatores, incluindo a economia de escala e o tipo e a disponibilidade de biomassa usada como estoque de alimentação. Aumento do tamanho da unidade tende a aumentar a economia de escala associada a processos na unidade. Contudo, aumento do tamanho da unidade também tende a aumentar os custos (por exemplo, custos de transporte) por unidade de estoque de alimentação. Estudos que analisaram esses fatores sugerem que o tamanho apropriado para unidades de conversão de biomassa pode oscilar de 2000 a 10.000 ou mais toneladas secas de estoque de alimentação por dia dependendo, pelo menos em parte, do tipo de estoque de alimentação usado. O tipo de estoque de alimentação pode também ter um impacto sobre os requisitos de armazenamento da unidade com unidades projetadas primariamente para processa-

mento de estoque de alimentação, cuja disponibilidade varia periodicamente (por exemplo, palha de milho) que requer mais armazenamento de acetato de etila no ou sobre o local do que unidades projetadas para processar estoque de alimentação cuja disponibilidade é relativamente constante (por exemplo, papel residual).

Extrusão de Rosca

Os processos descritos aqui empregam, vantajosamente, pelo menos uma etapa de extrusão de rosca de forma a intensificar o processamento de biomassa em produtos úteis. Conforme discutido acima, o processo de extrusão de rosca pode ser realizado em um ou mais pontos no sistema de processamento de biomassa. Geralmente, o equipamento e técnicas usados serão similares, a despeito de em qual ponto no processo a etapa de extrusão de rosca é realizada. O sistema geral e parâmetros para a etapa de extrusão de rosca serão agora discutidos. Até o ponto em que qualquer um desses parâmetros são variados, dependendo de quanto a extrusão de rosca é realizada, isso será mencionado nas seções a seguir que descrevem os subsistemas do sistema de processamento de biomassa 100.

O primeiro sistema descrito, mostrado nas figuras 13-20 pode, vantajosamente, ser usado como um vaso de reação, no qual uma reação é realizada, conforme será discutido abaixo. Contudo, em algumas implementações, esse sistema pode ser usado simplesmente para triturar, moer ou transformar o estoque de alimentação de biomassa em polpa, com ou sem aplicação de calor ou pressão. Além disso, embora exemplos de reagentes químicos sejam mencionados abaixo, outros reagentes químicos ou aditivos podem ser usados ou, em algumas implementações nas quais a extrusora de rosca não está sendo usada como um vaso de reação, nada precisa ser adicionado.

Embora extrusoras de rosca com um único barril sejam discutidas abaixo e mostradas nas figuras, o termo "extrusão de rosca", conforme usado aqui, inclui coextrusão. Assim, se desejado, a etapa de extrusão de rosca pode incluir coextrusão usando uma coextrusora com múltiplos barris. Uma coextrusora com múltiplos barris pode ter, por exemplo, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10 barris. Tais coextrusoras são bem conhecidas e, assim, não são ilustradas aqui.

Coextrusão pode ser utilizada em uma variedade de formas. Por exemplo, a biomassa pode ser separada em duas ou mais frações as quais são, então, transportadas através de barris distintos da coextrusora. Se desejado, as frações podem ser tratadas diferentemente nos diferentes barris. Por exemplo, uma fração pode ser oxidada através de tratamento com um oxidante, enquanto que outra fração pode ser submetida a vapor e pressão, mas não oxidação. Alternativamente ou além disso, as múltiplas frações podem ser diferentes antes de sua introdução na coextrusora, por exemplo, uma fração pode ter um maior teor de umidade do que outra. Em outra modalidade, biomassa é alimentada em um ou mais dos barris enquanto um material de não biomassa é alimentado em um ou mais de outros barris. A coextrusora pode ser usada para depositar múltiplas camadas umas por cima as outras para formar um extrudado com múltiplas camadas. Alternativamente, os múltiplos extrudados que saem dos barris podem simplesmente ser misturados juntos. Geralmente, nesse caso, a coextrusora é utilizada para permitir que as diferentes frações ou materiais sejam tratados diferentemente durante coextrusão.

Além disso, se desejado, duas ou mais extrusoras de rosca (extrusoras com um único barril e/ou coextrusoras em qualquer combinação desejada) podem ser ligadas juntas em série. Isso pode permitir, por exemplo, que uma série de etapas de extrusão de rosca seja realizada sob diferentes condições ou pode permitir um longo tempo de residência dentro de um barril de extrusora de rosca sem a necessidade de uma única extrusora de rosca longa. Em um exemplo, a biomassa é primeiro processada em uma extrusora de rosca com um único barril e, então, a biomassa processada resultante é separada em duas correntes, as quais são alimentadas em dois barris de uma coextrusora.

O extrudado ou coextrudado pode ser um compósito, por exemplo, na forma de papelão ou pelota. Pelotas geradas por meio de extrusão ou coextrusão podem ser usadas em outras aplicações, por exemplo, em processos para fabricação de papelões compósitos. Outros usos para o extrudado ou coextrudado incluem produtos farmacêuticos, nutracêuticos e produtos alimentícios.

A figura 13 mostra uma extrusora de rosca 20 a qual pode ser, por

exemplo, uma extrusora rosca dupla Werner & Pfleiderer ZDS-K 53. A extrusora de rosca mostrada na figura 13 tem duas roscas corrotacionais na mesma acionadas por um motor 21, embora configurações contrarrotacionais também possam ser usadas. O alojamento 20a inclui uma entrada de alimentação na qual o material a ser transportado é recebido. Estoque de alimentação de biomassa, por exemplo, na forma de uma pasta ou em um estado seco ou semisseco, é alimentado na extrusora 20 por meio de um alimentador de compressão 10 o qual, conforme mostrado na figura 14, tem elementos de rosca para transporte do material na extrusora.

10 A extrusora 20 inclui uma zona de reação 25 a qual está ligada, sobre seu lado de entrada, por uma zona de vedação dinamiza 24 e ligada, sobre seu lado de saída, por uma válvula de descarga 80. A montante da zona de reação está a porção de entrada ou zona de preaquecimento 22a de roscas duplas 22 em que a entrada de fibra é primeiro recebida e, desse modo, transportada para a zona de reação.

Quando o material fibroso é recebido em uma pasta, a maioria da água da pasta é removida no processo do transporte da pasta para a zona de reação e, para essa finalidade, um dreno de desidratação 23 é proporcionado a montante da vedação dinâmica. Onde o material fibroso é alimentado na forma seca, o dreno de desidratação não é necessário, uma vez que o líquido adicionado ao mesmo já é suficiente para atuar como um veículo ou, no caso de hidrólise, para atuar como o reagente e, portanto, pouca ou nenhuma água é removida durante transporte.

O aparelho ainda inclui um dispositivo de entrada 30 para adição de um aditivo, por exemplo, um catalisador ácido, um oxidante, um agente de redução ou uma base. O dispositivo de entrada 30 inclui um tanque 31 e uma bomba de medição 32 a qual alimenta o aditivo ao longo de uma tubulação 33 em uma porta de entrada 34 no alojamento da extrusora. A porta de entrada 34 está, de preferência, no início da zona de reação 25, conforme mostrado, de modo que o aditivo atua sobre os reagentes durante substancialmente todo o tempo de residência dos reagentes na zona de reação. Contudo, a posição da porta de entrada 34 pode ser variada, por exemplo, dependendo da temperatu-

ra na zona de reação. (Em maiores temperaturas, a reação geralmente ocorrerá mais rápida e, assim, o aditivo pode ser introduzido na zona de reação em uma posição mais próxima da saída da mesma).

Em algumas implementações, é vantajoso que a reação ocorra em
5 temperaturas elevadas e, de forma a manter isso da maneira mais vantajosa, vapor pode ser adicionado para fornecer energia à zona de reação a fim de obter um aumento rápido de temperatura. Para isso, um dispositivo de fornecimento de vapor 40 é proporcionado. O dispositivo 40 inclui uma tubulação de vapor 41 e uma porta de entrada de vapor 42. O vapor também pode ser usado
10 como uma fonte de água para a hidrólise de celulose quando de sua condensação na zona de reação.

Deverá também ser notado que, onde o material fibroso é inserido na extrusora em uma forma seca, água pode ser adicionada na zona preaquecimento antes da vedação dinâmica 24 através da porta de entrada 34.

15 Também proporcionada ao longo do alojamento da extrusora é uma porta indicadora de pressão 51 a qual, em conjunto com o indicador de pressão 50, permite um monitoramento da pressão dentro da zona de reação. Além disso, portas de entrada de temperatura 43 também são proporcionadas para permitir monitoramento da temperatura dentro das várias zonas do conjunto da
20 extrusora. Essas zonas são apresentadas na figura 15 como zonas 1-4 e mostram um exemplo de uma configuração térmica do aparelho durante uso.

Ainda, na extremidade de saída da zona de reação 25, uma válvula de liberação de pressão 60 é proporcionada para conferir alívio de pressão quando a pressão dentro da zona de reação excede limites aceitáveis.

25 Uma descarga quase contínua ou contínua dos reagentes da extrusora é realizada por uma válvula de descarga 80 a qual descarrega os reagentes em um vaso de coleta 70 o qual tem uma ventilação de gás 71 e um dreno de fluxo 72.

30 Voltando às figuras 17-18, uma válvula de descarga 80 que pode ser usada na extrusora de rosca será discutida em maiores detalhes. Nessa implementação, a descarga é mantida de uma maneira quase contínua mediante o uso de uma válvula de esfera hidraulicamente acionada, por exemplo, uma

válvula de esfera de Kamyr de 5,08 cm (duas polegadas) a qual tem um furo de *converter 3,81 cm (1,5") para operação pesada. A esfera 81 tendo o furo de 3,81 com (1,5") 82 é girável sobre um eixo 83, o qual é hidraulicamente móvel de uma maneira convencional. A esfera 81 está localizada na saída da extrusora, a qual tem um flange 27 para definir uma abertura de válvula 26 a qual é coativa com o furo 82 para realizar a descarga quase contínua dos reagentes.

A figura 17 mostra a válvula 80 totalmente aberta, isto é, o furo 82 está totalmente alinhado com a abertura 26. A figura 18 mostra a válvula 80 na posição completamente fechada, isto é, com o furo 82 a 90 graus fora de fase com a abertura 26. A esfera, no caso da válvula de esfera de Kramyr, gira 180 graus a cada 20 segundos, assim, levando 0,25 segundos para girar. Consequentemente, a válvula está na posição totalmente aberta cerca de 10% do tempo e, assim, durante cerca de 0,025 segundos a cada ciclo.

Fazendo referência agora à figura 19, a vedação dinâmica 24 é discutida em maiores detalhes. A vedação dinâmica pode ser formada, por exemplo, proporcionando roscas à esquerda 24 na área da zona de vedação dinâmica com roscas à direita a montante das mesmas na área de rosca 22a e a jusante das mesmas na área de rosca 22b. As roscas à esquerda 24 atuam para formar um tampão dinâmico o qual veda a zona de reação e impede que gases escapem, ao mesmo tempo em que realiza transporte contínuo para a entrada na zona de reação.

A vedação dinâmica, em conjunto com a válvula 80, permite que uma pressão e/ou temperatura elevada seja mantida na zona de reação, se desejado, ao mesmo tempo em que permite que os elementos de rosca transportem o estoque de alimentação para a zona de reação e para fora da zona de reação.

As entradas na zona de reação podem ser, por exemplo, 11,34 kg/h (25 libras por hora) de estoque de alimentação de biomassa seco, 13,608 kg/h (30 libras por hora) de água e 45,359 kg/h (100 libras por hora) de um reagente químico, por exemplo, uma solução ácida. Para essas entradas, a saída pode ser, por exemplo, uma mistura com 20% de sólidos incluindo 2,722 kg/h (6 libras por hora) de glicose, 4,082 kg/h (9 libras por hora) de celulose, 2,268 kg/h

(5 libras por hora) de lignina, 2,268 kg/h (5 libras por hora) de hemicelulose ou produtos decompostos, 45,359 kg/h (100 libras por hora) de água. A composição na zona de reação variará com a alimentação e a composição de produto também varia com a alimentação e as condições de reação.

5 O material de alimentação para alimentações úmidas pode ter uma consistência, por exemplo, de pasta a 5% a 50%, com uma viscosidade limitada. Qualquer um dos estoques de alimentação de biomassa discutidos aqui pode ser usado. De preferência, o material tem um tamanho médio de partícula entre cerca de 0,01 e cerca de 250 μm , por exemplo, entre cerca de 0,1 e cerca
10 de 100 μm ou entre cerca de 0,250 e cerca de 50 μm . O desvio de tamanho de partícula pode ser, por exemplo, ± 6 vezes o tamanho médio de partícula, 3 vezes o tamanho médio de partícula ou 1 vez o tamanho médio de partícula. Geralmente, é preferido que as partículas tenham formatos circulares ou similares à lâminas.

15 A taxa de alimentação pode variar, dependendo da consistência do material de alimentação e da RPM dos elementos de rosca mas, de preferência, é muito alta, para facilitar o uso em um processo de alta produtividade. Por exemplo, para uma fábrica de etanol de 189270,6 m^3/ano (50.000.000 galões/ano), a produtividade é cerca de 57 toneladas/hora (114.000 libras/hora)
20 para biomassa que proporciona 0,378 $\text{m}^3/\text{tonelada}$ (100 galões/tonelada). Assim, é preferido que a taxa de alimentação seja de pelo menos 22680 kg/h (50.000 libras/hora), mais preferivelmente pelo menos 45359 kg/h (100.000 libras/hora). Para obter essas altas taxas de alimentação, uma escala muito grande é requerida. Consequentemente, geralmente, é necessário que a extru-
25 sora de rosca seja muito grande e/ou que uma pluralidade de extrusoras de rosca operem em paralelo.

A temperatura de reação pode variar, por exemplo, de cerca de 176 $^{\circ}\text{C}$ (350 $^{\circ}\text{F}$) a cerca de 287,7 $^{\circ}\text{C}$ (550 $^{\circ}\text{F}$) a 6894,757 kPa (1000 psi) e pode também ser maior dependendo da pressão de vapor disponível e da capacidade de descarregar rapidamente. Modos de transferência de energia alternativos
30 são possíveis, tais como vapor ou água superaquecida ou calor direto. A configuração térmica é tal que todas as zonas 2-4 são permutáveis e podem variar,

quanto ao comprimento, de 1 a 3 seções de barril. A temperatura da zona preaquecimento pode variar de cerca de 0 °C (32 °F) a cerca de 100 °C (212 °F) e as temperaturas da zona de reação podem variar de cerca de 176,6 °C (350 °F) a cerca de 287,7 °C (550 °F).

- 5 A pressão de reação pode variar, por exemplo, de cerca de 930,8 kPa (135 psi) a cerca de 20684,2 kPa (3000 psi) ou maior, dependendo da pressão de vapor disponível e da capacidade de descarregar rapidamente. Em algumas implementações, a pressão de reação pode ser de cerca de 1378,9 a cerca de 3447,4 kPa (200 a cerca de 500 psi). Em algumas
- 10 implementações, a pressão na extrusora de rosca pode ser relativamente baixa, por exemplo, menos de 517,1 kPa (75 psi).

- A concentração de ácido para o processo pode ser de 0,1 a 10% da injeção de ácido em taxas de cerca de 0 a 136,08 kg/h (0 a 300 libras por hora). Ácidos alternativos ou outros aditivos podem ser usados, por exemplo, peróxidos, por exemplo, peróxido de hidrogênio ou benzoíla; bases, tais como hidróxido de sódio ou cal; HCl; HNO₃; ácidos orgânicos; ou gás SO₂.
- 15

- A desidratação que ocorrerá variará com a velocidade da rosca e a velocidade de compressão, bem como a configuração da rosca. Ela pode variar, por exemplo, de 35,3 a 45,3 kg/h (80 libras por hora a 100 libras por hora) de
- 20 alimentação até 326,6 a 408,2 kg/h (720 libras por hora a 900 libras por hora) de alimentação. Os sólidos na saída de desidratação também podem variar, por exemplo, de 0,05% a 5%.

- A configuração da rosca pode ter um comprimento total de 2250 mm e uma zona de alimentação pré-tampão que tem 630 mm de comprimento
- 25 de elementos de passo de 30 mm transportando material 30 mm para frente por revolução. A zona de tampão pode ter, por exemplo, 30 mm de comprimento com um passo à esquerda de 90 mm. A zona de reação pode ter, por exemplo, 1590 mm de comprimento, com elementos de aço inoxidável com passo de 45 mm. As seções da rosca podem ser alteradas ou toda a rosca pode ser alterada
- 30 para se adequar aos requisitos de várias aplicações.

A zona de preaquecimento de transporte dianteiro 22a pode ser qualquer combinação de elementos à direita até 2000 mm de comprimento com

elementos de passo de 30, 45, 60 ou 90 mm. Também incluídos aqui podem ser elementos de mistura, pulverização ou amassamento para proporcionar um material homogêneo à zona de vedação dinâmica 25. A zona de vedação dinâmica a qual forma o tampão dinâmico pode ter de 15 a 360 mm e compreende elementos de passo à esquerda de 30, 45, 60 ou 90 mm. A zona de reação compreende o elemento de transporte dianteiro à direita o qual tem até 2000 mm de comprimento e inclui elementos de passo à direita de 30, 45, 60 ou 90 mm. A válvula de descarga pode ser, por exemplo, uma válvula de esfera de Kamyr de 5,08 cm (2") com furo de 13,97 cm (11/2"), ciclo de 20 segundos a 0,25 segundos por ciclo de 180 graus.

A velocidade da extrusora de rosca, em revoluções por minuto (RPM) pode variar, por exemplo, de cerca de 40 RPM a cerca de 75 RPM, por exemplo, cerca de 50 RPM a cerca de 300 RPM. O conversor de rosca e o alimentador de compressão podem operar de cerca de 8% a cerca de 100% do máximo, por exemplo, cerca de 8% a cerca de 15%. O torque também varia, por exemplo, de cerca de 20% a cerca de 100% do máximo, por exemplo, cerca de 50% a cerca de 70%, baseado na RPM da rosca, na taxa de compressão, na consistência da alimentação, na configuração da rosca, no perfil de temperatura, taxa de injeção de ácido, taxa de conversão e taxa de descarga.

A conversão de glicose depende de todos os parâmetros mencionados acima, tais como tempo de residência, concentração de ácido, temperatura, mistura a qual dependerá dos parâmetros da máquina e pode variar de 5% a 95% do máximo de conversão teórica.

As figuras 19 e 20 mostram uma válvula 80' alternativa configurada para permitir uma descarga contínua dos reagentes em resposta a uma pressão predeterminada na zona de reação 25. A válvula 80' compreende um corpo de válvula esférico 81 o qual coaduna com a extremidade em flange do alojamento da extrusora 27 tendo a abertura de válvula 26 na mesma. O corpo de válvula esférico 81 é, de preferência, um corpo de válvula de 5,08 cm (2").

O corpo de válvula 81 está assentado em uma placa de válvula 82, a qual tem uma mola 85 que atua sobre a mesma para condicionar o corpo de válvula 81 na posição fechada mostrada na figura 18. O condicionamento é rea-

lizado mediante o uso de quatro roscas 83, as quais são fixadas em uma extremidade na porção de flange 27 e têm porções roscadas 83a na outra extremidade da mesma. Adaptada sobre as porções roscadas 83a está uma placa 84 a qual é impedida de se mover para a direita por porcas 86 as quais são roscavelmente encaixadas com as porções roscadas 83a. O conjunto de válvula é vedado pela placa 87, a qual é presa por roscas 88 sobre o alojamento 89, de modo que o único egresso do material de descarga através da abertura 26 é através da saída 90.

Em uso, quando a pressão dentro da zona de reação 25 excede a força exercida sobre o corpo de válvula 81 pela mola 85, o corpo de válvula 81 é movido para a direita, conforme mostrado na figura 20 e a descarga passa através da abertura 26 e através da saída 90. Quando a extrusora de rosca está em uso, a pressão dentro da zona de reação será continuamente mantida de modo que, após o início do processo, o corpo de válvula 81 permanecerá na posição aberta e a descarga passará continuamente através da válvula 80'.

A pressão na qual a válvula 80' será mantida na posição continuamente aberta (figura 20) pode ser pré-ajustada mediante o uso das porcas 86 antes mencionadas as quais se encaixam com as porções roscadas 83a. De forma a aumentar a pressão selecionada, as porcas 86 são giradas no sentido horário para mover a placa 84 para a esquerda, desse modo, aumentando a força que a mola 85 exerce sobre a placa 82 e, desse modo, pelo corpo de válvula 81. Consequentemente, a pressão pode ser diminuída invertendo o processo mencionado acima.

Conforme mostrado na figura 21, a zona de vedação dinâmica 24 pode, em algumas implementações, ser formada pelo uso de uma seção de rosca não roscada com recesso radial 240 sobre cada rosca, com seções de rosca de giro para a esquerda 24a opcionais a montante das mesmas e 24b a jusante das mesmas. As porções com recesso radial não roscadas 240 com as porções de rosca de giro para a esquerda 24a, 24b opcionais, quando tomadas em conjunto com as porções de rosca de giro para a direita 22a a montante das mesmas e 22b a jusante das mesmas, atuam para produzir o tampão dinâmico o qual veda a zona de reação e impede que gases escapem da entrada, ao

mesmo tempo em que permite que o material alimentado seja transportado, desse modo, para a zona de reação.

