

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 835 773**

51 Int. Cl.:

C08B 1/10

(2006.01)

C12P 7/08

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.10.2016** **PCT/US2016/059337**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.05.2017** **WO17075361**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2016** **E 16860882 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2020** **EP 3368580**

54 Título: **Tratamiento posterior alternativo para estabilizar celulosas altamente alteradas**

30 Prioridad:

30.10.2015 US 201562249102 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.06.2021

73 Titular/es:

**CELLULOSE SCIENCES INTERNATIONAL, INC.
(100.0%)
6205 Mineral Point Rd. Apt. 710
Madison, WI 53705, US**

72 Inventor/es:

**ATALLA, ROWAN, S. y
ATALLA, RAJAI, H.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 835 773 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Tratamiento posterior alternativo para estabilizar celulosas altamente alteradas

5 Introducción

La lignocelulosa es un sustrato complejo compuesto por una mezcla de polímeros de carbohidratos (es decir, celulosa y hemicelulosa) y lignina. La celulosa, la hemicelulosa y la lignina se han estudiado en el pasado como posibles fuentes de materias primas para combustibles líquidos y productos químicos.

10 Aunque la celulosa es de lejos el polímero natural más común, sus cadenas extremadamente útiles a menudo están bloqueadas casi por completo por lignina, hemicelulosas y, particularmente, cadenas adyacentes de celulosa. Muchas dificultades técnicas están asociadas con la separación de los componentes lignocelulósicos debido a la naturaleza compleja de las celulosas. No obstante, existen numerosos métodos para liberar moléculas de celulosa de su entorno. 15 El desbloqueo de celulosa a partir de una biomasa lignocelulósica, por ejemplo, para producir celulosas más reactivas, se basa principalmente en la separación de los componentes de la pared celular para permitir una mayor reactividad, por ejemplo, hidrólisis, del polímero de carbohidratos en, por ejemplo, azúcares fermentables u otros productos químicos valiosos. Estos métodos son típicamente costosos y generalmente se realizan bajo condiciones severas que implican altas temperaturas, largos tiempos de residencia y una variedad de productos químicos más o menos 20 molestos. Sin embargo, debido a que la celulosa es renovable, abundante y no produce dióxido de carbono al quemar si se considera la fotosíntesis, se han realizado trabajos científicos recientes para intentar desbloquear la celulosa más fácilmente.

25 Para cualquier reacción o sistema químico y/o físico para desbloquear la celulosa, desarrollado por primera vez a escala de laboratorio, para lograr la viabilidad comercial, el sistema debe escalarse a una planta de proceso de tamaño completo. Tal proceso a gran escala puede ser un proceso bastante costoso y que requiere mucho tiempo, especialmente porque ciertos aspectos deben determinarse de nuevo en cada paso del proceso a gran escala. Dichos aspectos incluyen la productividad y selectividad de la reacción, la calidad del producto, así como aspectos relacionados con la seguridad y protección ambiental.

30 Breve descripción

Recientemente, el primer inventor ha desarrollado un método para aumentar la accesibilidad de cadenas de celulosa para reacciones bioquímicas y químicas (véanse, la Patente de los Estados Unidos No. 8,617,851 y la Solicitud 35 Publicada de los Estados Unidos No. 2013/0172544, ambas incorporadas como referencia en el presente documento) en el que se forman nuevas formas de celulosa, conocidas colectivamente como celulosas altamente desordenadas o celulosas nanoporosas, mediante el tratamiento de fuentes convencionales de celulosa (por ejemplo, biomasa tal como rastrojo de maíz) con un álcali en un cosolvente, que incluye adecuadamente agua y un segundo solvente que es polar y completamente miscible en agua, típicamente un alcohol inferior, tal como etanol, o un poliol, para formar 40 celulosas menos ordenadas, o celulosas expandidas lateralmente o celulosas nanoporosas, y estabilizar estas celulosas nanoporosas para que el álcali no facilita la conversión a celulosa II. El proceso abre los dominios estrechamente agregados, haciendo que las celulosas sean más accesibles para reacciones enzimáticas o químicas. Por conveniencia, esta invención anterior se denomina en lo sucesivo Atalla I.