A vedação dinâmica, em conjunto com o meio de válvula 80, mantém a pressão elevada e, onde desejável, a temperatura elevada na zona de reação, ao mesmo tempo em que permite que os elementos de rosca transportem o material alimentado para a zona de reação e para fora da zona de reação e permitem que o processo de reação ocorra na mesma.

Em algumas implementações, uma extrusora de rosca é usada para trituração e redução da recalcitrância da biomassa. Por exemplo, uma extrusora de rosca pode ser usada para de-lignificar o estoque de alimentação de biomassa. Exemplos de extrusoras de rosca adequadas para realização de tal processo são mostrados nas figuras 22-24.

As figuras 22 e 23 mostram uma extrusora de rosca que inclui um par de eixos paralelos 601, 602, cada um dotado de uma superfície helicoidal 603, 604, respectivamente, os eixos estando dispostos de modo que as superfícies 603, 604 interpenetrem. Cada eixo é montado em cada extremidade em um mancal 611, 612, 621, 622, os mancais sendo montados nas extremidades de um envoltório 605 que envolve os eixos 601, 602.

Os dois eixos são girados simultaneamente por um motor 606 através de duas engrenagens de redução 661, 662, cada uma compreendendo um pinhão montado sobre uma extensão 610, 620 do respectivo eixo por trás do mancal 611, 622 correspondente. As duas engrenagens de redução estão dispostas cabeça-para-extremidade, uma em cada extremidade do envoltório 605. As engrenagens de redução estão dispostas de modo que os dois eixos sejam girados na mesma velocidade e na mesma direção pelo motor 606. Duas aberturas 651, 652 são proporcionadas no envoltório 605, uma em cada extremidade do envoltório, a abertura 651 sendo disposta em uma extremidade a montante das superfícies helicoidais e a abertura 652 sendo disposta em uma extremidade a jusante das superfícies helicoidais. Os eixos são girados em uma direção para causar avanço do material alimentado na máquina através da abertura 651 em direção à abertura 652.

Os passos das superfícies helicoidais 603, 604 varia ao longo do

- comprimento dos eixos 601 e 602, de modo a definir zonas sucessivas com diferentes passos. Na modalidade mais simples, conforme mostrado na figura 22, as superfícies helicoidais têm uma zona A de passo amplo na qual material introduzido através da abertura de entrada 651 avança a jusante e uma zona de
- 5 "frenagem" B na qual o passo das superfícies é revertido, a zona de "frenagem" se estendendo substancialmente sobre o terço final dos eixos até a abertura de saída 652. O material introduzido através da abertura 651 é levado ao longo dos eixos em direção à abertura 652 e parado quando de entrada na zona B, na qual as superfícies helicoidais tendem a empurrá-lo na direção oposta.
- 10 Nessa zona de frenagem, as superfícies helicoidais são dotadas de aberturas ou janelas 630 e 640 as quais podem se estender do eixo até a borda externa das superfícies. O tamanho e separação dessas janelas podem ser escolhidos e as janelas permitirão, em particular, movimento progressivo e possivelmente seletivo do material a jusante à medida que a trituração progride.
- 15 A polpa sai via a abertura 652 praticamente em pressão atmosférica. Assim, não há necessidade de que a máquina seja adaptada com um bocal convergente, o que significa que os mancais 611, 612, 621, 622 podem ser montados em cada extremidade de cada eixo 601, 602 e as engrenagens de redução podem ser adaptadas em ambas as extremidades do envoltório, conforme mostrado na figura 22.
- 20 Fechamentos 607 podem ser dispostos ao longo do envoltório para permitir que as temperaturas das zonas sejam precisamente controladas por meio de aquecimento e resfriamento controlados. De preferência, aquecimento por indução é usado, uma vez que isso permite que a temperatura seja controlada de modo particularmente preciso. Vapor pode ser introduzido no envoltório se desejado.
- 25 O material introduzido através da abertura 651 é levado a jusante pela rotação dos eixos. Também, uma vez que os eixos giram na mesma direção, uma ação de bombeamento é obtida, a qual permite que o material seja
- 30 levado a jusante mesmo quando os espaços entre a superfície helicoidal não estão cheios. Na zona A, o material se dispersa na forma de uma camada fina ao longo das superfícies helicoidais, a qual enche progressivamente. O material

tende a ser orientado de uma maneira homogênea e é submetido, especialmente na porção 634 (figura 23) onde as superfícies helicoidais interpenetram, a forças de compressão e cisalhamento combinadas, a primeira em virtude principalmente da interpenetração das superfícies e a última em virtude principalmente da rotação dos eixos na mesma direção, a qual prepara o caminho para trituração. Ainda, a rotação das superfícies helicoidais na mesma direção produz uma agitação do material, a qual favorece sua homogeneização. A temperatura se eleva em virtude do atrito, mas pode ser controlada e mantida em um nível requerido mediante resfriamento do envoltório, sem diluição do material.

Ao final da zona A, as roscas enchem progressivamente em virtude de frenagem da circulação do material causada por reversão do passo das superfícies na zona B. Ao entrar na zona B, a reversão das roscas produz um acúmulo considerável de material, o que cria uma zona de alta compressão. É na zona B que trituração é terminada, o efeito de frenagem em virtude de reversão das superfícies reforçando a ação combinada das forças de compressão e cisalhamento.

O material é, portanto, mantido nessa zona durante um período mais longo e sofre uma mistura a qual favorece sua homogeneização. As janelas 630 e 640 formadas nas superfícies helicoidais permitem que o material avance a jusante à medida que ele é triturado, as partes menos bem trituradas sendo mantidas mais longe na área de trabalho.

Uma polpa mecânica altamente concentrada com boas propriedades mecânicas é extraída da abertura 652.

Na fabricação de extrusoras de rosca para materiais plásticos, uma forma modular de construção é frequentemente usada, cada rosca consistindo em seções presas juntas e roscadas em um eixo central. Essa forma de construção pode ser usada para produzir superfícies helicoidais tendo zonas sucessivas com diferentes passos adaptadas ao resultado final requerido. A velocidade de acionamento pode ser variada ao longo do eixo e, da mesma forma, a pressão no material. As superfícies podem incluir, por exemplo, várias partes com passo invertido dotados de janelas para a passagem do material e que atuam como zonas de frenagem separadas umas das outras, nas quais tampões

contínuos serão formados. Variando o passo e o número e tamanho das janelas, os tampões podem ser tornados mais ou menos densos. Então, é possível, com o auxílio de uma bomba de pressão ou qualquer outro meio conhecido, injetar um fluido em uma zona de frenagem ou entre dois tampões. O fluido poderia, por exemplo, ser água superaquecida ou vapor ou um reagente químico o qual é, de preferência, aquecido. Injeção desse fluido quente sob pressão pode facilitar grandemente sua penetração no material, por exemplo, fibras de madeira e acelerar o processo de trituração.

Dependendo da pressão de injeção, da viscosidade do fluido reagente injetado e do passo das superfícies helicoidais, vários pontos de injeção podem ser proporcionados, para vários fluidos que se movimentam na mesma direção que o material ou contra o fluxo do material.

A figura 24 mostra outra modalidade de uma extrusora de rosca. A extrusora inclui uma zona I na qual as superfícies helicoidais têm um passo razoavelmente largo e a matéria-prima é impregnada com vapor. Nessa zona, o envoltório é adaptado com um elemento de aquecimento por indução 671. O material é introduzido através da abertura 651 e o vapor extraído através de uma abertura 653, a qual pode estar conectada a uma bomba de vácuo, no final da zona.

Na zona II, um primeiro estágio de cozimento pode ser realizado na presença de reagentes químicos introduzidos através de uma abertura 654. Uma alta pressão pode ser produzida nessa zona e a temperatura requerida obtida por meio de um elemento de aquecimento 672. Conforme mencionado acima, o efeito de bombeamento de material entre superfícies helicoidais permite que as lascas sejam movidas ao longo em um filme fino, o que facilita grandemente o acesso dos reagentes às lascas e regulação precisa da temperatura de reação, de modo a fazer com que a rotação das superfícies na mesma direção passa proporcionar uma agitação das camadas na zona 634 na qual as superfícies interpenetram. Um tratamento mais homogêneo e melhor controlado pode, assim, ser obtido.

Na zona III, o passo é invertido e as roscas são dotadas de janelas 630 para passagem controlada do material a jusante. A trituração mecânica da

matéria-prima da zona II é essencialmente realizada nessa zona III. A trituração é realizada de acordo com o processo descrito acima. Quando de entrada na zona III, o material é pesadamente comprimido sob o efeito de frenagem em virtude de inversão do passo das superfícies helicoidais. As janelas formadas nas superfícies permitem que o material circule a jusante à medida que a trituração progride. Além disso, a frenagem da matéria-prima ao entrar na zona III produz um retorno de qualquer líquido em excesso para a zona II, onde ele pode ser extraído através da abertura 655 para possível reciclagem.

A passagem do material úmido entre várias roscas de interpenetração dentro de um envoltório resulta em um movimento a montante das fases líquida e gasosa e um movimento a jusante da fase sólida.

Na zona IV, um segundo estágio de cozimento é realizado sob pressão. Nessa zona, o passo das superfícies helicoidais pode ser ampliado para produzir um filme fino de polpa. A temperatura requerida é obtida por meio de um elemento de aquecimento 673. Oxigênio pode ser introduzido sob pressão, se desejado.

A zona V tem superfícies helicoidais de passo fechado com roscas reversas e janelas nas quais a polpa é novamente comprimida, líquido que se move a montante sendo extraído através de uma abertura 656. Uma abertura 657 para desgasseificação pode ser, da mesma maneira, proporcionada a montante. Assim, na zona V, uma operação de trituração final é realizada sobre qualquer material não cozido.

Uma nova zona de tratamento químico 680 pode também ser proporcionada a jusante da zona V para introdução de um aditivo químico, o qual pode ser finalmente extraído através do orifício de saída 652.

À medida que a polpa sai em pressão atmosférica, empuxos axiais são consideravelmente reduzidos. Isso facilita grandemente posicionamento das engrenagens de redução nas duas extremidades da máquina. Dessa forma, não há limitação quanto à escolha do diâmetro do pinhão, o que permitir que as unidades de acionamento sejam menos pesadamente carregadas.

As superfícies helicoidais podem ser fácil e rapidamente trocadas, de modo que a mesma fábrica pode ser prontamente adaptada para realização

de vários tratamentos meramente tendo superfícies helicoidais disponíveis com diferentes perfis.

Parâmetros que podem influenciar os resultados do processo de extrusão de rosca incluem os seguintes: folga de voo, folga de tetraedro, folga da calandra, folga lateral, tempo de residência e temperatura da zona quente (baseado na temperatura de decomposição da biomassa).

Extrusoras de rosca são descritas, por exemplo, nas Patentes U.S. Nos. 4.088.528, 3.382.536, 4.316.747, 4.316.748 e 3.917.507, às descrições das quais são incorporadas aqui por referência na íntegra.

10 Preparo de Ração

Em alguns casos, métodos de processamento de começam com um preparo físico do estoque de alimentação, por exemplo, redução de tamanho dos materiais de estoque de alimentação bruto. O preparo físico pode ser realizado usando o processo de extrusão de rosca discutido acima. Alternativa ou antes de ou mesmo após extrusão de rosca, se a redução de tamanho é necessária, preparo físico pode ser realizado usando outras técnicas, tais como corte, trituração, cisalhamento ou picando. Em alguns casos, estoque de alimentação frouxo (por exemplo, papel reciclado, materiais de amido ou "switch-grass") é preparado mediante cisalhamento ou picando. Peneiras e/ou imãs podem ser usados para remover objetos superdimensionados ou indesejáveis tais como, por exemplo, rochas ou pregos da corrente de alimentação.

Sistemas de preparo de material podem ser configurados para produzir correntes com características específicas tais como, por exemplo, tamanhos específicos máximos, comprimento para largura específico ou proporções específicas de áreas de superfície. Como uma parte do preparo de alimentação, a densidade volumétrica do acetato de etila pode ser controlada (por exemplo, aumentada).

Redução de Tamanho

Em algumas modalidades, o material a ser processado está na forma de um material fibroso que inclui fibras proporcionadas por meio de cisalhamento da fonte de fibra. Por exemplo, o cisalhamento pode ser realizado com um cortador de faca giratória. Uma série de etapas de cisalhamento são

discutidas abaixo. Qualquer uma ou todas essas etapas de cisalhamento podem ser substituídas por uma etapa de extrusão de rosca usando o equipamento discutido acima ou outro equipamento de extrusão de rosca adequado.

Por exemplo e com referência à figura 2, uma fonte de fibra 210 é
5 cisalhada, por exemplo, em um cortador de faca giratória, para proporcionar um primeiro material de biomassa 212. O primeiro material fibroso 212 é passado através de uma primeira peneira 214 tendo um tamanho médio de abertura de *está 1,59 mm ou menos (1/16 polegada, 0,0265 polegada) para proporcionar um segundo material fibroso 216. Se desejado, a fonte de fibra pode ser corta-
10 da antes de cisalhamento, por exemplo, com um picador. Por exemplo, quando um papel é usado como a fonte de fibra, o papel pode primeiro ser cortado em tiras que têm, por exemplo, 0,635 a 1,27 cm (¼ a ½ polegada) de largura, usando um picador, por exemplo, um picador de rosca contragiratória, tal como aquele fabricado pela Munson (Utica, N.Y.). Como uma alternativa ao picar, o
15 papel pode ter o tamanho reduzido cortando para um tamanho desejado usando um cortador de guilhotina. Por exemplo, o cortador de guilhotina pode ser usado para cortar o papel em folhas que têm, por exemplo, 25,4 cm (10 polegadas) de largura por 30,48 cm (12 polegadas) de comprimento.

Em algumas modalidades, o picar da fonte de fibra e a passagem
20 do primeiro material fibroso resultante através de uma primeira peneira são realizados concorrentemente. O cisalhamento e a passagem também podem ser realizados em um processo do tipo batelada.

Por exemplo, um cortador de faca giratória pode ser usado para cisalhar concorrentemente a fonte de fibra e peneirar o primeiro material fibroso.
25 Fazendo referência à figura 3, um cortador de faca giratória 220 inclui um depósito alimentador 222 que pode ser carregado com uma fonte de fibra picada 224 preparada por meio de cisalhamento da fonte de fibra. A fonte de fibra picada é cisalhada entre lâminas estacionárias 230 e lâminas giratórias 232 para proporcionar um primeiro material fibroso 240. O primeiro material fibroso 240 passa
30 através da peneira 242 e o segundo material fibroso 244 resultante é capturado em um recipiente 250. Para auxiliar na coleta do segundo material fibroso, o recipiente pode ter uma pressão abaixo da pressão atmosférica nominal, por

exemplo, pelo menos dez por cento abaixo da pressão atmosférica nominal, por exemplo, pelo menos 25 por cento abaixo da pressão atmosférica nominal, pelo menos 50 por cento abaixo da pressão atmosférica nominal ou pelo menos 75 por cento abaixo da pressão atmosférica nominal. Em algumas modalidades, uma fonte de vácuo 252 é utilizada para manter o recipiente abaixo da pressão atmosférica nominal.

Cisalhamento pode ser vantajoso para "abertura" e "tensionamento" dos materiais fibrosos, tornando a celulose dos materiais mais suscetível à cisão de cadeia e/ou redução de cristalinidade. Os materiais abertos podem também ser mais suscetíveis à oxidação quando irradiados.

A fonte de fibra pode ser cisalhada em um estado seco, um estado hidratado (por exemplo, tendo até dez por cento em peso de água absorvida) ou em um estado úmido, por exemplo, tendo entre cerca de 10 por cento e cerca de 75 por cento em peso de água. A fonte de fibra pode mesmo ser cisalhada enquanto parcial ou completamente submersa sob um líquido, tal como água, etanol, isopropanol.

A fonte de fibra pode também ser cisalhada sob um gás (tal como uma corrente ou atmosfera de outro gás que não ar), por exemplo, oxigênio ou nitrogênio ou vapor.

Outros métodos de produção dos materiais fibrosos incluem, por exemplo, trituração com pedra, rasgo ou dilaceramento mecânico, trituração a pino ou moagem por atrito a ar.

Se desejado, os materiais fibrosos podem ser separados, continuamente ou em lotes, em frações de acordo com seu comprimento, largura, densidade, tipo de material ou alguma combinação desses atributos. Por exemplo, para formação de compósitos, frequentemente é desejável ter uma distribuição relativamente estreita de comprimentos de fibra.

Por exemplo, materiais ferrosos podem ser separados de qualquer um dos materiais fibrosos passando um material fibroso que inclui um material ferroso sobre um ímã, por exemplo, um eletroímã e, então, passando o material fibroso resultante através de uma série de peneiras, cada peneira tendo aberturas diferentemente dimensionadas.

Os materiais fibrosos podem também ser separados, por exemplo, usando um gás em alta velocidade, por exemplo, ar. Em tal abordagem, os materiais fibrosos são separados extraindo diferentes frações as quais podem ser caracterizadas fonicamente, se desejado. Tal aparelho de separação é discutido em Lindsey *et al.*, Patente U.S. No. 6.883.667.

Os materiais fibrosos podem ser irradiados imediatamente após seu preparo ou eles podem ser secos, por exemplo, a aproximadamente 105 °C durante 4-18 horas, de modo que o teor de umidade seja, por exemplo, de menos de cerca de 0,5 % antes de uso.

Se desejado, lignina pode ser removida de qualquer um dos materiais fibrosos que incluem lignina. Também, para auxiliar na ruptura dos materiais que incluem a celulose, o material pode ser tratado antes de irradiação com calor, um produto químico (por exemplo, ácido mineral, base ou um oxidante forte, tal como hipoclorito de sódio) e/ou uma enzima.

Em algumas modalidades, o tamanho médio de abertura da primeira peneira é de menos de 0,79 mm (1/32 polegada, 0,03125 polegada), por exemplo, menos de 0,51 mm (1/50 polegada, 0,02000 polegada), menos de 0,40 mm (1/64 polegada, 0,015625 polegada), menos de 0,23 mm (0,009 polegada), menos de 0,20 mm (1/128 polegada, 0,0078125 polegada), menos de 0,18 mm (0,007 polegada), menos de 0,13 mm (0,005 polegada) ou mesmo menos de 0,10 mm (1/256 polegada, 0,00390625 polegada). A peneira é preparada entrelaçando monofilamentos tendo um diâmetro apropriado para proporcionar o tamanho de abertura desejado. Por exemplo, os monofilamentos podem ser feitos de um metal, por exemplo, aço inoxidável. À medida que os tamanhos de abertura se tornam menores, as demandas estruturas sobre os monofilamentos podem ser tornar maiores. Por exemplo, para tamanhos de abertura de menos de 0,40 mm, pode ser vantajoso fazer peneiras a partir de monofilamentos feitos de um outro material que não aço inoxidável, por exemplo, titânio, ligas de titânio, metais amorfos, níquel, tungstênio, ródio, rênio, cerâmica ou vidro. Em algumas modalidades, a peneira é feita de uma placa, por exemplo, uma placa de metal tendo aberturas, por exemplo, cortada em uma placa usando um laser. Em algumas modalidades, a área de abertura da malha é de menos de 52%,

por exemplo, menos de 41%, menos de 36%, menos de 31%, menos de 30%.

Em algumas modalidades, o segundo material fibroso é cisalhado e passado através da primeira peneira ou uma peneira de uma dimensão diferente. Em algumas modalidades, o segundo material fibroso é passado através de
5 uma segunda peneira tendo um tamanho médio de abertura igual a ou menor do que aquele da primeira peneira.

Fazendo referência à figura 4, um terceiro material fibroso 220 pode ser preparado a partir do segundo material fibroso 216 por meio de cisalhamento do segundo material fibroso 216 e passando o material resultante através de
10 uma segunda peneira 222 tendo um tamanho médio de abertura menor do que a primeira peneira 214.

Em geral, as fibras dos materiais fibrosos podem ter uma proporção média de comprimento para diâmetro relativamente grande (por exemplo, maior do que 20 para 1), mesmo se elas foram cisalhadas mais de uma vez. Além
15 disso, as fibras dos materiais fibrosos descritos aqui podem ter uma distribuição de proporção de comprimento para diâmetro e/ou comprimento relativamente limitada.

Conforme usado aqui, larguras médias de fibra (isto é, diâmetros) são aquelas determinadas opticamente selecionando, de modo aleatório, aproximadamente 5.000 fibras. Os comprimentos médios de fibra são comprimentos
20 ponderados corrigidos. As áreas de superfície BET (Brunauer, Emmet e Teller) são áreas de superfície multipontos e as porosidades são aquelas determinadas por meio de porosimetria de mercúrio.

A proporção média de comprimento de para diâmetro do segundo material fibroso 14 pode ser, por exemplo, maior do que 8/1, por exemplo, maior do que 10/1, maior do que 15/1, maior do que 20/1, maior do que 25/1 ou maior do que 50/1. Um comprimento médio do segundo material fibroso 14 pode estar, por exemplo, entre cerca de 0,5 mm e 2,5 mm, por exemplo, entre
25 cerca de 0,75 mm e 1,0 mm e uma largura média (isto é, diâmetro) do segundo material fibroso 14 pode estar, por exemplo, entre cerca de 5 μm e 50 μm , por
30 exemplo, entre cerca de 10 μm e 30 μm .

Em algumas modalidades, um desvio padrão do comprimento do

segundo material fibroso 14 é menos de 60 por cento de um comprimento médio do segundo material fibroso 14, por exemplo, menos de 50 por cento do comprimento médio, menos de 40 por cento do comprimento médio, menos de 25 por cento do comprimento médio, menos de 10 por cento do comprimento médio, menos de 5 por cento do comprimento médio ou mesmo menos de 1 por cento do comprimento médio.

Em algumas modalidades, uma área de superfície BET do segundo material fibroso é maior do que $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, por exemplo, maior do que $0,25 \text{ m}^2/\text{g}$, maior do que $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$, maior do que $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$, maior do que $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$, maior do que $1,75 \text{ m}^2/\text{g}$, maior do que $5,0 \text{ m}^2/\text{g}$, maior do que $10 \text{ m}^2/\text{g}$, maior do que $25 \text{ m}^2/\text{g}$, maior do que $35 \text{ m}^2/\text{g}$, maior do que $50 \text{ m}^2/\text{g}$, maior do que $60 \text{ m}^2/\text{g}$, maior do que $75 \text{ m}^2/\text{g}$, maior do que $100 \text{ m}^2/\text{g}$, maior do que $150 \text{ m}^2/\text{g}$, maior do que $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ou ainda maior do que $250 \text{ m}^2/\text{g}$. Uma porosidade do segundo material fibroso 14 pode ser, por exemplo, maior do que 20 por cento, maior do que 25 por cento, maior do que 35 por cento, maior do que 50 por cento, maior do que 60 por cento, maior do que 70 por cento, por exemplo, maior do que 80 por cento, maior do que 85 por cento, maior do que 90 por cento, maior do que 92 por cento, maior do que 94 por cento, maior do que 95 por cento, maior do que 97,5 por cento, maior do que 99 por cento ou ainda maior do que 99,5 por cento.

Em algumas modalidades, uma proporção média do comprimento para diâmetro do primeiro material fibroso para a proporção média de comprimento para diâmetro do segundo material fibroso é, por exemplo, menos de 1,5, por exemplo, menos de 1,4, menos de 1,25, menos de 1,1, menos de 1,075, menos de 1,05, menos de 1,025 ou mesmo substancialmente igual a 1.

Em modalidades particulares, o segundo material fibroso é cisalhado novamente e o material fibroso resultante passado através de uma segunda peneira tendo um tamanho médio de abertura menor do que a primeira peneira para proporcionar um terceiro material fibroso. Em tais casos, uma proporção média do comprimento para diâmetro do segundo material fibroso para a proporção média de comprimento para diâmetro do terceiro material fibroso pode ser por exemplo, menos de 1,5, por exemplo, menos de 1,4, menos de 1,25 ou

mesmo menos de 1,1.

Em algumas modalidades, o terceiro material fibroso é passado através de uma terceira peneira para produzir um quarto material fibroso. O quarto material fibroso pode ser, por exemplo, passado através de uma quarta peneira para produzir um quinto material. Processos de peneiramento similares podem ser repetidos tantas vezes quanto desejado para produzir o material fibroso desejado tendo as propriedades desejadas.

Densificação

10 Materiais densificados podem ser processados por meio de qualquer um dos métodos descritos aqui.

Um material, por exemplo, um material fibroso tendo uma baixa densidade volumétrica, por exemplo, uma densidade volumétrica de 0,05 g/cm³ ou menos, pode ser densificado em um produto tendo uma maior densidade volumétrica.

15 Por exemplo, os processos de extrusão de rosca discutidos acima podem ser usados para densificar um material fibroso, por exemplo, usando zonas de quebra, conforme discutido na seção Extrusão de Rosca acima.

Alternativamente, uma composição de material pode ser densificada usando outras técnicas, por exemplo, vedando o material fibroso em uma estrutura relativamente impermeável a gás, por exemplo, um saco feito de polietileno ou um saco feito de camadas alternadas de polietileno e um náilon e, então, evacuando o gás encerrado, por exemplo, ar, da estrutura.

25 Após densificação, o material fibroso pode ter, por exemplo, uma densidade volumétrica maior do que 0,3 g/cm³, por exemplo, 0,5 g/cm³, 0,6 g/cm³, 0,7 g/cm³ ou mais, por exemplo, 0,85 g/cm³. Após densificação, o produto pode ser processado através de qualquer um dos métodos descritos aqui, por exemplo, irradiado, por exemplo, com radiação gama. Isso pode ser vantajoso quando é desejável transportar o material para outro local, por exemplo, uma fábrica remota, onde a composição de material fibroso pode ser adicionada a uma solução, por exemplo, para produzir etanol.

30 No caso de densificação usando um saco evacuado, após perfuração da estrutura substancialmente impermeável a gás, o material fibroso densi-

ficado pode reverter para quase a sua densidade volumétrica inicial, por exemplo, para mais de 60 por cento de sua densidade volumétrica inicial, por exemplo, 70 por cento, 80 por cento, 85 por cento ou mais, por exemplo, 95 por cento de sua densidade volumétrica inicial. Para reduzir a eletricidade estática no material fibroso, um agente antiestática pode ser adicionado ao material.

Em algumas modalidades, a estrutura substancialmente impermeável ao gás, por exemplo, um saco, é formada de um material que dissolve em um líquido, tal como água. Por exemplo, a estrutura pode ser formada de um álcool polivinílico, de modo que ela dissolve quando em contato com um sistema baseado em água. Tais modalidades permitem que estruturas densificadas sejam adicionadas diretamente às soluções que incluem um micro-organismo, sem primeiro liberar os conteúdos da estrutura, por exemplo, mediante corte.

Fazendo referência à figura 5, em outras implementações, um material de biomassa pode ser combinado com quaisquer aditivos e um aglutinante desejados e, subsequentemente, densificado mediante aplicação de pressão, por exemplo, passando o material através de um estreitamento definido entre rolos de pressão contragiratórios ou passando o material através de um moinho de pelota. Durante a aplicação de pressão, calor pode ser opcionalmente aplicado para auxiliar na densificação do material fibroso. O material densificado pode, então, ser irradiado.

Em algumas modalidades, o material, antes de densificação, tem uma densidade volumétrica de menos de $0,25 \text{ g/cm}^3$, por exemplo, $0,20 \text{ g/cm}^3$, $0,15 \text{ g/cm}^3$, $0,10 \text{ g/cm}^3$, $0,05 \text{ g/cm}^3$ ou menos, por exemplo, $0,025 \text{ g/cm}^3$. A densidade volumétrica é determinada usando ASTM D1895B. Resumidamente, o método ASTM de medição da densidade volumétrica envolve enchimento de um cilindro de medição de volume conhecido com uma amostra e obtenção de um peso da amostra. A densidade volumétrica é calculada dividindo-se o peso da amostra em gramas pelo volume conhecido do cilindro em centímetros cúbicos.

O material fibroso densificado pode ser feito em um moinho de pelota. Em alguns casos, peletização é realizada antes de extrusão de rosca, por exemplo, para tornar mais fácil alimentar o material na extrusora de rosca e,

desse modo, aumentar a produtividade. Fazendo referência à figura 6, um moinho de pelota 300 tem um depósito alimentador 301 para conter um material não densificado 310 que inclui materiais contendo carboidrato, tal como celulose. O depósito alimentador se comunica com uma broca 312 que é acionada por um motor de velocidade variável 314, de modo que o material não densificado pode ser transportado para um condicionador 320 que agita o material não densificado com pás 322 que são giradas por um motor condicionador 330. Outros ingredientes, por exemplo, qualquer um dos aditivos e/ou enchedores descritos aqui podem ser adicionados na entrada 332. Se desejado, calor pode ser adicionado enquanto o material fibroso está no condicionador. Após ser condicionado, o material passa do condicionador através de uma calha de escoamento 340 e para outra broca 342. A calha de escoamento, conforme controlada por um acionador 344, permite a passagem desobstruída do material do condicionador para a broca. A broca é girada pelo motor 346 e controla a alimentação do material fibroso na matriz e conjunto de rolo 350. Especificamente, o material é introduzido em uma matriz cilíndrica oca 352, a qual gira em torno de um eixo horizontal e a qual tem furos de matriz 250 que se estendem radialmente. A matriz 352 é girada em torno do eixo por um motor 360, o qual inclui calibrador de cavalo-força, que indica a energia total consumida pelo motor. O material densificado 370, por exemplo, na forma de pelotas, cai da calha 372 e é capturado e processado, tal como através de irradiação.

O material, após densificação, pode estar convenientemente na forma de pelotas ou lascas tendo uma variedade de formatos. As pelotas podem, então, ser irradiadas. Em algumas modalidades, as pelotas ou lascas são de formato cilíndrico, por exemplo, tendo uma dimensão transversal máxima, por exemplo, de 1 mm ou mais, por exemplo, 2 mm, 3 mm, 5 mm, 8 mm, 10 mm, 15 mm ou mais, por exemplo, 25 mm. Outro formato conveniente para produzir compósitos inclui pelotas ou lascas que têm a forma similar a uma lâmina, por exemplo, tendo uma espessura de 1 mm ou mais, por exemplo, 2 mm, 3 mm, 5 mm, 8 mm, 10 mm ou mais, por exemplo, 25 mm; uma largura de, por exemplo, 5 mm ou mais, por exemplo, 10 mm, 15 mm, 25 mm, 30 mm ou mais, por exemplo, 50 mm; e um comprimento de 5 mm ou mais, por exemplo,

10 mm, 15 mm, 25 mm, 30 mm ou mais, por exemplo, 50 mm.

Fazendo referência agora às figura 7A-7D, pelotas podem ser feitas de modo que elas tenham um interior oco. Conforme mostrado, o oco pode, em geral, estar em-linha com o centro da pelota (figura 7B) ou fora de linha com o
5 centro da pelota (figura 7C). Tornar o interior da pelota oco pode aumentar a taxa de dissolução em um líquido após a irradiação.

Fazendo referência agora à figura 7D, a pelota pode ter, por exemplo, um formato transversal que é multilobal, por exemplo, trilobal conforme mostrado ou tetralobal, pentalobal, hexalobal ou decalobal. Produzir as pelotas
10 com tais formatos transversais também pode aumentar a taxa de dissolução em uma solução após irradiação.

Tratamentos de Alteram a Estrutura Molecular

O estoque de alimentação fisicamente preparado pode ser tratado para uso em processos de produção primários, por exemplo, mediante redução
15 do nível de recalcitrância, redução do peso molecular médio e cristalinidade do estoque de alimentação e/ou aumento da área de superfície e/ou porosidade do estoque de alimentação. Processos de tratamento podem incluir um ou mais de irradiação, ultrassom, oxidação, pirólise, explosão de vapor e extrusão de rosca, tal como extrusão de rosca com injeção de ácido ao longo do barril de extrusão. Os vários sistemas e métodos de pré-tratamento podem ser usados em
20 combinações de duas, três ou mesmo quatro dessas tecnologias. Uma ou mais dessas técnicas podem ser realizadas enquanto o estoque de alimentação está sendo passado através da extrusora de rosca, se desejado. Por exemplo, o estoque de alimentação pode ser irradiado em uma zona da extrusora e vapor
25 pode ser injetado sob pressão em outra zona da extrusora. No caso de ultrassom, um meio de transmissão de energia, tal como água, será proporcionado dentro da extrusora de rosca.

Combinações de Tratamento

Em algumas modalidades, a biomassa pode ser processada aplicando dois ou mais de qualquer um dos processos descritos aqui, tais como
30 dois, três, quatro ou mais de radiação, ultrassom (ou qualquer outra técnica de ruptura descrita aqui, por exemplo, tratamento com um aparelho de ruptura de

rotor-estator), oxidação, pirólise e explosão de vapor, com ou sem preparo prévio, intermediário ou subsequente do estoque de alimentação, conforme descrito aqui. Os processos podem ser aplicados à biomassa em qualquer ordem (ou concorrentemente). Por exemplo, um carboidrato pode ser preparado mediante aplicação de radiação, ultrassom, oxidação, pirólise e opcionalmente explosão de vapor a um material celulósico e/ou lignocelulósico (em qualquer ordem ou concorrentemente). O material contendo carboidrato proporcionado pode, então, ser convertido por um ou mais micro-organismos, tais como bactérias, levedos ou misturas de levedos e bactérias, a uma série de produtos desejáveis, conforme descrito aqui. Múltiplos processos podem proporcionar materiais que podem ser mais prontamente utilizados por uma variedade de micro-organismos em virtude de seu menor peso molecular, menor cristalinidade e/ou solubilidade intensificada. Múltiplos processos podem proporcionar sinergias e podem reduzir o consumo de energia global requerido em comparado a qualquer processo isoladamente.

Por exemplo, em algumas modalidades, são proporcionados estoques de alimentação que incluem um carboidrato que é produzidos através de um processo que inclui irradiação e ultrassom (em qualquer ordem ou concorrentemente) de um material celulósico e/ou lignocelulósico, um processo que inclui irradiação e oxidação (em qualquer ordem ou concorrentemente) de um celulósico e/ou lignocelulósico, um processo que inclui irradiação e pirólise (em qualquer ordem ou concorrentemente) de um material celulósico e/ou lignocelulósico, um processo que inclui irradiação e pirólise (em qualquer ordem ou concorrentemente), um material celulósico e/ou lignocelulósico ou um processo que inclui irradiação e explosão de vapor (em qualquer ordem ou concorrentemente) de um material celulósico e/ou lignocelulósico. O estoque de alimentação proporcionado pode, então, ser contatado com um micro-organismo tendo a capacidade de converter pelo menos uma parte, por exemplo, pelo menos cerca de 1 por cento em peso, do estoque de alimentação em produto, tal como o material combustível, conforme descrito aqui.

Em algumas modalidades, o processo não inclui hidrólise do material celulósico e/ou lignocelulósico, tal como com um ácido ou uma base, por

exemplo, um ácido mineral, tal como ácido clorídrico ou sulfúrico.

Se desejado, um pouco ou nada do estoque de alimentação pode incluir um material hidrolisado. Por exemplo, em algumas modalidades, pelo menos cerca de setenta por cento em peso do estoque de alimentação são um material não hidrolisado, por exemplo, pelo menos 95 por cento em peso do estoque de alimentação são um material não hidrolisado. Em algumas modalidades, substancialmente todo o estoque de alimentação é um material não hidrolisado.

Qualquer estoque de alimentação ou qualquer reator ou fermentador carregado com um estoque de alimentação pode incluir um tampão, tal como bicarbonato de sódio, cloreto de amônio ou Tris; um eletrólito, tal como cloreto de potássio, cloreto de sódio ou cloreto de cálcio; um fator de crescimento, tal como biotina e/ou um par de base, tal como uracila ou um equivalente da mesma; um tensoativo, tal como Tween® ou polietileno glicol; um mineral, tal como, cálcio, cromo, cobre, iodo, ferro, selênio ou zinco; ou um agente de quelação, tal como etileno diamina, ácido etileno diamina tetraacético (EDTA) (ou sua forma de sal, por exemplo, EDTA de sódio ou potássio) ou dimercaprol.

Quando irradiação é utilizada, ela pode ser aplicada à qualquer amostra que está seca ou úmida ou mesmo dispersa em um líquido, tal como água. Por exemplo, irradiação pode ser realizada sobre o material celulósico ou lignocelulósico no qual menos de cerca de 25 por cento em peso do material celulósico e/ou lignocelulósico tem superfícies umedecidas com um líquido, tal como água. Em algumas modalidades, irradiação é realizada sobre um material celulósico e/ou lignocelulósico no qual substancialmente nada do material celulósico e/ou lignocelulósico é umedecido com um líquido, tal como água.

Em algumas modalidades, qualquer processamento descrito aqui ocorre após o material celulósico e/ou lignocelulósico permanecer seco conforme adquirido ou foi seco, por exemplo, usando calor e/ou pressão reduzida. Por exemplo, em algumas modalidades, o material celulósico e/ou lignocelulósico tem menos de cerca de cinco por cento em peso de água restante, medida a 25°C e uma umidade relativa de cinquenta por cento.

Se desejado, um agente de intumescimento, conforme definido a-

qui, pode ser utilizado em qualquer processo descrito aqui. Em algumas modalidades, quando um material celulósico e/ou lignocelulósico é processado usando radiação, menos de cerca de 25 por cento em peso do material celulósico e/ou lignocelulósico está em um estado intumescido, o estado intumescido sendo
5 do caracterizado como tendo um volume de mais de cerca de 2,5 por cento maior do que um estado não intumescido, por exemplo, mais de 5,0, 7,5, 10 ou 15 por cento em peso maior do que o estado não intumescido. Em algumas modalidades, quando radiação é utilizada sobre um material celulósico e/ou lignocelulósico, substancialmente nada do material celulósico e/ou lignocelulósico
10 está em um estado intumescido.

Em modalidades específicas, quando radiação é utilizada, o material celulósico e/ou lignocelulósico inclui um agente de intumescimento e o material celulósico e/ou lignocelulósico intumescido recebe uma dose de radiação de menos de cerca de 10 Mrad.

15 Quando radiação é utilizada em qualquer processo, ela pode ser aplicada enquanto o material celulósico e/ou lignocelulósico é exposto ao ar, ar enriquecido de oxigênio ou mesmo oxigênio em si ou receber uma corrente de um gás inerte, tal como nitrogênio, argônio ou hélio. Quando oxidação máxima é desejada, um ambiente de oxidação é utilizado, tal como ar ou oxigênio.

20 Quando radiação é utilizada, ela pode ser aplicada à biomassa, tal como um material celulósico e/ou lignocelulósico, sob uma pressão de mais de cerca de 2,5 atmosferas, tal como mais de 5, 10, 15, 20 ou mesmo mais de cerca de 50 atmosferas.

Em modalidades específicas, o processo inclui irradiação e ultrassom e irradiação precede o ultrassom. Em outras modalidades específicas, ultrassom precede a irradiação ou irradiação e ultrassom ocorrem concorrentemente.
25

Em algumas modalidades, o processo inclui irradiação e ultrassom (em qualquer ordem ou concorrentemente) e ainda inclui oxidação, pirólise ou
30 explosão de vapor.

Quando o processo inclui radiação, a irradiação pode ser realizada utilizando uma radiação ionizante, tal como raios gama, raios X, radiação ultra-

violeta energética, tal como radiação C ultravioleta tendo um comprimento de onda de cerca de 100 nm a cerca de 280 nm, um feixe de partículas, tal como um feixe de elétrons, nêutrons lentos ou alfa partículas. Em algumas modalidades, irradiação inclui duas ou mais fontes de irradiação, tais como raios gama e um feixe de elétrons, o qual pode ser aplicado em qualquer ordem ou concorrentemente.

Em modalidades específicas, ultrassom pode ser realizado em uma frequência de entre cerca de 15 hKz e cerca de 25 KHz, tal como entre cerca de 18 KHz e 22 KHz utilizando uma ferramenta de sondagem de 1 KW ou maior, por exemplo, uma ferramenta de sondagem de 2, 3, 4, 5 ou mesmo 10 KW.

Em algumas modalidades, o material celulósico e/ou lignocelulósico inclui uma primeira celulose apresentando um primeiro peso molecular numérico médio e o carboidrato resultante inclui uma segunda celulose apresentando um segundo peso molecular numérico médio menor do que o primeiro peso molecular numérico médio. Por exemplo, o segundo peso molecular numérico médio é menor do que o primeiro peso molecular numérico médio em mais de cerca de vinte e cinco por cento, por exemplo, uma redução de 2x, 3x, 5x, 7x, 10x, 25x ou mesmo 100x.

Em algumas modalidades, a primeira celulose tem uma primeira cristalinidade e a segunda celulose tem uma segunda cristalinidade menor do que a primeira cristalinidade, tal como menor do que cerca de dois, três, cinco, quinze ou vinte e cinco por cento.

Em algumas modalidades, a primeira celulose tem um primeiro nível de oxidação e a segunda celulose tem um segundo nível de oxidação maior do que o primeiro nível de oxidação, tal como dois, três, quatro, cinco, dez ou mesmo vinte e cinco por cento maior.

Tratamento de Radiação

Uma ou mais sequências de processamento de irradiação podem ser usadas para processar um estoque de alimentação bruto de uma ampla variedade de diferentes fontes para extrair substâncias úteis do estoque de alimentação e proporcionar material orgânico parcialmente degradado, o qual funciona como uma entrada para outras etapas de processamento e/ou sequên-

cias. Irradiação pode reduzir o peso molecular e/ou cristalinidade do estoque de alimentação. Em algumas modalidades, a energia depositada em um material que libera um elétron de seu orbital atômico é usada para irradiar os materiais. A radiação pode ser proporcionada por 1) partículas pesadamente carregadas, tais como partículas alfa, 2) elétrons produzidos, por exemplo, em aceleradores de feixe de elétrons ou beta de clínio ou 3) radiação eletromagnética, por exemplo, raios gama, raios x ou raios ultravioleta. Em uma abordagem, radiação produzida por substâncias radioativas pode ser usada para irradiar o estoque de alimentação. Em outra abordagem, radiação eletromagnética (por exemplo, produzida usando emissores de feixe de elétrons) pode ser usada para irradiar o estoque de alimentação. Por exemplo, alta dose de radiação pode romper ligações químicas dentro dos componentes do estoque de alimentação e baixas doses de radiação podem aumentar a ligação química (por exemplo, reticulação) dentro dos componentes do estoque de alimentação.