45 El presente método proporciona un nuevo tratamiento posterior de estas celulosas nanoporosas con miras a escalar hasta el funcionamiento de la planta en el que el reciclado y la recuperación de reactivos es crucial en el funcionamiento eficiente y rentable de una planta a gran escala. El presente método incluye disminuir el contenido de álcali (por ejemplo, hidróxido de sodio) de la solución de tratamiento posterior convirtiéndola en una sal (por ejemplo, una sal de sodio). Esto se consigue de forma adecuada añadiendo un agente neutralizante para reducir el pH de la solución lo suficiente para que el álcali, por ejemplo, hidróxido de sodio, ya no pueda catalizar la conversión a celulosa II y se 50 conserve la nanoporosidad de la celulosa bajo tratamiento. El ácido neutralizante es adecuadamente ácido clorhídrico, ácido acético o ácido carbónico formado por disolución de dióxido de carbono en la solución de tratamiento. La solución de tratamiento posterior neutralizada también contiene fitoquímicos extraídos que pueden recuperarse de la solución.

55 Las realizaciones del presente método incluyen adicionalmente recuperar y reciclar el álcali y el alcohol usados en el proceso de tratamiento, y recuperar los fitoquímicos de la solución de tratamiento posterior neutralizada. Las realizaciones del nuevo método también contemplan el tratamiento de residuos agrícolas, tales como rastrojos de cultivos forrajeros que se utilizan como pienso para animales, para mejorar la digestibilidad de los residuos, especialmente para los animales rumiantes, y proporcionar un pienso más nutritivo. Las realizaciones de la invención 60 pueden realizarse a escala comercial de producción, produciendo cantidades a escala comercial de material celulósico tratado, es decir, material celulósico nanoporoso.

Por lo tanto, en la presente solicitud, se proporciona un método novedoso para prevenir la conversión a celulosa II, que requiere el uso de mucho menos etanol y menos agua de lavado. También proporciona otras ventajas en contextos 65 específicos.

Breve descripción del dibujo

La invención puede entenderse y apreciarse mejor con referencia a la descripción detallada de las realizaciones específicas presentadas en el presente documento junto con los dibujos adjuntos de los cuales:

La FIG. 1 es un diagrama de flujo que ilustra los diversos pasos del proceso de desagregación de material celulósico con el ventajoso reciclaje de reactivos.

La FIG. 2 es un cromatograma de HPLC de fitoquímicos recuperados de la solución de tratamiento posterior neutralizada.

Descripción detallada

La solicitud proporciona un método para producir celulosa nanoporosa. Ventajosamente, el método puede escalarse adecuadamente para la producción a escala comercial. El método incluye desagregar un material celulósico tratándolo con material con una solución de un álcali y un cosolvente. El método incluye disminuir la concentración de álcali, por ejemplo, hidróxido de sodio, después del tratamiento convirtiendo el álcali en una sal álcali. Esto se logra adecuadamente mediante un nuevo tratamiento posterior, es decir, agregando un ácido neutralizante, por ejemplo, ácido carbónico tal como dióxido de carbono, para reducir el pH de la solución lo suficiente como para que el álcali, por ejemplo, hidróxido de sodio, ya no pueda catalizar la conversión del material celulósico tratado a celulosa II y se conserva la nanoporosidad de la celulosa en tratamiento.

Sin embargo, antes de que se explique en detalle cualquier realización de la invención, debe entenderse que la invención no está limitada en su aplicación a los detalles de construcción y la disposición de los componentes que se exponen en la siguiente descripción, ilustrada en los siguientes dibujos o ejemplificada por los Ejemplos. Tal descripción, dibujos y Ejemplos no pretenden limitar el alcance de la invención como se establece en las reivindicaciones adjuntas. La invención es susceptible de otras realizaciones y de ser practicada o llevada a cabo de diversas formas.

Además, no se admite que cualquier referencia, incluyendo cualquier patente o documento de patente, citada en esta memoria descriptiva constituya técnica anterior. En particular, se entenderá que, a menos que se indique lo contrario, la referencia a cualquier documento en el presente documento no constituye una admisión de que cualquiera de estos documentos forma parte del conocimiento general común en la técnica anterior en los Estados Unidos o en cualquier otro país. Cualquier discusión de las referencias establece lo que afirman sus autores, y el solicitante se reserva el derecho de cuestionar la exactitud y pertinencia de cualquiera de los documentos citados en el presente documento.