Fazendo referência à figura 8, em um método, um primeiro material 2 que é ou inclui celulose tendo um primeiro peso molecular numérico médio ($T_{M_{N1}}$) é irradiado, por exemplo, mediante tratamento com radiação ionizante (por exemplo, na forma de radiação gama, radiação por raios x, luz ultravioleta (UV) de 100 nm a 280 nm, um feixe de elétrons ou outras partículas carregadas para proporcionar um segundo material 3 que inclui celulose tendo um segundo peso molecular numérico médio ($T_{M_{N2}}$) menor do que o primeiro peso molecular numérico médio. O segundo material (ou os primeiro e segundo materiais) pode ser combinado com um micro-organismo (por exemplo, uma bactéria ou um levedo) que pode utilizar o segundo e/ou o primeiro material para produzir um combustível 5 que é ou inclui hidrogênio, um álcool (por exemplo, etanol ou butano, tal como n-, sec- ou t-butanol), um ácido orgânico, um hidrocarboneto ou misturas de qualquer um desses.

Uma vez que o segundo material 3 tem celulose tendo um peso molecular com relação ao primeiro material e, em alguns casos, uma cristalinidade reduzida também, o segundo material é, em geral, mais dispersível, intumescível e/ou solúvel em uma solução contendo um micro-organismo. Essas propriedades tornam o segundo material 3 mais suscetível a ataque químico,

enzimático e/ou biológico com relação ao primeiro material 2, o que pode aprimorar grandemente a taxa de produção e/ou nível de produção de um produto desejado, por exemplo, etanol. Radiação também pode esterilizar os materiais.

Em algumas modalidades, o segundo peso molecular numérico médio (M_{N2}) é menor do que o primeiro peso molecular numérico médio (M_{N1}) em mais de cerca de 10 por cento, por exemplo, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 por cento, 60 por cento ou ainda mais do que cerca de 75 por cento.

Em alguns casos, o segundo material tem celulose que tem uma cristalinidade (C_2) que é menor do que a cristalinidade (C_1) da celulose do primeiro material. Por exemplo, (C_2) pode ser menor do que (C_1) em mais de cerca de 10 por cento, por exemplo, 15, 20, 25, 30, 35, 40 ou mesmo mais de cerca de 50 por cento.

Em algumas modalidades, o índice de cristalinidade inicial (antes de irradiação) é de cerca de 40 a cerca de 87,5 por cento, por exemplo, de cerca de 50 a cerca de 75 por cento ou de cerca de 60 a cerca de 70 por cento e o índice de cristalinidade após irradiação é de cerca de 10 a cerca de 50 por cento, por exemplo, de cerca de 15 a cerca de 45 por cento ou de cerca de 20 a cerca de 40 por cento. Contudo, em algumas modalidades, por exemplo, após irradiação extensiva, é possível ter um índice de cristalinidade de menos de 5 por cento. Em algumas modalidades, o material após irradiação é substancialmente amorfo.

Em algumas modalidades, o peso molecular numérico médio inicial (antes de irradiação) é de cerca de 200.000 a cerca de 3.200.000, por exemplo, de cerca de 250.000 a cerca de 1.000.000 ou de cerca de 250.000 a cerca de 700.000 e o peso molecular numérico médio após irradiação é de cerca de 50.000 a cerca de 200.000, por exemplo, de cerca de 60.000 a cerca de 150.000 ou de cerca de 70.000 a cerca de 125.000. Contudo, em algumas modalidades, após irradiação extensivo, é possível ter um peso molecular numérico médio de menos de cerca de 10.000 ou mesmo menos de cerca de 5.000.

Em algumas modalidades, o segundo material pode ter um nível de oxidação (O_2) que é maior do que o nível de oxidação (O_1) do primeiro material. Um maior nível de oxidação do material pode auxiliar em sua dispersibili-

dade, capacidade de intumescimento e/ou solubilidade, intensificando adicionalmente a suscetibilidade do material a ataque químico, enzimático ou biológico. Em algumas modalidades, para aumentar o nível da oxidação do segundo material com relação ao primeiro material, a irradiação é realizada sob um ambiente de oxidação, por exemplo, sob uma corrente de ar ou oxigênio, produzindo um segundo material que é mais oxidado do que o primeiro material. Por exemplo, esse segundo material pode ter mais grupos hidroxila, grupos aldeído, grupos cetona, grupos éster ou grupos ácido carboxílico, os quais podem aumentar sua hidrofilicidade.

10 Radiação Ionizante

Cada forma de radiação ioniza a biomassa via interações particulares, conforme determinado pela energia da radiação. Partículas pesadamente carregadas ionizam primariamente a matéria via dispersão de Coulomb; além disso, essas interações produzem elétrons energéticos que podem ainda ionizar a matéria. Partículas alfa são idênticas ao núcleo de um átomo de hélio e são produzidas pelo alfa decaimento de diversos núcleos radioativos, tais como isótopos de bismuto, polônio, astatina, radônio, frâncio, rádio, diversos actínídeos, tais como actínio, tório, urânio, netúnio, cúrio, califórnia, amerício e plutônio.

Elétrons interagem via dispersão de Coulomb e radiação de Bremsstrahlung produzida por alterações na velocidade dos elétrons. Elétrons podem ser produzidos por núcleos radioativos que sofrem beta decaimento, tais como isótopos de iodo, célio, tecnécio e irídio. Alternativamente, uma pistola de elétrons pode ser usada como uma fonte de elétrons via emissão termiônica.

Radiação eletromagnética interage via três processos: absorção fotoelétrica, dispersão de Compton e produção de pares. A interação dominante é determinada pela energia da radiação incidente e o número atômico do material. A soma das interações que contribuem para a radiação absorvida em material celulósico pode ser expressa pelo coeficiente de absorção de massa, representado abaixo como uma função da energia incidente.

Radiação eletromagnética é subclassificada como raios gama, raios x, raios ultravioleta, raios infravermelho, micro-ondas ou ondas de rádio, de-

pendendo de seu comprimento.

Por exemplo, radiação gama pode ser empregada para irradiar os materiais. Fazendo referencia às figura 9 e 10 (uma vista ampliada da região R), um irradiador gama 510 inclui fontes de radiação gama 512, por exemplo, 5
pelotas de ^{60}Co , uma mesa de trabalho 514 para conter os materiais a serem irradiados e armazenamento 516, por exemplo, feito de uma pluralidade de placas de ferro, todas as quais são alojadas em uma câmara de contenção de concreto 520 que inclui uma entrada em labirinto 522 por trás de uma porta revestida de chumbo 526. O armazenamento 516 inclui uma pluralidade de ca-
10 nais 530, por exemplo, dezesseis ou mais canais, que permitem que as fontes de radiação gama passem através do armazenamento sobre seu trajeto proximal à mesa de trabalho.

Em operação, a amostra a ser irradiada é colocada sobre uma mesa de trabalho. O irradiador é configurado para distribuir a taxa de dose desejada e um equipamento de monitoramento é conectado a um bloco experimental 15 531. O operador, então, deixa a câmara de contenção, passando através da entrada em labirinto e através da porta revestida de chumbo. O operador manipula um painel de controle 532, instruindo um computador 533 a levantar as fontes de radiação 512 para a posição de trabalho usando um cilindro 536 preso a uma bomba hidráulica 540.
20

Radiação gama tem a vantagem de uma profundidade de penetração significativa em uma variedade de materiais na amostra. Fontes de raios gama incluem núcleos radioativos, tais como isótopos de cobalto, cálcio, tecnécio, cromo, gálio, índio, iodo, ferro, criptônio, samário, selênio, sódio, talho e 25 xenônio.

Fontes de raios x incluem colisão de feixe de elétrons com alvos metálicos, tais como tungstênio ou molibdênio ou ligas ou fontes de luz compactas, tais como aquelas produzidas comercialmente pela Lyncean.

Fontes para radiação ultravioleta incluem lâmpadas de deutério ou 30 cádmio.

Fontes para radiação infravermelha incluem lâmpadas de safira, zinco ou cerâmica com elementos de selenídeo.

Fontes para micro-ondas incluem fontes RF do tipo Slevin, Klystrons ou fontes de feixe de átomo que empregam gases hidrogênio, oxigênio ou nitrogênio.

Feixe de Elétrons

5 Em algumas modalidades, um feixe de elétrons é usado como a fonte de radiação. Um feixe de elétrons tem a vantagem de altas taxas de dose (por exemplo, 1, 5 ou ainda 10 Mrad por segundo), alto rendimento, menos contenção e menos equipamento de confinamento. Elétrons também podem ser mais eficientes ao causar cisão de cadeia. Além disso, elétrons tendo energias
10 de 4-10 MeV podem ter uma profundidade de penetração de 5 a 30 mm ou mais, tal como 40 mm.

Feixes de elétrons podem ser gerados, por exemplo, através de geradores eletrostáticos, geradores em cascata, geradores transformadores, aceleradores de baixa energia com um sistema de varredura, aceleradores de bai-
15 xa energia com um catodo linear, aceleradores lineares e aceleradores pulsados. Elétrons como uma fonte de radiação ionizante podem ser úteis, por exemplo, para pilhas relativamente finas de materiais, por exemplo, de menos de 1,27 cm (0,5 polegada), por exemplo, menos de 1,02 cm (0,4 polegada), 0,76 cm (0,3 polegada), 0,5 (0,2 polegada) ou menos de 0,25 cm (0,1 polegada). Em
20 algumas modalidades, a energia de cada elétron do feixe de elétrons é de cerca de 0,3 MeV a cerca de 2,0 MeV (milhões de volts de elétrons), por exemplo, de cerca de 0,5 MeV a cerca de 1,5 MeV ou de cerca de 0,7 MeV a cerca de 1,25 MeV.

A figura 11 mostra um fluxograma de processo 3000 que inclui vá-
25 rias etapas em uma sequência de pré-tratamento de estoque de alimentação por irradiação a feixe de elétrons. Na primeira etapa 3010, um suprimento de estoque de alimentação seco é recebido de uma fonte de alimentação. Conforme discutido acima, o estoque de alimentação seco da fonte de alimentação pode ser pré-processado antes de distribuição aos dispositivos de irradiação de
30 feixe de elétrons. Por exemplo, se o estoque de alimentação é derivado de fontes vegetais, determinadas partes do material vegetal podem ser removidas antes de coleta do material vegetal e/ou antes que o material vegetal seja dis-

tribuído pelo dispositivo de transporte de estoque de alimentação. Alternativamente ou além disso, conforme expresso na etapa opcional 3020, o estoque de alimentação de biomassa pode ser submetido a processamento mecânico (por exemplo, para reduzir o comprimento médio das fibras no estoque de alimentação) antes de distribuição aos dispositivos de irradiação de feixe de elétrons.

Na etapa 3030, o estoque de alimentação seco é transferido para um dispositivo de transporte de estoque de alimentação (por exemplo, uma correia transportadora) e é distribuído sobre a largura seccional transversal do dispositivo de transporte de estoque de alimentação de modo aproximadamente uniforme em volume. Isso pode ser obtido, por exemplo, manualmente ou introduzindo um movimento de vibração localizado em algum ponto no dispositivo de transporte de estoque de alimentação antes do processamento de irradiação de feixe de elétrons.

Em algumas modalidades, um sistema de mistura introduz um agente químico 3045 no estoque de alimentação em uma etapa de processo opcional 3040 que produz uma pasta. Combinação de água com o estoque de alimentação processado na etapa de mistura 3040 cria uma pasta de estoque de alimentação aquosa que pode ser transportada, por exemplo, por meio de uma tubulação ao invés de usar, por exemplo, uma correia transportadora.

A próxima etapa 3050 é um loop que abrange exposição do estoque de alimentação (na forma seca ou em pasta) à radiação de feixe de elétrons via um ou mais (diga-se, N) dispositivos de irradiação de feixe de elétrons. A pasta de estoque de alimentação é movida através de cada um dos N "chuveiros" de feixes de elétrons na etapa 3052. O movimento pode ser em uma velocidade contínua através de e entre os chuveiros ou pode haver uma pausa através de cada chuveiro, seguido por um movimento súbito para o próximo chuveiro. Uma pequena parte da pasta de estoque de alimentação é exposta a cada chuveiro durante algum tempo de exposição predeterminado na etapa 3053.

Dispositivos de irradiação de feixe de elétrons podem ser fornecidos comercialmente pela Ion Beam Applications, Louvain-la-Neuve, Bélgica ou a Titan Corporation, San Diego, CA. Energias de elétrons típicas podem ser de

1 MeV, 2 MeV, 4,5 MeV, 7,5 MeV ou 10 MeV. A energia típica do dispositivo de irradiação de feixe de elétrons pode ser 1 kW, 5 kW, 10 kW, 20 kW, 50 kW, 100 kW, 250 kW ou 500 kW. A eficácia de despolimerização da pasta de estoque de alimentação depende da energia de elétrons usada e da dose aplicada, enquanto que o tempo de exposição depende da energia e dose. Doses típicas podem ter valores de 1 kGy, 5 kGy, 10 kGy, 20 kGy, 50 kGy, 100 kGy ou 200 kGy.

Impasses a considerar sobre as especificações de energia do dispositivo de irradiação de feixe de elétrons incluem custo de operação, custos financeiros, depreciação e perfil do dispositivo. Impasses a considerar sobre os níveis de dose de exposição à irradiação de feixe de elétrons seriam os custos de energia e preocupações com o ambiente, segurança e saúde (ESH). Impasses a considerar sobre as energias de elétrons incluem custos de energia; aqui, uma menor energia de elétrons pode ser vantajosa ao encorajar a despolimerização de determinadas pastas de estoque de alimentação (vide, por exemplo, Bouchard *et al.*, Cellulose (2006) 13: 601-610).

Pode ser vantajoso proporcionar um passe duplo de irradiação de feixe de elétrons de forma a conferir um processo de despolimerização mais eficaz. Por exemplo, o dispositivo de transporte de estoque de alimentação poderia dirigir o estoque de alimentação (na forma seca ou em pasta) para baixo e em uma direção inversa à sua direção de transporte inicial. Sistemas de passe duplo podem permitir que pastas de estoque de alimentação mais espessas sejam processadas e podem conferir uma despolimerização mais uniforme através da espessura da pasta de estoque de alimentação.

O dispositivo de irradiação de feixe de elétrons pode produzir um feixe fixo ou um feixe de varredura. Um feixe de varredura pode ser vantajoso com um grande comprimento de varredura e altas velocidades de varredura, uma vez que isso substitui eficazmente uma grande largura de feixe fixo. Ainda, larguras de varredura disponíveis de 0,5 m, 1 m, 2 m ou mais estão disponíveis.

Uma vez que uma porção da pasta de estoque de alimentação tenha sido transportada através dos N dispositivos de irradiação de feixe de elétrons, pode ser necessário, em algumas modalidades, conforme na etapa 3060,

separar mecanicamente os componentes líquidos e sólidos da pasta de estoque de alimentação. Nessas modalidades, uma porção líquida da pasta de estoque de alimentação é filtrada para remoção de partículas sólidas residuais e reciclada para a etapa de preparo de pasta 3040. Uma porção sólida da pasta de estoque de alimentação é, então, avançada para a próxima etapa de processamento 3070 via o dispositivo de transporte de estoque de alimentação. Em outras modalidades, o estoque de alimentação é mantido na forma de pasta para processamento adicional.

Partículas mais Pesadas do que Elétrons

10 Feixes de Partículas de Íons Pesados

Partículas mais pesadas do que elétrons podem ser utilizadas para irradiar carboidratos ou materiais que incluem carboidratos, por exemplo, materiais celulósicos, materiais lignocelulósicos, materiais de amido ou misturas de qualquer um desses e outros descritos aqui. Por exemplo, prótons, núcleos de hélio, íons de argônio, íons de silício, íons de neon, íons de carbono, íons de fósforo, íons de oxigênio ou íons de nitrogênio podem ser utilizados. Em algumas modalidades, partículas mais pesadas do que elétrons podem induzir a maiores quantidades de cisão de cadeia. Em alguns casos, partículas positivamente carregadas podem induzir a maiores quantidades de cisão de cadeia do que partículas negativamente carregadas em virtude de sua acidez.

Feixes de partículas mais pesadas podem ser gerados, por exemplo, usando aceleradores lineares ou ciclotrons. Em algumas modalidades, a energia de cada partícula do feixe é de cerca de 1,0 MeV/unidade atômica a cerca de 6.000 MeV/unidade atômica, por exemplo, de cerca de 3 MeV/unidade atômica a cerca de 4.800 MeV/unidade atômica ou de cerca de 10 MeV/unidade atômica a cerca de 1.000 MeV/unidade atômica.

Nessa seção, os tipos e propriedades de partículas que podem ser usadas para irradiar vários tipos de materiais de biomassa são descritas. Ainda, sistemas e métodos para produção de feixes de tais partículas são descritas.

30 1. Tipos de Íons

Em geral, muitos tipos diferentes de íons podem ser usados para irradiar materiais de biomassa. Por exemplo, em algumas modalidades, feixes de

íons podem incluir íons relativamente leves, tais como prótons e/ou íons de hélio. Em determinadas modalidades, os feixes de íons podem incluir íons moderadamente mais pesados, tais como íons de carbono, íons de nitrogênio, íons de oxigênio e/ou íons de neon. Em algumas modalidades, os feixes de íons podem incluir íons ainda mais pesados, tais como íons de argônio, íons de silício, íons de fósforo, íons de sódio, íons de cálcio e/ou íons de ferro.

Em determinadas modalidades, feixes de íons usados para irradiar materiais de biomassa podem incluir mais de um tipo diferente de íons. Por exemplo, feixes de íons podem incluir misturas de dois ou mais (por exemplo, três ou quatro ou mais) diferentes tipos de íons. Misturas exemplificativas podem incluir íons de carbono e prótons, íons de carbono e íons de oxigênio, íons de nitrogênio e prótons e íons de ferro e prótons. Mais geralmente, misturas de qualquer um dos íons discutidos acima (ou quaisquer outros íons) podem ser usadas para formar feixes de íons de irradiação. Em particular, misturas de íons relativamente leves e relativamente mais pesados podem ser usadas em um único feixe de íons, onde cada um dos diferentes tipos de íons tem diferentes eficácias na irradiação de materiais de biomassa.

Em algumas modalidades, feixes de íons para irradiação de materiais de biomassa incluem íons positivamente carregados. Os íons positivamente carregados podem incluir, por exemplo, íons de hidrogênio positivamente carregados (por exemplo, prótons), íons de gás nobre (por exemplo, hélio, neon, argônio), íons de carbono, íons de nitrogênio, íons de oxigênio, átomos de silício, íons de fósforo e íons de metal, tais como íons de sódio, íons de cálcio e/ou íons de ferro. Sem desejar estar preso por qualquer teoria, acredita-se que tais íons positivamente carregados se comportam quimicamente como porções de ácido de Lewis quando expostos a materiais de biomassa, iniciando e sustentando reações de cisão de cadeia para abertura de anel catiônico em um ambiente oxidativo.

Em determinadas modalidades, feixes de íons para irradiação de materiais de biomassa incluem íons negativamente carregados. Íons negativamente carregados podem incluir, por exemplo, íons de hidrogênio negativamente carregados (por exemplo, íons de hidreto) e íons negativamente carregado

de vários núcleos relativamente eletronegativos (por exemplo, íons de oxigênio, íons de nitrogênio, íons de carbono, íons de silício e íons de fósforo). Sem de-
sejar estar preso por qualquer teoria, acredita-se que tais íons negativamente
5 carregados se comportam como porções de base de Lewis quando expostos a
materiais de biomassa, causando reações de cisão de cadeia para abertura de
anel aniônico em um ambiente de redução.

Em algumas modalidades, feixes para irradiação de materiais de
biomassa podem incluir átomos neutros. Por exemplo, qualquer um ou mais de
átomos de hidrogênio, átomos de hélio, átomos de carbono, átomos de nitrogê-
10 nio, átomos de oxigênio, átomos de neon, átomos de silício, átomos de fósforo
e átomos de ferro podem ser incluídos em feixes que são usados para irradia-
ção de materiais de biomassa. Em geral, misturas de quaisquer dois ou mais
dos tipos de átomos acima (por exemplo, três ou mais, quatro ou mais ou ainda
mais) podem estar presentes nos feixes.

15 A discussão precedente se focalizou sobre feixes de íons que in-
cluem íons mononucleares e/ou partículas neutras (por exemplo, íons atômicos
e átomos neutros). Tipicamente, tais partículas são as mais fáceis - em termos
energéticos - de gerar e partículas parentais das quais essas espécies são ge-
radas podem estar disponíveis em suprimento abundante. Contudo, em algu-
20 mas modalidades, feixes para irradiação de materiais de biomassa podem in-
cluir um ou mais tipos de íons ou partículas neutras que são polinucleares, por
exemplo, incluindo dois ou mais tipos de núcleos. Por exemplo, feixes de íons
podem incluir íons positivos e/ou negativos e/ou partículas neutras formadas de
espécies tais como N_2 , O_2 , H_2 , CH_4 e outras espécies moleculares. Feixes de
25 íons podem também incluir íons e/ou partículas neutras formadas de espécies
mais pesadas que incluem ainda mais núcleos, tais como várias espécies ba-
seadas em hidrocarboneto e/ou várias espécies inorgânicas, incluindo compos-
tos de coordenação de vários metais.

Em determinadas modalidades, feixes de íons usados para irradiar
30 materiais de biomassa incluem íons simplesmente carregados, tais como um ou
mais de H^+ , H^- , He^+ , Ne^+ , Ar^+ , C^+ , C^- , O^+ , O^- , N^+ , N^- , Si^+ , Si^- , P^+ , P^- , Na^+ , Ca^+ e
 Fe^+ . Em algumas modalidades, feixes de íons podem incluir íons multiplamente

carregados, tais como um ou mais de C^{2+} , C^{3+} , C^{4+} , N^{3+} , N^{5+} , N^{3-} , O^{2+} , O^{2-} , O_2^{2-} , Si^{2+} , Si^{4+} , Si^{2-} e Si^{4-} . Em geral, os feixes de íons podem também incluir íons polinucleares mais complexos que trazem múltiplas cargas positivas ou negativas. Em determinadas modalidades, em virtude da estrutura do íon polinuclear, as

5 cargas positivas ou negativas podem ser eficazmente distribuídas sobre substancialmente toda a estrutura dos íons. Em algumas modalidades, as cargas positivas ou negativas podem estar um pouco localizadas sobre porções da estrutura dos íons.

Radiação eletromagnética

10 Em modalidades nas quais a irradiação é realizada com radiação eletromagnética, a radiação eletromagnética pode ter, por exemplo, energia por fótons (em volts de elétrons) de mais do que 10^2 eV, por exemplo, mais do que 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 ou ainda mais do que 10^7 eV. Em algumas modalidades, a radiação eletromagnética tem uma energia por fótons de entre 10^4 e 10^7 , por

15 exemplo, entre 10^5 e 10^6 eV. A radiação eletromagnética pode ter a frequência, por exemplo, maior do que 10^{16} hz, maior do que 10^{17} hz, 10^{18} , 10^{19} , 10^{20} ou ainda maior do que 10^{21} hz. Em algumas modalidades, a radiação eletromagnética tem uma frequência de entre 10^{18} e 10^{22} hz, por exemplo, entre 10^{19} a 10^{21} hz.

Doses

20 Em algumas modalidades, a irradiação (com qualquer fonte de radiação ou uma combinação de fontes) é realizada até que o material receba uma dose de pelo menos 0,25 Mrad, por exemplo, pelo menos 1,0 Mrad, pelo menos 2,5 Mrad, pelo menos 5,0 Mrad ou pelo menos 10,0 Mrad. Em algumas modalidades, a irradiação é realizada até que o material receba uma dose de

25 entre 1,0 Mrad e 6,0 Mrad, por exemplo, entre 1,5 Mrad e 4,0 Mrad. Em algumas modalidades, a irradiação é realizada até que o material receba uma dose de pelo menos 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 ou mesmo maior do que 200 Mrad.

Em algumas modalidades, a irradiação é realizada em uma taxa de

30 dose de entre 5,0 e 1500,0 quilorads/hora, por exemplo, entre 10,0 e 750,0 quilorads/hora ou entre 50,0 e 350,0 quilorads/horas. Em algumas modalidades, a irradiação é realizada em uma taxa de dose entre 5,0 e 150,0 quilorads/hora,

por exemplo, entre 10,0 e 125,0 quilorads/hora ou entre 15,0 e 75,0 quilorads/hora.

Em algumas modalidades, duas ou mais fontes de radiação são usadas, tais como duas ou mais radiações ionizantes. Por exemplo, amostras
5 podem ser tratadas, em qualquer ordem, com um feixe de elétrons, seguido por radiação gama e luz UV tendo comprimentos de onda de cerca de 100 nm a cerca de 280 nm. Em algumas modalidades, as amostras são tratadas com três fontes de radiação ionizante, tais como um feixe de elétrons, radiação gama e luz UV energética.

10 Ultrassom

Uma ou mais sequências de processamento por ultrassom podem ser usadas para processar o estoque de alimentação bruto de uma ampla variedade de diferentes fontes para extrair substâncias úteis do estoque de alimentação e a fim de proporcionar um material orgânico parcialmente degradado, o
15 qual funciona como entrada para outras etapas e/ou sequências de processamento. Ultrassom pode reduzir o peso molecular e/ou cristalinidade do estoque de alimentação.

Fazendo referência mais uma vez à figura 8, em um método, um primeiro material 2 que inclui celulose tendo um primeiro peso molecular numérico médio ($^T M_{N1}$) é disperso em um meio, tal como água e submetido a ultrassom e/ou de outro modo cavitado, a fim de proporcionar um segundo material 3 que inclui celulose tendo um segundo peso molecular numérico médio ($^T M_{N2}$) menor do que o primeiro peso molecular numérico médio. O segundo material (ou os primeiro e segundo materiais em determinadas modalidades) pode ser
20 combinado com um micro-organismo (por exemplo, uma bactéria ou um levedo) que pode utilizar o segundo e/ou primeiro material para produzir um combustível 5 que é ou inclui hidrogênio, um álcool, um ácido orgânico, um hidrocarboneto ou misturas de qualquer um desses.

Uma vez que o segundo material tem celulose tendo um peso molecular reduzido com relação ao primeiro material e, em alguns casos, uma cristalinidade reduzida também, o segundo material é, em geral, mais dispersível, intumescível e/ou solúvel em uma solução contendo o micro-organismo, por
30

exemplo, em uma concentração de mais de 10^6 micro-organismos/mL. Essas propriedades tornam o segundo material 3 mais suscetível a ataque químico, enzimático e/ou microbiano com relação ao primeiro material 2, o que pode aprimorar grandemente a taxa de produção e/ou nível de produção de um produto desejado, por exemplo, etanol. Ultrassom também podem esterilizar os materiais, mas não deverá ser usado enquanto se supõe que os micro-organismos estão vivos.

Em algumas modalidades, o segundo peso molecular numérico médio ($\overline{M}_{N2}$) é menor do que o primeiro peso molecular numérico médio ($\overline{M}_{N1}$) em mais de cerca de 10 por cento, por exemplo, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 por cento, 60 por cento ou mesmo mais de cerca de 75 por cento.

Em alguns casos, o segundo material tem celulose que tem uma cristalinidade ($\overline{C}_2$) que é menor do que a cristalinidade ($\overline{C}_1$) da celulose do primeiro material. Por exemplo, ($\overline{C}_2$) pode ser menor do que ($\overline{C}_1$) em mais de cerca de 10 por cento, por exemplo, 15, 20, 25, 30, 35, 40 ou mesmo mais de cerca de 50 por cento.

Em algumas modalidades, o índice de cristalinidade inicial (antes de ultrassom) é de cerca de 40 a cerca de 87,5 por cento, por exemplo, de cerca de 50 a cerca de 75 por cento ou de cerca de 60 a cerca de 70 por cento e um índice de cristalinidade após ultrassom é de cerca de 10 a cerca de 50 por cento, por exemplo, de cerca de 15 a cerca de 45 por cento ou de cerca de 20 a cerca de 40 por cento. Contudo, em determinadas modalidades, por exemplo, após ultrassom extensivo, é possível ter um índice de cristalinidade de menos de 5 por cento. Em algumas modalidades, o material, após ultrassom, é substancialmente amorfo.

Em algumas modalidades, o peso molecular numérico médio inicial (antes de ultrassom) é de cerca de 200.000 a cerca de 3.200.000, por exemplo, de cerca de 250.000 a cerca de 1.000.000 ou de cerca de 250.000 a cerca de 700.000 e o peso molecular numérico médio após ultrassom é de cerca de 50.000 a cerca de 200.000, por exemplo, de cerca de 60.000 a cerca de 150.000 ou de cerca de 70.000 a cerca de 125.000. Contudo, em algumas modalidades, por exemplo, após ultrassom extensivo, é possível ter um peso mo-

lecular numérico médio de menos de cerca de 10.000 ou mesmo menos de cerca de 5.000.

Em algumas modalidades, o segundo material pode ter um nível de oxidação (T_{O_2}) que é maior do que o nível de oxidação (T_{O_1}) do primeiro material. A maior nível de oxidação do material pode auxiliar em sua dispersibilidade, capacidade de intumescimento e/ou solubilidade, intensificando adicionalmente a suscetibilidade dos materiais a ataque químico, enzimático ou microbiano. Em algumas modalidades, para aumentar o nível da oxidação do segundo material com relação ao primeiro material, o ultrassom é realizado em um meio de oxidação, produzindo um segundo material que é mais oxidado do que o primeiro material. Por exemplo, o segundo material pode ter mais grupos hidroxila, grupos aldeído, grupos cetona, grupos éster ou grupos ácido carboxílico, o que pode aumentar sua hidrofilicidade.

Em algumas modalidades, o meio de ultrassom é um meio aquoso. Se desejado, o meio pode incluir um oxidante, tal como um peróxido (por exemplo, peróxido de hidrogênio), um agente dispersante e/ou um tampão. Exemplos de agentes dispersantes incluem agentes dispersantes iônicos, por exemplo, lauril sulfato de sódio e agentes dispersantes não iônicos, por exemplo, (poli)etileno glicol.

Em outras modalidades, o meio de ultrassom é não aquoso. Por exemplo, o ultrassom pode ser realizado em um hidrocarboneto, por exemplo, tolueno ou heptano, um éter, por exemplo, dietil éter ou tetra-hidrofurano ou mesmo em um gás liquefeito, tal como argônio, xenônio ou nitrogênio.

Pirólise

Uma ou mais sequências de processamento de pirólise podem ser usadas para processar o estoque de alimentação bruto de uma ampla variedade de diferentes fontes para extrair substâncias úteis do estoque de alimentação e proporcionar um material orgânico parcialmente degradado (funcionalizado) o qual como entrada para outras etapas e/ou sequências de processamento. Pirólise poderia ser realizada antes, durante (em uma zona seca) ou após o processo de extrusão de rosca.

Fazendo referência mais uma vez ao esquema geral na figura 8,

um primeiro material 2 que inclui celulose tendo um primeiro peso molecular numérico médio ($T_{M_{N1}}$), sofre pirólise, por exemplo, mediante aquecimento do primeiro material em um torno de tubo, a fim de proporcionar um segundo material 3 que inclui celulose tendo um segundo peso molecular numérico médio ($T_{M_{N2}}$) menor do que o primeiro peso molecular numérico médio. O segundo material (ou os primeiro e segundo materiais em determinadas modalidades) é/são combinado(s) com um micro-organismo (por exemplo, uma bactéria ou um levedo) que pode utilizar o segundo e/ou primeiro material para produzir um combustível 5 que é ou inclui hidrogênio, um álcool (por exemplo, etanol ou butanol, tal como n-, sec- ou t-butanol), um ácido orgânico, um hidrocarboneto ou misturas de qualquer um desses.

Uma vez que o segundo material tem celulose tendo um peso molecular reduzido com relação ao primeiro material e, em alguns casos, uma cristalinidade reduzida também, o segundo material é, em geral, mais dispersível, intumescível e/ou solúvel em uma solução contendo o micro-organismo, por exemplo, em uma concentração de mais de 10^6 micro-organismos/mL. Essas propriedades tornam o segundo material 3 mais suscetível a ataque químico, enzimático e/ou microbiano com relação ao primeiro material 2, o que pode aprimorar grandemente a taxa de produção e/ou nível de produção de um produto desejado, por exemplo, etanol. Pirólise também pode esterilizar os primeiro e segundo materiais.

Em algumas modalidades, o segundo peso molecular numérico médio ($T_{M_{N2}}$) é menor do que o primeiro peso molecular numérico médio ($T_{M_{N1}}$) em mais de cerca de 10 por cento, por exemplo, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 por cento, 60 por cento ou mesmo mais de cerca de 75 por cento.

Em alguns casos, o segundo material tem celulose que tem uma cristalinidade (T_{C2}) que é menor do que a cristalinidade (T_{C1}) da celulose do primeiro material. Por exemplo, (T_{C2}) pode ser menor do que (T_{C1}) em mais de cerca de 10 por cento, por exemplo, 15, 20, 25, 30, 35, 40 ou mesmo mais de cerca de 50 por cento.

Em algumas modalidades, a cristalinidade inicial (antes de pirólise) é de cerca de 40 a cerca de 87,5 por cento, por exemplo, de cerca de 50 a cerca

de 75 por cento ou de cerca de 60 a cerca de 70 por cento e o índice de cristalinidade, após pirólise, é de cerca de 10 a cerca de 50 por cento, por exemplo, de cerca de 15 a cerca de 45 por cento ou de cerca de 20 a cerca de 40 por cento. Contudo, em determinadas modalidades, por exemplo, após pirólise extensiva, é possível ter um índice de cristalinidade de menos de 5 por cento. Em algumas modalidades, o material, após pirólise, é substancialmente amorfo.

Em algumas modalidades, o peso molecular numérico médio inicial (antes de pirólise) é de cerca de 200.000 a cerca de 3.200.000, por exemplo, de cerca de 250.000 a cerca de 1.000.000 ou de cerca de 250.000 a cerca de 700.000 e o peso molecular numérico médio, após pirólise, é de cerca de 50.000 a cerca de 200.000, por exemplo, de cerca de 60.000 a cerca de 150.000 ou de cerca de 70.000 a cerca de 125.000. Contudo, em algumas modalidades, por exemplo, após pirólise extensiva, é possível ter um peso molecular numérico médio de menos de cerca de 10.000 ou mesmo menos de cerca de 5.000.

Em algumas modalidades, o segundo material pode ter um nível de oxidação ($T\text{O}_2$) que é maior do que o nível de oxidação ($T\text{O}_1$) do primeiro material. Um maior nível de oxidação do material pode auxiliar em sua dispersibilidade, capacidade de intumescimento e/ou solução, intensificando adicionalmente a suscetibilidade dos materiais a ataque químico, enzimático ou microbiano. Em algumas modalidades, para aumentar o nível de oxidação do segundo material com relação ao primeiro material, a pirólise é realizada em um ambiente de oxidação, produzindo um segundo material que é mais oxidado do que o primeiro material. Por exemplo, o segundo material pode ter mais grupos hidroxila, grupos aldeído, grupos cetona, grupos éster ou grupos ácido carboxílico, os quais podem aumentar sua hidrofiliabilidade.

Em algumas modalidades, a pirólise dos materiais é contínua. Em outras modalidades, o material sofre pirólise durante um tempo predeterminado e, então, é deixado esfriar durante um segundo tempo predeterminado antes de pirólise mais uma vez.

Oxidação

Uma ou mais sequências de processamento oxidativo podem ser

usadas para processar o estoque de alimentação bruto de uma ampla variedade de diferentes fontes para extrair substâncias úteis do estoque de alimentação e a fim de proporcionar um material orgânico parcialmente degradado o qual funciona como entrada para outras etapas e/ou sequências de processamento.

- 5 Oxidação pode ser realizada antes, durante ou após extrusão de rosca. Por exemplo, durante extrusão, oxidação pode ocorrer através de injeção de um oxidante, por exemplo, persulfato de amônio ou hipoclorito de sódio na biomassa, enquanto a biomassa está na extrusora.

- 10 Fazendo referência mais uma vez à figura 8, um primeiro material 2 que inclui celulose tendo um primeiro peso molecular numérico médio ($\overline{M}_{N1}$) e tendo um primeiro teor de oxigênio ($\overline{O}_1$) é oxidado, por exemplo, através de aquecimento do primeiro material em um forno de tubo na corrente de ar ou ar enriquecido em oxigênio, a fim de proporcionar um segundo material 3 que inclui celulose tendo um segundo peso molecular numérico médio ($\overline{M}_{N2}$) e tendo
 - 15 um segundo teor de oxigênio ($\overline{O}_2$) maior do que o primeiro teor de oxigênio ($\overline{O}_1$).

- 20 Tais materiais também podem ser combinados com um sólido e/ou um líquido. Por exemplo, o líquido pode estar na forma de uma solução e o sólido pode estar na forma de partícula. O líquido e/ou sólido pode incluir um micro-organismo, por exemplo, uma bactéria e/ou uma enzima. Por exemplo, a bactéria e/ou enzima pode funcionar sobre o material celulósico ou lignocelulósico para produzir um combustível, tal como etanol ou um coproduto, tal como uma proteína. Combustíveis e coprodutos são descritos em FIBROUS MATERIALS AND COMPOSITES, USSN 11/453.951, depositado em 15 de Junho de
 - 25 2006. Os conteúdos todos de cada um dos pedidos precedentes são incorporados aqui por referência.

- 30 Em algumas modalidades nas quais os materiais são usados para produzir um combustível ou coproduto, o peso molecular numérico médio inicial (antes de oxidação) é de cerca de 200.000 a cerca de 3.200.000, por exemplo, de cerca de 250.000 a cerca de 1.000.000 ou de cerca de 250.000 a cerca de 700.000 e o peso molecular numérico médio, após oxidação, é de cerca de 50.000 a cerca de 200.000, por exemplo, de cerca de 60.000 a cerca de

150.000 ou de cerca de 70.000 a cerca de 125.000. Contudo, em algumas modalidades, por exemplo, após oxidação extensiva, é possível ter um peso molecular numérico médio de menos de cerca de 10.000 ou mesmo menos de cerca de 5.000.

5 Em algumas modalidades, o segundo teor de oxigênio é pelo menos cerca de cinco por cento maior do que o primeiro teor de oxigênio, por exemplo, 7,5 por cento maior, 10,0 por cento maior, 12,5 por cento maior, 15,0 por cento maior ou 17,5 por cento maior. Em algumas modalidades preferidas, o
10 de oxigênio do primeiro material. O teor de oxigênio é medido através de análise elemental através de pirólise da amostra em um forno operando 1300 °C ou maior. Um equipamento de análise elemental adequado é o analisador LECO CHNS-932 com um forno de pirólise de alta temperatura VTF-900.

 Em algumas modalidades, oxidação do primeiro material 200 não
15 resulta em uma alteração substancial na cristalinidade da celulose. Contudo, em alguns casos, por exemplo, após oxidação extrema, o segundo material tem celulose que tem uma cristalinidade (T_{C2}) que é menor do que a cristalinidade (T_{C1}) da celulose do primeiro material. Por exemplo, (T_{C2}) pode ser menor do que (T_{C1}) em mais de cerca de 5 por cento, por exemplo, 10, 15, 20 ou ainda 25
20 por cento. Isso pode ser desejável quando otimização das propriedades de fadiga à flexão do compósito é um objetivo. Por exemplo, redução da cristalinidade pode aprimorar o alongamento à ruptura ou pode intensificar a resistência ao impacto de um compósito. Isso também pode ser desejável para intensificar solubilidade dos materiais em um líquido, tal como um líquido que inclui uma
25 bactéria e/ou uma enzima.

 Em geral, oxidação do primeiro material 200 ocorre em um ambiente de oxidação. Por exemplo, a oxidação pode ser realizada ou auxiliada por pirólise em um ambiente de oxidação, tal como em ar ou argônio enriquecido em ar. Para auxiliar na oxidação, vários agentes químicos, tais como oxidantes,
30 ácidos ou bases, podem ser adicionados ao material antes de ou durante oxidação. Por exemplo, um peróxido (por exemplo, peróxido de benzoíla), pode ser adicionado antes de oxidação.

Outros Processos

Explosão de vapor pode ser usada isoladamente sem qualquer um ou mais dos processos descritos aqui ou em combinação com qualquer um dos processos descritos aqui. Em alguns casos, vapor sob pressão pode ser introduzido na extrusora de rosca durante uma etapa de extrusão de rosca.

A figura 23 mostra a visão geral de todo o processo de conversão de uma fonte de fibra 400 em um produto 450, tal como etanol, através de um processo que inclui cisalhamento e explosão de vapor para produzir um material fibroso 401 o qual é, então, hidrolisado e convertido, por exemplo, fermentado, para produzir o produto. A fonte de fibra pode ser transformada em material fibroso 401 através de uma série de possíveis métodos, incluindo pelo menos um processo de cisalhamento e pelo menos um processo de explosão de vapor.

Por exemplo, uma opção inclui cisalhamento da fonte de fibra, seguido por etapa(s) opcional(is) de peneiramento e etapa(s) opcional(is) de cisalhamento para produzir uma fonte de fibra cisalhada 402 a qual pode, então, ser explodida a vapor para produzir o material fibroso 401. O processo de explosão de vapor é opcionalmente seguido por um processo de recuperação de fibra para remover líquidos ou o "licor" 404 resultante do processo de explosão de vapor. O material resultante de explosão de vapor da fonte de fibra cisalhada pode ser ainda cisalhado através de etapa(s) opcional(is) de cisalhamento e/ou etapas(s) opcional(is) de peneiramento adicional(is).

Em outro método, o material fibroso 401 é primeiro explodido a vapor para produzir uma fonte de fibra explodida a vapor 410. A fonte de fibra explodida a vapor resultante é, então, submetida a um processo opcional de recuperação de fibra para remover líquidos ou o licor. A fonte de fibra explodida a vapor resultante pode, então, ser cisalhada para produzir o material fibroso. A fonte de fibra explodida a vapor também pode ser submetida a uma ou mais etapas opcionais de peneiramentos e/ou uma ou mais etapas opcionais de cisalhamento. O processo de cisalhamento e explosão de vapor da fonte de fibra para produzir o material fibroso cisalhado e explodido a vapor será ainda discutido abaixo.