A lo largo de esta divulgación, se pueden presentar diversos aspectos de esta invención en un formato de intervalo. Debe entenderse que la descripción en formato de intervalo es simplemente por conveniencia y brevedad, y no debe interpretarse como una limitación inflexible del alcance de la invención. En consecuencia, como entenderá un experto en la técnica, para todos y cada uno de los propósitos, particularmente en términos de proporcionar una descripción escrita, todos los intervalos divulgados en el presente documento también abarcan todos y cada uno de los posibles subintervalos y combinaciones de subintervalos de los mismos, así como todos los valores numéricos integrales. y fraccionarios dentro de ese intervalo. Como solo un ejemplo, un intervalo del 20 % al 40 % se puede dividir en intervalos del 20 % al 32.5 % y del 32.5 % al 40 %, del 20 % al 27.5 % y del 27.5 % al 40 %, etc. También se reconoce fácilmente que describe suficientemente y permite que el mismo intervalo se divida en al menos mitades, tercios, cuartos, quintos, décimos, etc. Como ejemplo no limitativo, cada intervalo discutido en el presente documento se puede dividir fácilmente en un tercio inferior, un tercio medio y un tercio superior, etc. Además, como también entenderá un experto en la técnica, todos los lenguajes tales como "hasta", "al menos", "mayor que", "menor que", "más que" y similares incluyen el número mencionado y se refieren a intervalos que se pueden dividir posteriormente en subintervalos como se discutió anteriormente. De la misma manera, todas las relaciones divulgadas en el presente documento también incluyen todas las subrelaciones que caen dentro de la relación más amplia. Además, las frases "que varían/intervalos entre" un primer número de indicación y un segundo número de indicación y "que varían/intervalos desde" un primer número de indicación "hasta" un segundo número de indicación se usan en el presente documento de manera intercambiable. Los anteriores son solo ejemplos de lo que se pretende específicamente.

Además, debe entenderse que la fraseología y la terminología utilizadas en el presente documento tienen fines descriptivos y no deben considerarse limitantes. El uso de "que comprende", "que incluye", "que tiene" y variaciones de los mismos en el presente documento pretende abarcar los elementos enumerados a continuación y sus equivalentes, así como elementos adicionales. "Que comprende" abarca los términos "que consiste en" y "que consiste esencialmente en". El uso de "que consiste esencialmente en" indica que la composición o método puede incluir ingredientes y/o pasos adicionales, pero solo si los ingredientes y/o pasos adicionales no alteran materialmente las características básicas y novedosas de la composición o método reivindicado. A menos que se especifique o se limite de otro modo, los términos como "montado", "conectado", "soportado" y "acoplado" y variaciones de los mismos se usan ampliamente y abarcan tanto montajes, conexiones, soportes y acoplamientos directos como indirectos. Además, "conectado" y "acoplado" no se limitan a conexiones o acoplamientos físicos o mecánicos.

A menos que se indique lo contrario, los términos técnicos se utilizan de acuerdo con el uso convencional. Sin embargo, como se usa en el presente documento, las siguientes definiciones pueden ser útiles para ayudar al practicante experto en comprender la invención: Como se usa en el presente documento, los términos "material celulósico", "materia prima celulósica" o "sustrato celulósico" se refieren a cualquier tipo de biomasa, sustancia o producto que contenga celulosa. Los materiales celulósicos pueden incluir biomasa en forma de pastos tales como pasto varilla, espartillo, ballico, miscanto o una combinación de los mismos; residuos de la elaboración del azúcar tal como bagazo de caña de azúcar la pulpa de remolacha dulce; residuos agrícolas o desechos tales como rastrojos de cultivos forrajeros, por ejemplo, rastrojo de soja, rastrojo de maíz, rastrojo de sorgo, así como paja de avena, paja de arroz, cáscara de arroz, paja de cebada, raquis de maíz, paja de trigo, paja de canola, cáscara de avena y fibra de maíz; o cualquier combinación de los mismos. El material celulósico también puede incluir una o más especies de fibra que se originan a partir de diferentes materias primas celulósicas. Son particularmente ventajosos paja de trigo, paja de cebada, rastrojo de maíz, rastrojo de soja, paja de canola, pasto varilla, alpiste cinta, bagazo de la caña de azúcar, espartillo, cáscaras de avena, pulpa de remolacha dulce y miscanto como materiales celulósicos debido a su amplia disponibilidad y bajo coste.

El término "grado de polimerización" (abreviado como D.P.) se refiere al número de monómeros de D-glucosa en una molécula de celulosa. Por tanto, el término "grado promedio de polimerización" o "D.P. promedio", se refiere al número promedio de moléculas de aniroglucosa por polímero de celulosa en una población de polímeros de celulosa.