A fonte de fibra pode ser cortada em pedaços ou tiras de material em confete antes de cisalhamento ou explosão de vapor. Os processos de cisalhamento podem ocorrer em um estado seco (por exemplo, tendo menos de 0,25 por cento em peso de água absorvida), um estado hidratado ou mesmo enquanto o material está parcial ou totalmente submerso em um líquido, tal como água ou isopropanol. O processo também pode incluir, de modo ótimo, etapas de secagem do produto após explosão de vapor ou cisalhamento para permitir etapas adicionais de secagem ou explosão de vapor. As etapas de cisalhamento, peneiramento e explosão de vapor podem ocorrer com ou sem a presença de várias soluções químicas.

Em um processo de explosão de vapor, a fonte de fibra ou a fonte de fibra cisalhada é contatada com vapor sob alta pressão e o vapor se difunde para as estruturas da fonte de fibra (por exemplo, as estruturas lignocelulósicas). O vapor, então, condensa sob alta pressão, desse modo, "umedecendo" a fonte de fibra. A umidade na fonte de fibra pode hidrolisar quaisquer grupos acetila na fonte de fibra (por exemplo, os grupos acetila nas frações de hemicelulose), que formam ácidos orgânicos, tais como ácidos acético e urônico. Os ácidos, por sua vez, podem catalisar a despolimerização de hemicelulose, liberando xilana e quantidades limitadas de glucana. A fonte de fibra "úmida" (ou fonte de fibra cisalhada, etc.) é, então, "explodida" quando a pressão é liberada. A umidade condensada evapora instantaneamente em virtude da súbita diminuição na pressão e a expansão do vapor de água exerce uma força de cisalhamento sobre a fonte de fibra (ou fonte de fibra cisalhada, etc.) uma força de cisalhamento suficiente causará ruptura mecânica das estruturas internas (por exemplo, as estruturas lignocelulósicas) da fonte de fibra.

O material fibroso cisalhado e explodido a vapor é, então, convertido em um produto útil, tal como etanol. Em algumas modalidades, o material fibroso é convertido em um combustível. Um método de conversão do material fibroso em um combustível é através de hidrólise para produzir açúcares fermentáveis, os quais são, então, fermentados para produzir o produto. Outros métodos de conversão conhecidos e desconhecidos de materiais fibrosos em combustíveis podem também ser usados.

Em algumas modalidades, antes de combinação com o micro-organismo, o material fibroso cisalhado e explodido a vapor 401 é esterilizado para matar quaisquer micro-organismos contaminantes que possam estar sobre o material fibroso. Por exemplo, o material fibroso pode ser esterilizado através

5 de exposição do material fibroso à radiação, tal como radiação infravermelha, radiação ultravioleta ou uma radiação ionizante, tal como radiação gama. Os micro-organismos também podem mortos usando agentes de esterilização química, tais como alvejantes (por exemplo, hipoclorito de sódio), clorexidina ou óxido de etileno.

10 Um método para hidrolisar o material fibroso cisalhado e explodido a vapor é através do uso de celulasas. Celulasas são um grupo de enzimas que atuam sinergisticamente para hidrolisar a celulose. O complexo enzimático Accellerase 3 comercialmente disponível, a qual contém um complexo de enzimas que reduz biomassa lignocelulósica em açúcares fermentáveis, também pode

15 ser usado.

De acordo com o entendimento atual, os componentes da celulase incluem endoglucanases, exoglucanases (celobio-hidrolases) e β -glucosidases (celobiases). O sinergismo entre os componentes da celulase existe quando a hidrólise de uma combinação de dois ou mais componentes excede a soma das

20 atividades expressas pelos componentes individuais. O mecanismo geralmente aceito de um sistema de celulase (particularmente de *T. longibrachiatum*) sobre a celulose cristalina é: a endoglucanase hidrolisa as ligações β -1,4-glicosídicas internas das regiões amorfas, desse modo, aumentando o número de extremidades de não redução expostas. Exoglucanases, então, clivam as unidades de

25 celobiose das extremidades de não redução as quais, por sua vez, são hidrolisadas em unidades de glicose individuais pelas β -glucosidases. Existem diversas configurações de endo- e exo-glucanases com diferentes estéreo-especificidades. Em geral, a ação sinérgica dos componentes em várias configurações é requerida para hidrólise ótima de celulose. Celulasas, contudo, são

30 mais inclinadas a hidrolisar as regiões amorfas da celulose. Há uma relação linear entre a cristalinidade e as taxas de hidrólise, pelo que maiores índices de cristalinidade correspondem à menores taxas de hidrólise enzimática. Regiões

amorphas da celulose hidrolisam em duas vezes a taxa das regiões cristalinas. A hidrólise do material fibroso cisalhado e explodido a vapor pode ser realizado através de qualquer processo de hidrólise de biomassa.

Explosão de vapor de biomassa, algumas vezes, causa a formação de subprodutos, por exemplo, toxinas, que são inibitórias para as atividades enzimáticas e microbianas. O processo de conversão do material fibroso cisalhado e explodido a vapor em um combustível pode, portanto, opcionalmente incluir uma etapa de uso excessivo de cal antes de fermentação para precipitar um pouco das toxinas. Por exemplo, o pH do material fibroso cisalhado e explodido a vapor pode ser elevado para exceder o pH de 10 mediante a adição de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), seguido por uma etapa de diminuição do pH para cerca de 5 através da adição de H_2SO_4 . O material fibroso com excesso de cal pode, então, ser usado como está sem a remoção de precipitados. Conforme mostrado na figura 23, a etapa opcional de uso excessivo de cal ocorre exatamente antes da etapa de hidrólise do material fibroso cisalhado e explodido a vapor, mas também considera-se desempenhar a etapa de uso excessivo de cal após a etapa de hidrólise e antes da etapa de fermentação.

Processos Primários

Fermentação

Em geral, diversos micro-organismos podem produzir uma série de produtos úteis, tal como um combustível, operando, por exemplo, sobre a fermentação de materiais de biomassa pré-tratados. Por exemplo, alcoóis, ácidos orgânicos, hidrocarbonetos, hidrogênio, proteínas ou misturas de qualquer um desses materiais podem ser produzidas através de fermentação ou outros processos.

O micro-organismo pode ser um micro-organismo natural ou um micro-organismo manipulado. Por exemplo, o micro-organismo pode ser uma bactéria, por exemplo, uma bactéria celulolítica, um fungo, por exemplo, um levedo, uma planta ou um protista, por exemplo, uma alga, um protozoário ou um protista similar a fungo, por exemplo, um mofo de lama. Quando os organismos são compatíveis, misturas de organismos podem ser utilizadas.

Para auxiliar na decomposição de materiais que incluem a celulose,

uma ou mais enzimas, por exemplo, uma enzima celulolítica, pode ser utilizada. Em algumas modalidades, os materiais que incluem a celulose são primeiro tratados com a enzima, por exemplo, mediante combinação do material e da enzima em uma solução aquosa. Esse material pode, então, ser combinado com o micro-organismo. Em outras modalidades, os materiais que incluem a celulose, a uma ou mais enzimas e o micro-organismo são combinados concorrentemente, por exemplo, mediante combinação em uma solução aquosa.

Também, para auxiliar na decomposição dos materiais que incluem a celulose, os materiais tratados, pós-irradiação, com calor, um produto químico (por exemplo, ácido mineral, base ou um oxidante forte, tal como hipoclorito de sódio) e/ou uma enzima.

Durante a fermentação, açúcares liberados da etapa de hidrólise celulolítica ou de sacarificação, são fermentados, por exemplo, em etanol, por um micro-organismo de fermentação, tal como levedo. Micro-organismos de fermentação adequados têm a capacidade de converter carboidratos, tais como glicose, xilose, arabinose, manose, galactose, oligossacarídeos ou polissacarídeos, em produtos da fermentação. Micro-organismos de fermentação incluem cepas do gênero *Sacchromyces spp.* por exemplo, *Sacchromyces cerevisiae* (levedo de padaria), *Saccharomyces distaticus*, *Saccharomyces uvarum*; do gênero *Kluyveromyces*, por exemplo, espécies *Kluyveromyces marxianus* e *Kluyveromyces fragilis*; do gênero *Candida*, por exemplo, *Candida pseudotropicalis* e *Candida brassicae*, o gênero *Clavispora*, por exemplo, espécies *Clavispora lusitaniae* e *Clavispora opuntiae*; do gênero *Pachysolen*, por exemplo, espécies *Pachysolen tannophilus*; do gênero *Bretannomyces*, por exemplo, espécies *Bretannomyces clausenii*; (Philippidis G.P., 1996, Cellulose Bioconversion Technology, em Handbook on Bioetanol: Production and Utilization, Wyman, C.E., ed., Taylor & Francis, Washington, DC, 179-212). Em uma modalidade particular, o micro-organismo pode ser *Pichia stipitis* (NRRL-7124).

Levedos comercialmente disponíveis incluem, por exemplo, Red Star®/Lesaffre Ethanol Red (disponível da Red Star/Lesaffre, EUA), FALI® (disponível da Fleischmann's Yeast, uma divisão da Burns Philip Food Inc., EUA); SUPERSTART® (disponível da Alltech), GERT STRAND® (disponível da Gert

Strand AB, Suécia); e FERMOL[®] (disponível da DSM Specialties).

Bactérias que podem fermentar biomassa em etanol e outros produtos incluem, por exemplo, *Zymomonas mobilis* e *Clostridium thermocellum* (Philippidis, 1996, *supra*). Leschine *et al.* (International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology 2002, 52, 1155-1160) isolaram uma bactéria anaeróbica, mesofílica, celulolítica de solo da floresta, *Clostridium phytofermentans* sp. nov., a qual converte celulose em etanol.

Fermentação de biomassa em etanol e outros produtos podem ser realizados usando determinados tipos de micro-organismos termofílicos ou geneticamente manipulados, tais como espécies *Thermoanaerobacter*, incluindo *T. mathranii* e espécies de levedo, tais como espécies *Pichia*. Um exemplo de uma cepa de *T. mathranii* é A3M4 descrita em Sonne-Hansen *et al.* (Applied Microbiology and Biotechnology 1993, 38, 537-541) ou Ahring *et al.* (Arch. Microbiol. 1997, 168, 114-119).

Levedo e bactérias *Zymomonas* podem ser usados para fermentação ou conversão. O pH ótimo para levedo é um pH de cerca de 4 a 5, enquanto que o pH ótimo para *Zymomonas* é um pH de cerca de 5 a 6. Tempos típicos de fermentação são cerca de 24 a 96 horas, com temperaturas na faixa de 26°C a 40°C, contudo micro-organismos termofílicos preferem maiores temperaturas.

Enzimas as quais decompõem a biomassa, tal como celulose, para diminuir os materiais contendo carboidrato de baixo peso molecular, tal como glicose, durante sacarificação, são referidas como enzimas celulolíticas ou celulase. Essas enzimas podem ser um complexo de enzimas que atuam sinergisticamente para degradar a celulose cristalina. Exemplos de enzimas celulolíticas incluem: endoglucanases, celobio-hidrolases e celobiasas (β -glucosidases). Um substrato celulósico é inicialmente hidrolisado por endoglucanases em locais aleatórios que produzem intermediários oligoméricos. Esses intermediários são, então, substratos para glucanases de exodivisão, tal como celobio-hidrolase, para produzir celobiose a partir das extremidades do polímero de celulose. A celobiose é um dímero de glicose β -1,4-ligado solúvel em água. Finalmente, a celobiase cliva celobiose para proporcionar glicose.

Uma celulase é capaz de degradar biomassa e pode ser de origem fúngica ou bacteriana. Enzimas adequadas incluem celulases dos gêneros *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusarium*, *Thielavia*, *Acremonium*, *Chrysosporium* e *Trichoderma* e incluem espécies *Humicola*, *Coprinus*, *Thielavia*, *Fusarium*, *Myceliophthora*, *Acremonium*, *Cephalosporium*, *Scytalidium*, *Penicillium* ou *Aspergillus* (veja, por exemplo, EP 458162), especialmente aquelas produzidas por uma cepa selecionada das espécies *Humicola insolens* (reclassificada como *Scytalidium thermophilum*; veja, por exemplo, Patente U.S. No. 4.435.307), *Coprinus cinereus*, *Fusarium oxysporum*, *Myceliophthora thermophila*, *Meripilus giganteus*, *Thielavia terrestris*, *Acremonium* sp., *Acremonium persicinum*, *Acremonium acremonium*, *Acremonium brachypenium*, *Acremonium dichromosporum*, *Acremonium obclavatum*, *Acremonium pinkertoniae*, *Acremonium roseogriseum*, *Acremonium incoloratum* e *Acremonium furatum*; de preferência das espécies *Humicola insolens* DSM 1800, *Fusarium oxysporum* DSM 2672, *Myceliophthora thermophila* CBS 117.65, *Cephalosporium* sp. RYM-202, *Acremonium* sp. CBS 478.94, *Acremonium* sp. CBS 265.95, *Acremonium persicinum* CBS 169.65, *Acremonium acremonium* AHU 9519, *Cephalosporium* sp. CBS 535.71, *Acremonium brachypenium* CBS 866.73, *Acremonium dichromosporum* CBS 683.73, *Acremonium obclavatum* CBS 311,74, *Acremonium pinkertoniae* CBS 157.70, *Acremonium roseogriseum* CBS 134.56, *Acremonium incoloratum* CBS 146.62 e *Acremonium furatum* CBS 299.70H. Enzimas celulolíticas também podem ser obtidas de *Chrysosporium*, de preferência uma cepa de *Chrysosporium lucknowense*. Adicionalmente, *Trichoderma* (particularmente *Trichoderma viride*, *Trichoderma reesei* e *Trichoderma koningii*), *Bacillus* alcalofílicos (veja, por exemplo, Patente U.S. No. 3.844.890 e EP 458162) e *Streptomyces* (veja, por exemplo, EP 458162) podem ser usadas.

Bactérias celulolíticas anaeróbicas também foram isoladas do solo, por exemplo, uma nova espécie celulolítica de *Clostridium*, *Clostridium phytofermentans* sp. nov. (veja Leschine *et al.*, *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* (2002), 52, 1155-1160).

Enzimas celulolíticas usando a tecnologia recombinante também podem ser usadas (veja, por exemplo, documentos WO 2007/071818 e WO

2006/110891).

As enzimas celulolíticas podem ser produzidas através de fermentação das cepas microbianas mencionadas acima sobre um meio nutriente contendo fontes de carbono e nitrogênio adequadas e sais inorgânicos, usando
 5 procedimentos conhecidos no campo (veja, por exemplo, Bennett, J.W. e LaSurre, L. (eds.), More Gene Manipulations in Fungi, Academic Press, CA 1991). Meios adequados estão disponíveis de fornecedores comerciais ou podem ser preparados de acordo com composições publicadas (por exemplo, em catálogos da American Tipo Culture Collection). Faixas de temperatura e outras con-
 10 dições adequadas para crescimento e produção de celulase são conhecidos no campo (veja, por exemplo, Bailey, J.E. e Ollis, D.F., Biochemical Engineering Fundamentals, McGraw-Hill Book Company, NY, 1986).

Tratamento de celulose com celulase é usualmente realizado em temperaturas entre 30°C e 65°C. Celulases são ativas sobre uma faixa de pH
 15 de cerca de 3 a 7. Uma etapa de sacarificação pode durar até 120 horas. A dosagem de enzima celulase obtém um nível suficientemente alto de conversão de celulose. Por exemplo, uma dosagem de celulase apropriada está, tipicamente, entre 5,0 e 50 Unidade de Papel Filtro (FPU ou IU) por grama de celulose. A FPU é uma medida padrão e é definida e medida de acordo com Ghose
 20 (1987, Pure and Appl. Chem. 59: 257-268).

Gasificação

Além de usar pirólise para pré-tratamento de estoque de alimentação, pirólise também pode ser usada para processar o estoque de alimentação pré-tratado para extrair materiais úteis. Em particular, uma forma de pirólise
 25 conhecida como gasificação pode ser empregada para gerar gases combustíveis junto com vários outros produtos gasosos, líquidos e sólidos. Para realizar a gasificação, o estoque de alimentação pré-tratado é introduzido em uma câmara de pirólise e aquecido para uma alta temperatura, tipicamente 700 °C ou mais. A temperatura usada depende de uma série de fatores, incluindo a natu-
 30 reza do estoque de alimentação e os produtos desejados.

As quantidades de oxigênio (por exemplo, como gás oxigênio puro e/ou como ar) e vapor (por exemplo, vapor superaquecido) são também adicio-

nadas à câmara de pirólise para facilitar a gasificação. Esses compostos reagem com o material do estoque de alimentação contendo carbono em uma reação com múltiplas etapas para gerar uma mistura gasosa denominada gás de síntese (ou "syngas"). Essencialmente, durante a gasificação, uma quantidade limitada de oxigênio é introduzida na câmara de pirólise para permitir que um pouco do material de estoque de alimentação entre em combustão para formar monóxido de carbono e gerar calor de processo. O calor de processo pode, então, ser usado para promover uma segunda reação que converte o material de estoque de alimentação adicional em hidrogênio e monóxido de carbono.

Em uma primeira etapa de reação global, aquecimento do material de estoque de alimentação produz uma carbonização que pode incluir uma ampla variedade de diferentes espécies baseadas em hidrocarboneto. Determinados materiais voláteis podem ser produzidos (por exemplo, determinados materiais gasosos de hidrocarboneto), resultando em uma redução do peso global do material do estoque de alimentação. Então, em uma segunda etapa da reação, um pouco do material volátil que é produzido na primeira etapa reage com o oxigênio em uma reação de combustão para produzir monóxido de carbono e dióxido de carbono. A reação de combustão libera calor, o que promove a terceira etapa da reação. Na terceira etapa, dióxido de carbono e vapor (por exemplo, água) reagem com a carbonização gerada na primeira etapa para formar monóxido de carbono e gás hidrogênio. Monóxido de carbono também pode reagir com vapor, em uma reação de desvio de água/gás, para formar dióxido de carbono e mais gás hidrogênio.

Gasificação pode ser usada como um processo primário para gerar produtos diretamente a partir do estoque de alimentação pré-tratado para subsequente transporte e/ou venda, por exemplo. Alternativamente ou além disso, gasificação pode ser usada como um processo auxiliar para a geração de combustível para um sistema de processamento global. O syngas rico em hidrogênio que é gerado via o processo de gasificação pode ser queimado, por exemplo, para gerar eletricidade e/ou calor de processo que pode ser dirigido para uso em outros locais no sistema de processamento. Como um resultado, o sistema de processamento global pode ser pelo menos parcialmente autossufici-

ente. Uma série de outros produtos, incluindo óleos de pirólise e substâncias gasosas baseadas em hidrocarboneto, também podem ser obtidos durante e/ou após gasificação; esses podem ser separados e armazenados ou transportados, conforme desejado.

5 Uma variedade de diferentes câmaras de pirólise são adequadas para gasificação do estoque de alimentação pré-tratado, incluindo as câmaras de pirólise descritas aqui. Em particular, sistemas de reator de leito fluidizado, nos quais o estoque de alimentação pré-tratado é fluidizado em vapor e oxigênio/ar, proporcionam uma recuperação relativamente alta e direta de produtos.

10 A carbonização sólida que permanece após gasificação em um sistema de leito fluidizado (ou em outras câmaras de pirólise) pode ser queimada para gerar calor adicional para o processo a fim de promover subsequentes reações de gasificação.

Pós-processamento

15 Destilação

 Após fermentação, os fluidos resultantes podem ser destilados usando, por exemplo, uma "coluna de levedura" para separar o etanol e outros alcoóis da maioria da água e sólidos residuais. O vapor que sai da coluna de levedura pode ser 35% em peso de etanol e ser alimentado a uma coluna de

20 retificação. Uma mistura de etanol (92,5%) e água quase azeotrópica da coluna de retificação pode ser purificada ao etanol (99,5%) puro usando peneiras moleculares de fase vapor. As partes inferiores da coluna de levedura podem ser enviada ao primeiro estágio de um evaporador de três estágios. O condensador de refluxo da coluna de retificação pode fornecer calor para esse primeiro está-

25 gio. Após o primeiro estágio, sólidos podem ser separados usando uma centrífuga e secos em um secador giratório. Uma porção (25%) do efluente da centrífuga pode ser reciclada para fermentação e o resto enviado para os segundo e terceiros estágios do evaporador. A maioria do condensado do evaporador po-

30 de ser retornada para o processo como um condensado razoavelmente limpo, com uma pequena porção da água tratada desviada para impedir o desenvolvimento de compostos de baixo ponto de ebulição.

Tratamento de água residual

Tratamento de águas residuais é usado para minimizar os requisitos de composição da água da fábrica mediante tratamento da água de processo para reutilização dentro da fábrica. Tratamento de águas residuais também
5 pode produzir combustível (por exemplo, sedimento e biogás) que pode ser usado para aprimorar a eficiência global do processo de produção de etanol. Por exemplo, conforme descrito em maiores detalhes abaixo, sedimento e biogás podem ser usados para criar vapor e eletricidade que podem ser usados em vários processos na fábrica.

10 Água residual é inicialmente bombeada através de uma peneira (por exemplo, uma peneira de barra) para remover as partículas grandes, as quais são coletadas em um depósito alimentador. Em algumas modalidades, as partículas grandes são enviadas para um aterro. Adicional ou alternativamente, as partículas grandes são queimadas para criar vapor e/ou eletricidade, con-
15 forme descrito em maiores detalhes abaixo. Em geral, o espaçamento sobre a peneira de barra está entre 0,63 a 2,54 cm (1/4 polegada a 1 polegada) de espaçamento (por exemplo, 1,27 cm (1/2 polegada) de espaçamento).

A água residual, então, flui para um tanque de equalização, onde a concentração de orgânicos da água residual é equilibrada durante um tempo de
20 retenção. Em geral, o tempo de retenção está entre 8 horas e 36 horas (por exemplo, 24 horas). Um misturador é disposto dentro do tanque para agitar os conteúdos do tanque. Em algumas modalidades, uma pluralidade de misturadores dispostos por todo o tanque são usados para agitar os conteúdos do tanque. Em determinadas modalidades, o misturador mistura substancialmente os
25 conteúdos do tanque de equilíbrio, de modo que as condições (por exemplo, concentração e temperatura da água residual) por todo o tanque sejam uniformes.

Uma primeira bomba move a água do tanque de equalização através de um permutador de calor de líquido-para-líquido. O permutador de calor é
30 controlado (por exemplo, mediante controle da taxa de fluxo de fluido através do permutador de calor) de modo que a água residual que sai do permutador de calor esteja em uma temperatura desejada para tratamento anaeróbico. Por

exemplo, a temperatura desejada para tratamento anaeróbico pode estar entre 40°C a 60°C.

Após sair do permutador de calor, a água residual entra um ou mais reatores anaeróbicos. Em algumas modalidades, a concentração de sedimento em cada reator anaeróbico é a mesma que a concentração global de sedimento na água residual. Em outras modalidades, o reator anaeróbico tem uma maior concentração de sedimento do que a concentração global de sedimento na água residual.

Uma solução de nutriente contendo nitrogênio e fósforo é medida em cada reator anaeróbico contendo água residual. A solução de nutriente reage com o sedimento no reator anaeróbico para produzir biogás, o qual pode conter 50% de metano e tem um valor de aquecimento de aproximadamente 12.000 unidades térmicas Britânicas (British Thermal Units) ou Btu por libra. O biogás sai de cada reator anaeróbico através de uma ventilação e flui para um Manifold, onde uma pluralidade de correntes de biogás são combinadas em uma única corrente. Um compressor move a corrente de biogás para uma caldeira ou um motor de combustão, conforme descrito em maiores detalhes abaixo. Em algumas modalidades, o compressor também move a única corrente de biogás através de um catalisador de dessulfurização. Adicional ou alternativamente, o compressor pode mover a única corrente de biogás através de um sifão de sedimento.

Uma segunda bomba move o efluente anaeróbico dos reatores anaeróbicos para um ou mais reatores aeróbicos (por exemplo, reatores de sedimento ativados). Um aerador é disposto dentro de cada reator aeróbico para misturar o efluente anaeróbico, sedimento, oxigênio (por exemplo, oxigênio contido no ar). Dentro de cada reator aeróbico, oxidação de material celular no efluente anaeróbico produz dióxido de carbono, água e amônia.

O efluente aeróbico se move (por exemplo, via gravidade) para um separador, onde o sedimento é separado da água tratada. Um pouco do sedimento é retornado para o um ou mais reatores aeróbicos para criar uma concentração elevada de sedimento nos reatores aeróbicos, desse modo, facilitando a decomposição aeróbica de material celular na água residual. Um transpor-

tador remove o sedimento em excesso do separador. Conforme descrito em maiores detalhes abaixo, o sedimento em excesso é usado como combustível para criar vapor e/ou eletricidade.

5 A água tratada é bombeada do separador para um tanque de assentamento. Sólidos dispersos por toda a água tratada assentam para o fundo do tanque de assentamento e são subsequentemente removidos. Após um período de assentamento, a água tratada é bombeada do tanque de assentamento através de um filtro fino para remover quaisquer sólidos residuais que permanecem na água. Em algumas modalidades, cloro é adicionado à água trata-

10 da para matar bactérias patogênicas. Em algumas modalidades, uma ou mais técnicas de separação física-química são usadas para purificar adicionalmente a água tratada. Por exemplo, água tratada pode ser bombeada através de um reator de adsorção de carbono. Como outro exemplo, água tratada pode ser bombeada através de um reator de osmose reversa.

15 Combustão de resíduos

A produção de álcool a partir de biomassa pode resultar na produção de várias correntes de subproduto úteis para a geração de vapor e eletricidade a serem usados em outras partes da fábrica. Por exemplo, vapor gerado a partir de queima de correntes de subproduto pode ser usado no processo de

20 destilação. Como outro exemplo, eletricidade gerada a partir de queima de correntes de subproduto pode ser usada para acionar geradores de feixe de elétrons e transdutores ultrassônicos usados em pré-tratamento.

Os subprodutos usados para gerar vapor e eletricidade são derivados de uma série de fontes por todo o processo. Por exemplo, digestão aeróbica de água residual produz um biogás com alto teor de metano e uma pequena

25 quantidade de biomassa residual (sedimento). Como outro exemplo, pós-destillado sólidos (por exemplo, lignina, celulose e hemicelulose não convertidas restantes dos processos primário e de pré-tratamento) podem ser usados como um combustível.

30 O biogás é desviado para um motor a combustão conectado a um gerador elétrico para produzir eletricidade. Por exemplo, o biogás pode ser usado como uma fonte de combustível para um motor a gás natural de ignição a

centelha. Como outro exemplo, o biogás pode ser usado como uma fonte de combustível para um motor a gás natural de injeção direta. Como outro exemplo, o biogás pode ser usado como uma fonte de combustível para uma turbina de combustão. Adicional ou alternativamente, o motor a combustão pode ser configurado em uma configuração de cogeração. Por exemplo, calor residual de motores a combustão pode ser usado a fim de proporcionar água quente ou vapor para toda a fábrica.

O sedimento e sólidos pós-destilado são queimados para aquecer um fluxo de água através de um permutador de calor. Em algumas modalidades, o fluxo de água através do permutador de calor é evaporado e superaquecido em vapor. Em determinadas modalidades, o vapor é usado no reator de pré-tratamento e em permuta de calor em processos de destilação e evaporação. Adicional ou alternativamente, o vapor expande a potência de uma turbina a vapor de múltiplos estágios conectada a um gerador elétrico. O vapor que sai da turbina a vapor é condensado com a água de refrigeração e retornada para o permutador de calor para reaquecimento em vapor. Em algumas modalidades, a taxa de fluxo de água através do permutador de calor é controlada para obter uma produção alvo de eletricidade pela turbina a vapor conectada a um gerador elétrico. Por exemplo, água pode ser adicionada ao permutador de calor para assegurar que a turbina a vapor está operando acima de uma condição limiar (por exemplo, a turbina está girando rápido o bastante para acionar o gerador elétrico).

Embora determinadas modalidades têm sido descritas, outras modalidades são possíveis.

Como um exemplo, embora o biogás seja descrito como sendo desviado para um motor de combustão conectado a um gerador elétrico, em determinadas modalidades, o biogás pode ser passado através de um reformador de combustível para produzir hidrogênio. O hidrogênio é, então, convertido em eletricidade por uma célula de combustível.

Como outro exemplo, embora o biogás seja descrito como sendo queimado separadamente do sedimento e sólidos pós-destilado, em determinadas modalidades, todos os subprodutos residuais podem ser queimados juntos

para produzir vapor.

Produtos / Coprodutos

Alcoóis

O álcool produzido pode ser um mono-hidróxi álcool, por exemplo, etanol ou um poli-hidróxi álcool, por exemplo, etileno glicol ou glicerina. Exemplos de alcoóis que podem ser produzidos incluem metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, por exemplo, n-, sec- ou t-butanol, etileno glicol, propileno glicol, 1, 4-butano diol, glicerina ou misturas desses alcoóis.

Cada um dos alcoóis produzidos pela fábrica tem valor comercial como um estoque de alimentação industrial. Por exemplo, etanol pode ser usado na fabricação de vernizes e perfume. Como outro exemplo, metanol pode ser usado como um solvente usado como um componente em fluido para limpadores de para-brisa. Como um outro exemplo, butanol pode ser usado em plastificantes, resinas, lacas e fluidos de freio.

O bioetanol produzido pela fábrica é valioso como um ingrediente usado na indústria de alimento e bebida. Por exemplo, o etanol produzido pela fábrica pode ser purificado em álcool de grau alimentício e usado como um ingrediente primário em bebidas alcoólicas.

O bioetanol produzido pela fábrica também tem valor comercial como um combustível de transporte. O uso de etanol como um combustível de transporte pode ser implementado com relativamente pouco investimento de capital por fabricantes e proprietários de motor de ignição a centelha (por exemplo, alterações no momento de injeção, proporção de combustível para ar e componentes do sistema de injeção de combustível). Muitos fabricantes automotivos atualmente oferecem veículos flex capazes de operação com misturas de etanol/gasolina com até 85% de etanol em volume (por exemplo, equipamento padrão em um Chevy Tahoe 4 x 4).

O bioetanol produzido por essa fábrica pode ser usado como um combustível para motor a fim de aprimorar as condições ambientais e econômicas além da localização da fábrica. Por exemplo, o etanol produzido por essa fábrica e usado como um combustível pode reduzir emissões de gás de efeito estufa de fontes criadas pelo homem (por exemplo, fontes de transporte). Como

outro exemplo, o etanol produzido por essa fábrica e usado como um combustível para motor também pode substituir o consumo de gasolina refinada de óleo.

O bioetanol tem um maior número de octano do que a gasolina convencional e, assim, pode ser usado para aprimorar o desempenho (por exemplo, permitir maiores proporções de compressão) de motores de ignição a centelha. Por exemplo, pequenas quantidades (por exemplo, 10% em volume) de etanol podem ser misturadas com a gasolina para atuar como um intensificador de octano para combustíveis usados em motores de ignição a centelha. Como outro exemplo, maiores quantidades (por exemplo, 85% em volume) de etanol podem ser misturadas com gasolina para aumentar o número de octano do combustível e substituir grandes volumes de gasolina.

Estratégias para o bioetanol são discutidas, por exemplo, por DiPardo em *Journal of Outlook for Biomass Ethanol Production and Demand (EIA Forecasts)*, 2002; Sheehan em *Biotechnology Progress*, 15: 8179, 1999; Martin em *Enzyme Microbes Technology*, 31: 274, 2002; Greer em *BioCycle*, 61-65, Abril de 2005; Lynd em *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 66: 3, 506-577, 2002; Ljungdahl *et al.* na Patente U.S. No. 4.292.406; e Bellamy na Patente U.S. No. 4.094.742.

Ácidos Orgânicos

Os ácidos orgânicos produzidos podem incluir ácidos monocarboxílicos ou ácidos policarboxílicos. Exemplos de ácidos orgânicos incluem ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oxálico, ácido malônico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido γ -hidroxibutírico ou misturas desses ácidos.

Estoques de Alimento

Em algumas modalidades, todo ou uma parte do processo de fermentação pode ser interrompido antes que o material celulósico seja completamente convertido em etanol. Os produtos intermediários da fermentação incluem altas concentrações de açúcares e carboidratos. Esses produtos intermediários da fermentação podem ser usados no preparo de alimentos para consumo por seres humanos ou animais. Em algumas modalidades, pré-

tratamento de irradiação do material celulósico tornará os produtos intermediários da fermentação estéreis (por exemplo, adaptados para consumo humano). Em algumas modalidades, os produtos intermediários da fermentação requerem pós-processamento antes de uso como alimento. Por exemplo, um secador

5 pode ser usado para remover umidade dos produtos intermediários da fermentação para facilitar o armazenamento, manipulação e vida útil. Adicional ou alternativamente, os produtos intermediários da fermentação pode ser triturados em um tamanho de partícula fino em um moinho de laboratório de aço inoxidável para produzir uma substância similar à farinha.

10 Ração para Animal

Grãos de destilaria e solúveis podem ser convertidos em um subproduto valioso do processo de destilação-desidratação. Após o processo de destilação-desidratação, grãos e solúveis de destilaria podem ser secos para melhorar a capacidade de armazenar e manipular o material. Os grãos e solú-

15 veis de destilaria (DDGS) secos resultantes têm baixo teor de amido, alto teor de gordura, alto teor de proteína, alto teor de fibra e alto teor de fósforo. Assim, por exemplo, DDGS podem ser valiosos como uma fonte de ração para animal (por exemplo, como uma fonte de ração para gado leiteiro). DDGS podem ser subsequentemente combinados com aditivos nutricionais para ir de encontro

20 aos requisitos dietéticos específicos de categorias específicas de animais (por exemplo, equilíbrio de lisina e fósforo digerível para dietas de suínos).

Produtos Farmacêuticos

Os processos de pré-tratamento discutidos acima podem ser aplicados à plantas com propriedades medicinais. Em algumas modalidades, ultrassom pode estimular a bioatividade e/ou biodisponibilidade dos componentes

25 medicinais de plantas com propriedades medicinais. Adicional ou alternativamente, irradiação estimula a bioatividade e/ou biodisponibilidade dos componentes medicinais de plantas com propriedades medicinais. Por exemplo, ultrassom e irradiação podem ser combinados no pré-tratamento de casca de

30 salgueiro para estimular a produção de salicina.

Nutricêuticos

Em algumas modalidades, produtos intermediários da fermentação

(por exemplo, produtos que incluem altas concentrações de açúcares e carboidratos) podem ser suplementados para criar um nutracêutico. Por exemplo, produtos intermediários da fermentação podem ser suplementados com cálcio para criar um nutracêutico que fornece energia e ajuda a melhorar ou manter a resistência óssea.

Consequentemente, outras modalidades estão dentro do escopo das reivindicações a seguir.

1. Método de processamento de biomassa, caracterizado pelo fato de que compreende:

redução de uma ou mais dimensões de pedaços individuais de biomassa sendo que a biomassa compreende um material celulósico e/ou lignocelulósico; e

tratamento da biomassa usando um método de tratamento que altera a estrutura molecular da biomassa, em que o método de tratamento compreende irradiar a biomassa com irradiação de feixe de elétrons a uma taxa de dose de 1 Mrad/ s a 10 Mrad/s, em que a radiação de feixe de elétrons é realizada na biomassa durante o tratamento da biomassa com um processo de extrusão de rosca.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda sujeição da biomassa a um processo primário para formar um produto.

3. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o processo primário compreende fermentação.

4. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a fermentação é realizada utilizando um micro-organismo natural ou manipulado.

5. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o método de tratamento é realizado sobre a biomassa enquanto a biomassa está exposta ao ar ou ar enriquecido com um gás de oxidação.

6. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a radiação de feixe de elétrons é aplicada em uma dosagem total de entre cerca de 100.000 Gray (10 Mrad) e 1.500.000 (150 Mrad).

7. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a alteração na estrutura molecular do estoque de alimentação de biomassa é selecionada do grupo consistindo em alterações no nível de recalcitrância, peso molecular médio, cristalinidade média, área de

superfície, grau de polimerização, porosidade, grau de ramificação, grau de enxertagem, tamanho de domínio da biomassa e composição molecular da biomassa.

8. Métodos de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda:

contato da biomassa com um micro-organismo tendo a capacidade de converter pelo menos uma parte da biomassa ao produto em que a biomassa compreende um carboidrato.

9. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o produto compreende um combustível.

10. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o micro-organismo compreende uma bactéria ou uma levedura.

11. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a conversão compreende fermentação do material.

12. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o feixe de elétron é produzido por um dispositivo de irradiação de feixe de elétrons com uma potência de 100 kW.

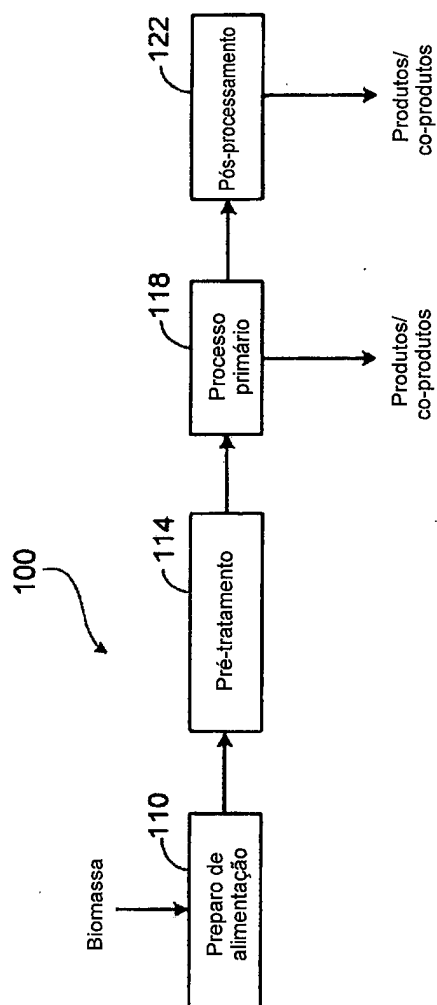


FIG. 1

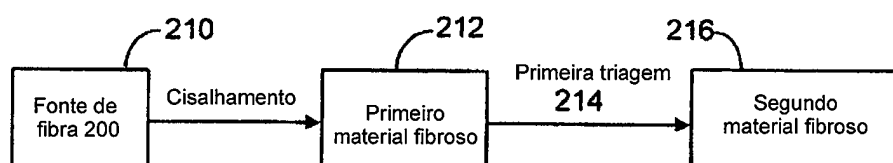
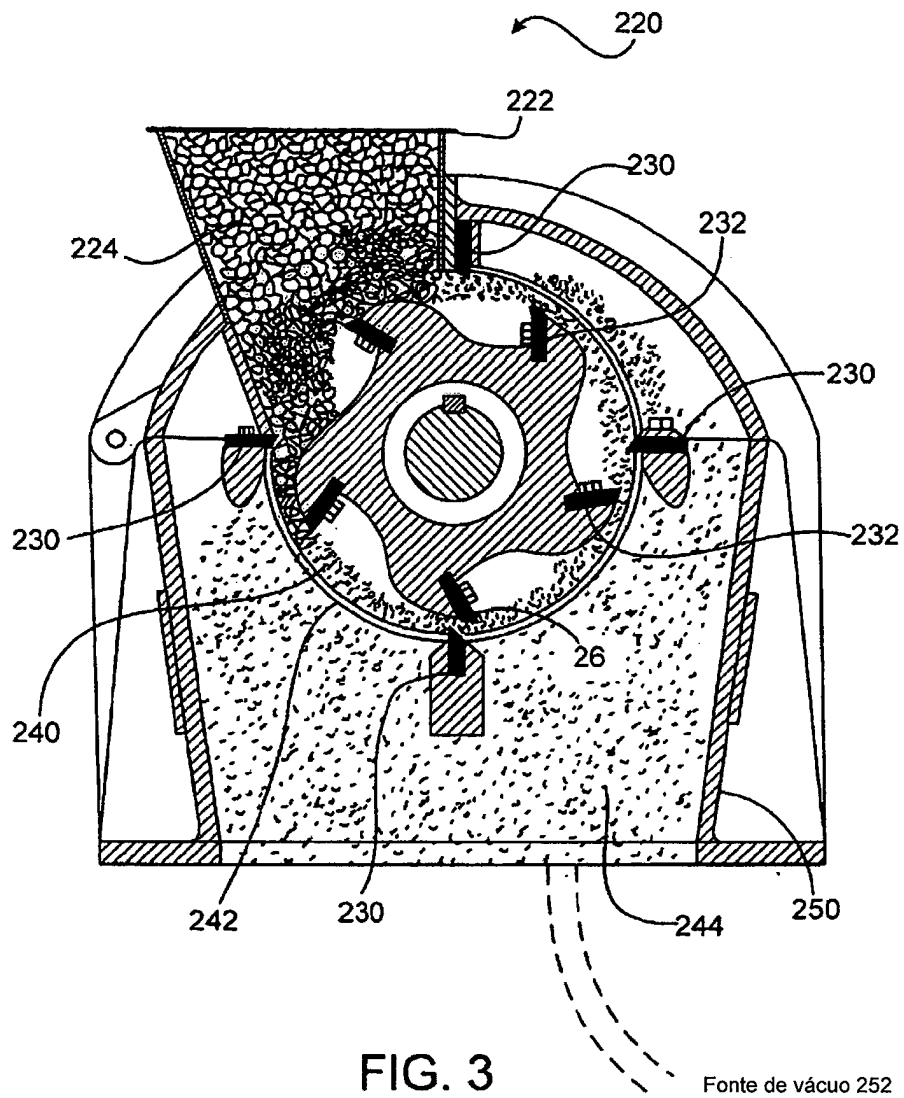


FIG. 2



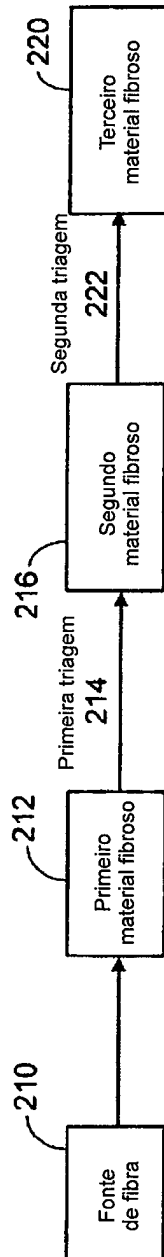


FIG. 4

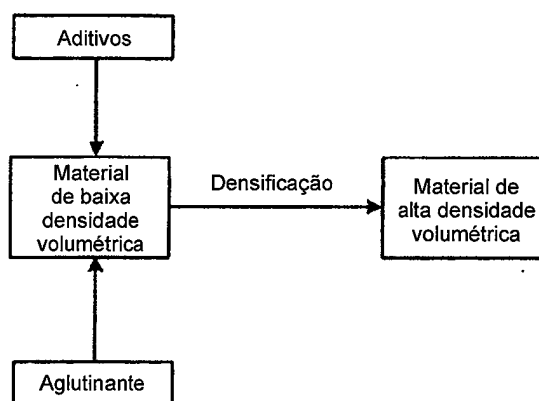


FIG. 5

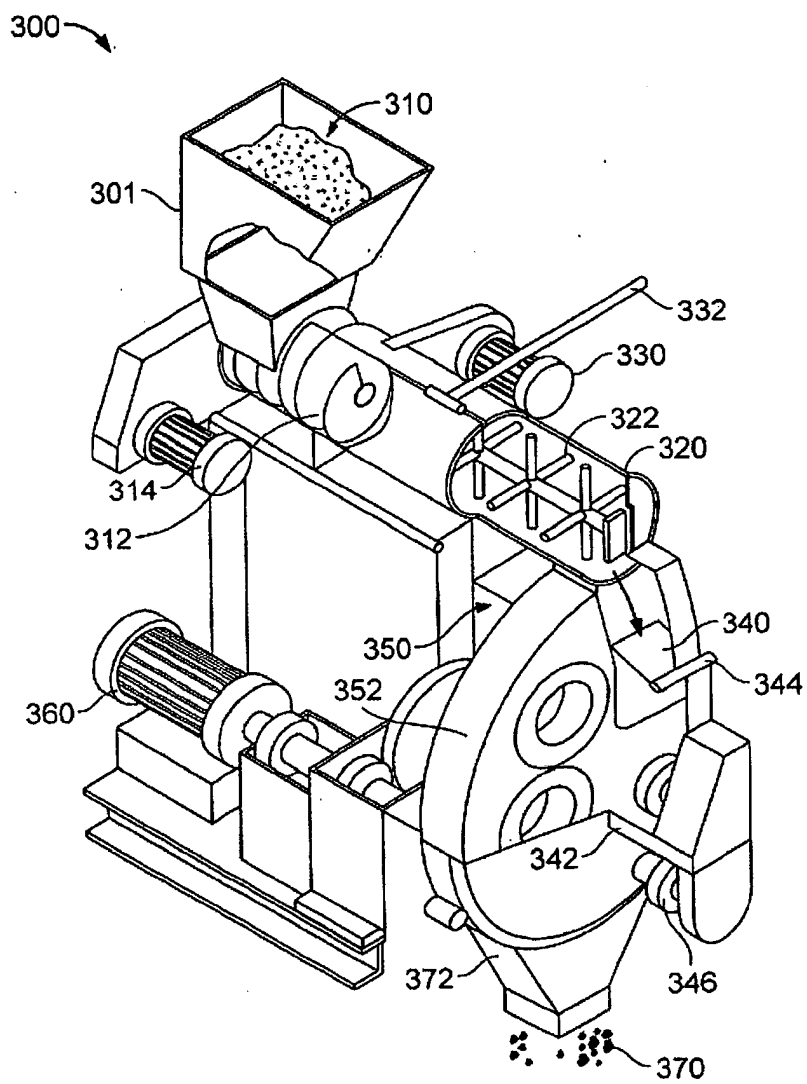


FIG. 6

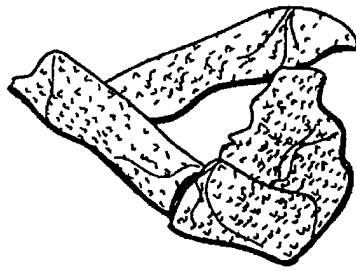


FIG. 7A

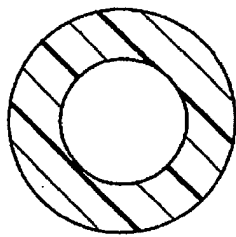


FIG. 7B

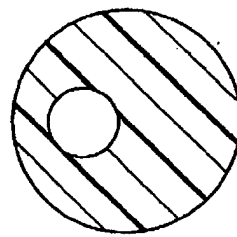


FIG. 7C

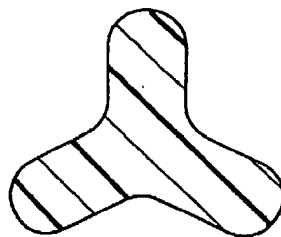


FIG. 7D

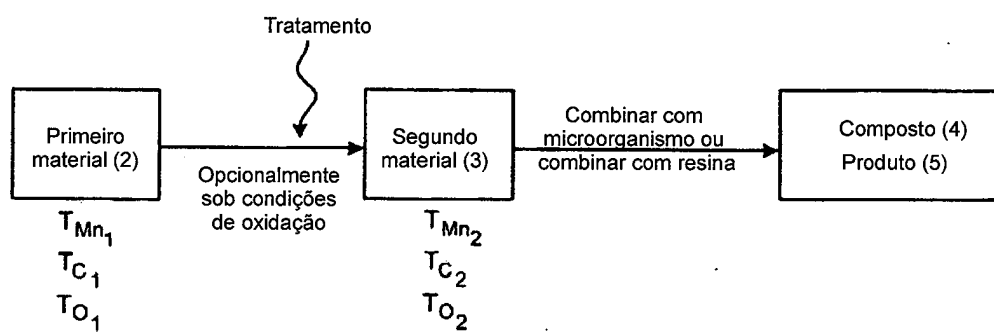


FIG. 8

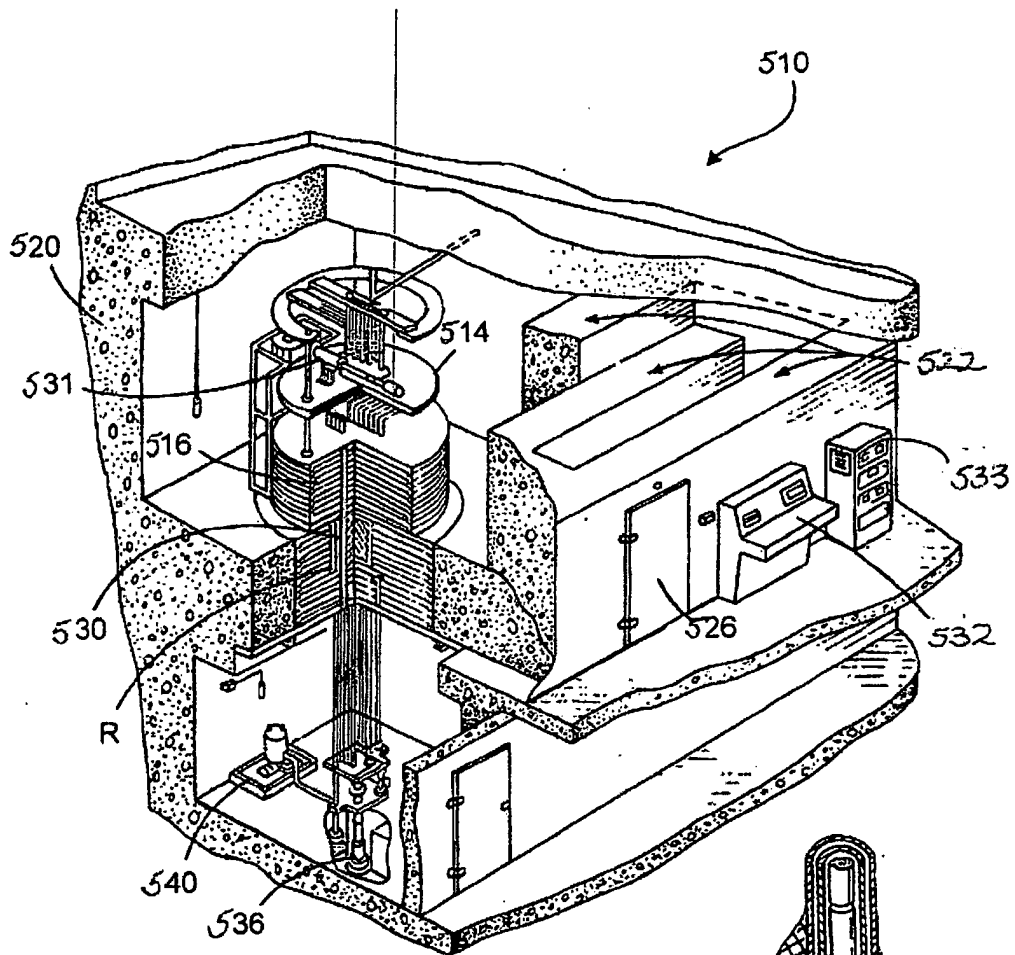


FIG. 9

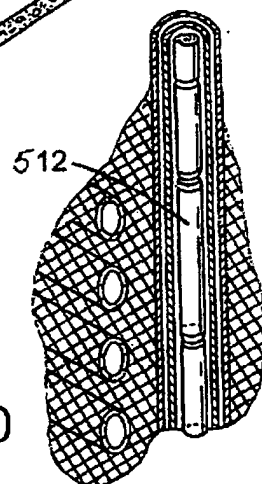


FIG. 10

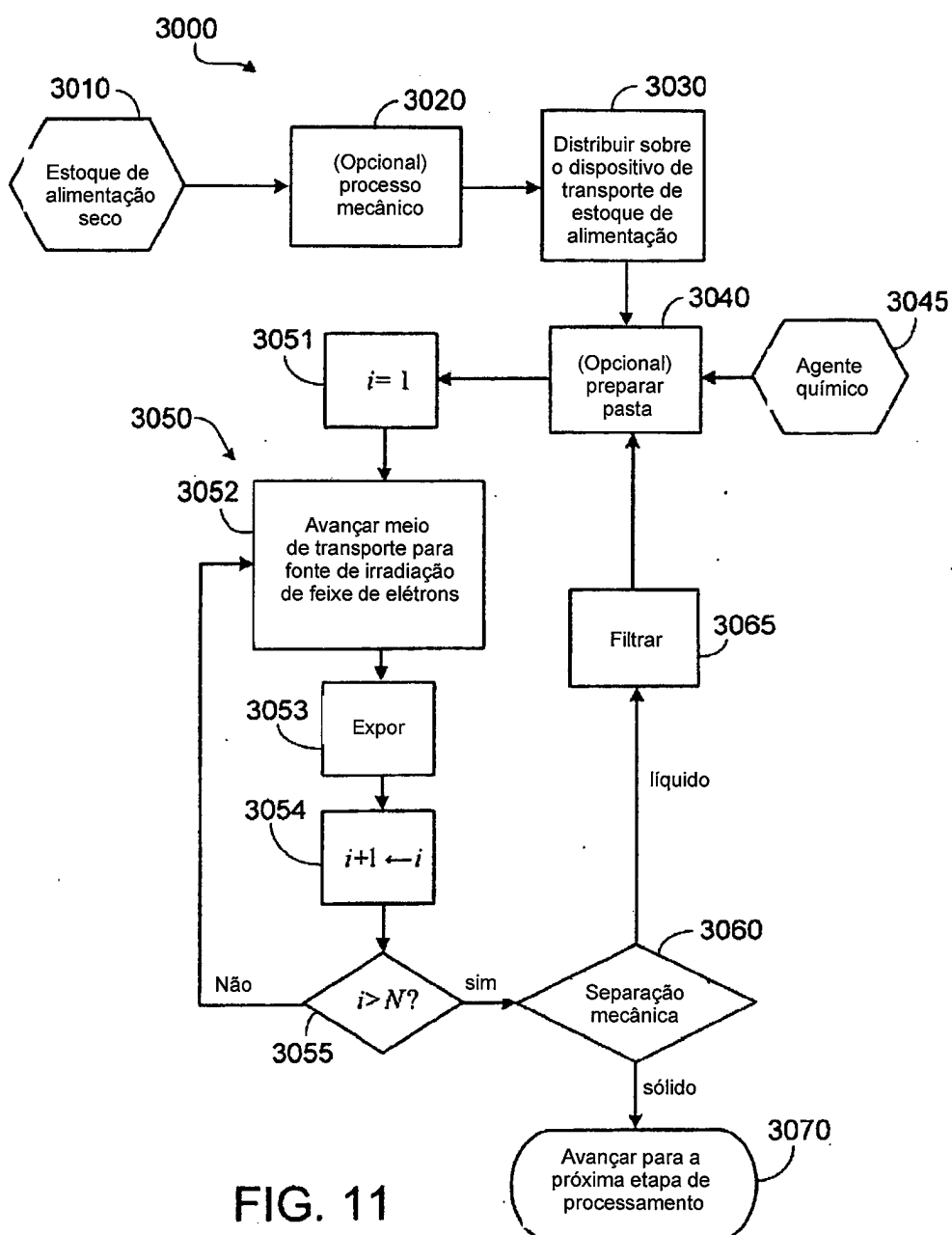
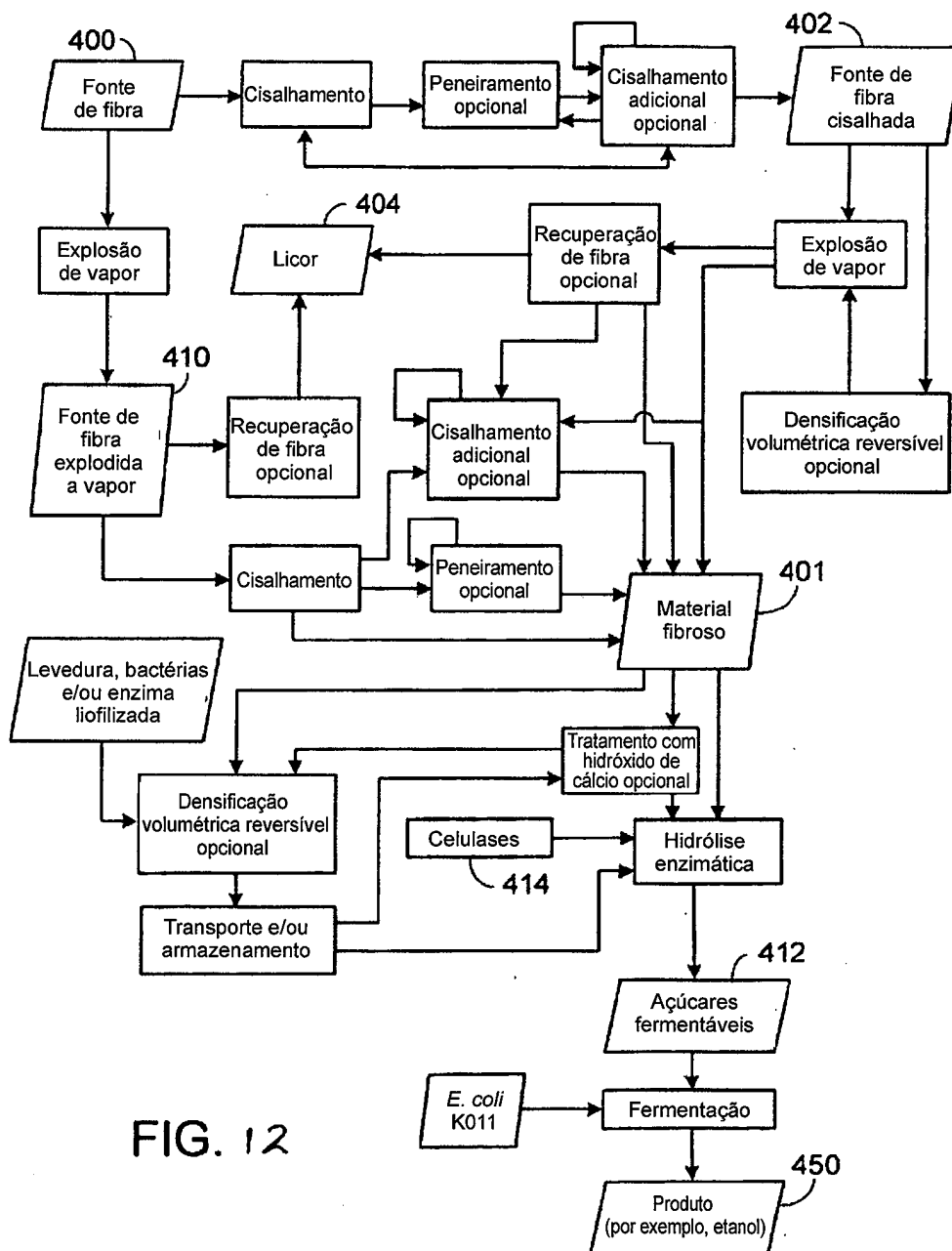


FIG. 11



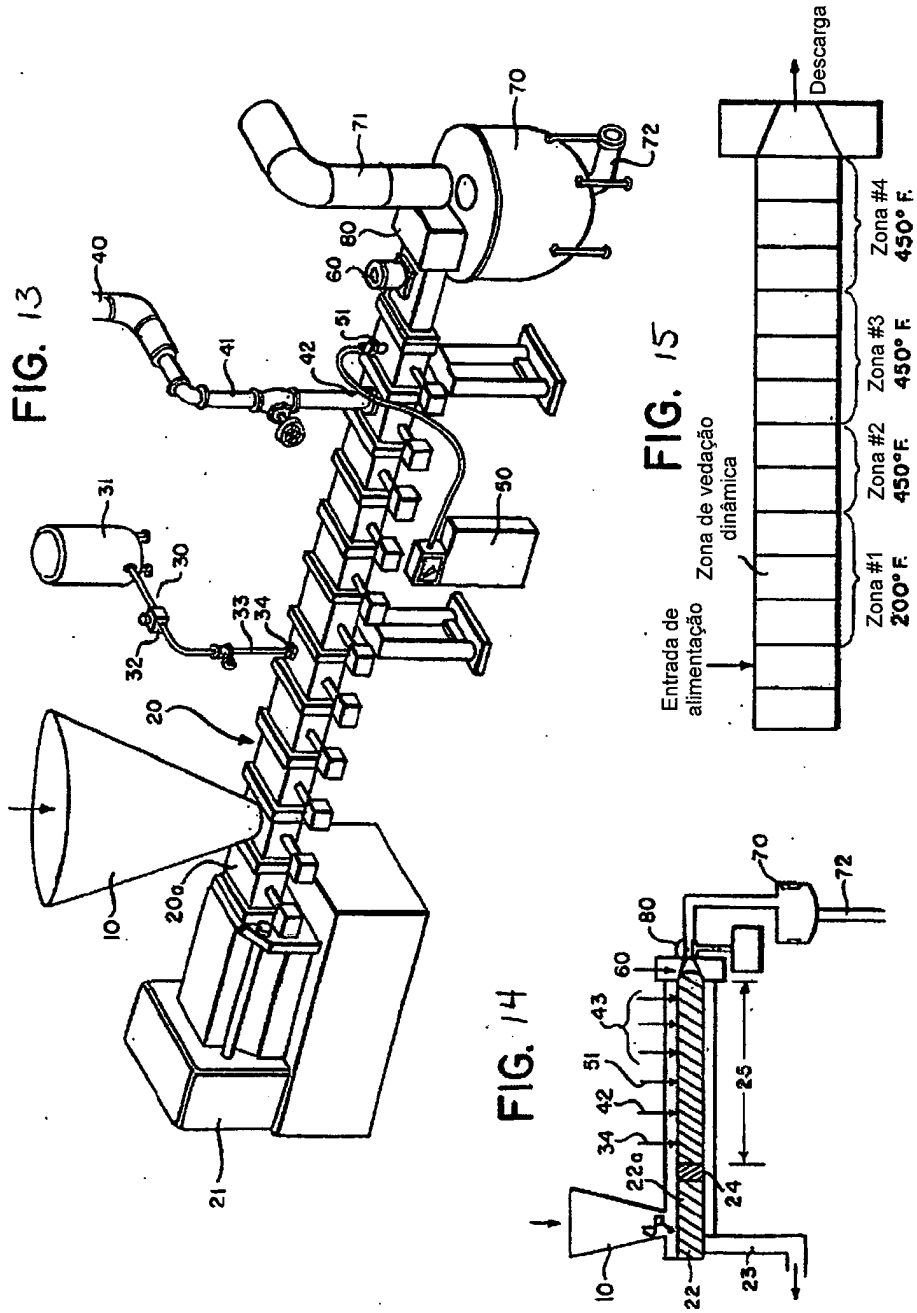


FIG. 16

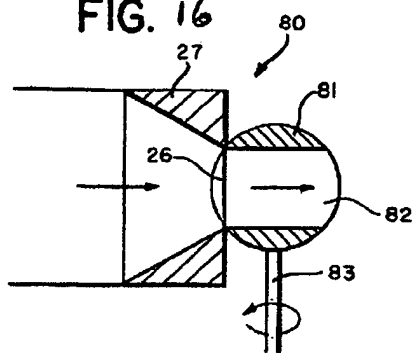


FIG. 17

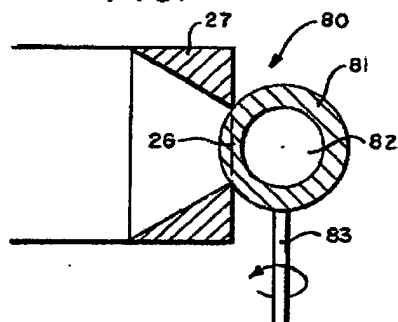


FIG. 18