Como se usa en el presente documento, los términos "tratamiento", "que trata", "pretratamiento" o "que trata previamente" con respecto a la celulosa se refieren a un proceso o tratamiento de acuerdo con las realizaciones de la invención en las que se fabrica celulosa más accesible para reacciones enzimáticas o químicas, por ejemplo, catalíticas químicas.

"Solución de tratamiento" en referencia al tratamiento de materiales celulósicos pretende referirse a una solución de un álcali en un cosolvente, típicamente agua y un solvente polar miscible, por ejemplo, hidróxido de sodio en cosolvente etanol/agua. "Solución de tratamiento posterior" se refiere a la solución de tratamiento después de la reacción con el material celulósico.

"Modificación o degradación" en referencia a la celulosa se usa para referirse a la alteración biológica, por ejemplo, enzimática o inducida químicamente de la estructura nativa de la celulosa. Dichos cambios y alteraciones son conocidos por los expertos en la técnica e incluyen aquellos implicados en la degradación enzimática y/o hidrólisis enzimática o química de la celulosa, así como modificaciones químicas implicadas en una variedad de productos comerciales con base en celulosa, producción de alcoholes por fermentación de biomasa y generación de biocombustibles ricos en hidrógeno.

El término "estable" o "estabilizante" con respecto a la celulosa descristalizada se refiere a la celulosa descristalizada que no cambia materialmente durante un período de tiempo seleccionado y bajo condiciones seleccionadas.

En vista de las muchas desventajas inherentes a los tratamientos convencionales para desbloquear la celulosa para hacerla más reactiva, las realizaciones de la invención incluyen métodos novedosos para desagregar la celulosa para formar celulosas nanoporosas, estabilizar las celulosas nanoporosas y reciclar los reactivos. Los métodos incluyen hacer reaccionar un material celulósico con una solución de tratamiento, que incluye un álcali disuelto en un cosolvente, bajo condiciones ambientales de temperatura y presión que pueden optimizarse para su viabilidad económica. Someter el material celulósico a tal tratamiento de acuerdo con realizaciones de la invención hace que la celulosa sea más accesible para reacciones enzimáticas o químicas, abriendo los dominios fuertemente agregados, que también son la fuente de recalcitrancia durante la hidrólisis. La celulosa nanoporosa resultante de acuerdo con las realizaciones de la invención también permite una sustitución mucho más uniforme a lo largo de las cadenas de celulosa, minimizando así los problemas de control de calidad actualmente inherentes a la producción de muchos productos derivados de celulosa. El método instantáneo es adecuadamente una producción a escala comercial para producir cantidades a escala comercial de material celulósico tratado, es decir, material celulósico nanoporoso.

Como se describió anteriormente, la solución de tratamiento de acuerdo con realizaciones de la invención incluye un álcali disuelto en un cosolvente. De forma adecuada, el álcali se disuelve en un cosolvente de agua más un segundo solvente miscible en agua. En un aspecto, el segundo solvente es adecuadamente un alcohol que puede incluir, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol o un poliol. En otro aspecto, el segundo solvente puede incluir otros solventes próticos, así como solventes apróticos que son miscibles en agua. En una realización ilustrada, el cosolvente es etanol y agua.

En algunas realizaciones de la invención, el álcali es adecuadamente hidróxido de sodio (NaOH), aunque pueden usarse otros agentes alcalinos, tales como otros hidróxidos de metales álcali, tales como hidróxido de litio (LiOH) o hidróxido de potasio (KOH). La concentración de, por ejemplo, NaOH, necesaria en la solución de tratamiento depende de la naturaleza de la celulosa que se va a tratar, ya que las diferentes celulosas pueden tener sus formas reticulares alteradas a diferentes concentraciones de álcali. Por ejemplo, el umbral de mercerización de la mayoría de las pulpas es de aproximadamente un 8 % de NaOH en agua; para el algodón, es aproximadamente del 11 al 12 %, dependiendo del pretratamiento previo; y para la celulosa bacteriana, es aproximadamente 14 %. La concentración de álcali en la

solución de tratamiento es convenientemente mayor que 1 M, convenientemente puede variar entre aproximadamente 1 M y aproximadamente 2 M.

Estas nuevas celulosas también pueden denominarse acertadamente "celulosa altamente desordenada", "celulosa nanoporosa" o "celulosa expandida lateralmente". Sea que se les denomine previamente "celulosa altamente desordenada" o como "celulosa nanoporosa", las celulosas novedosas descritas en estas solicitudes no son amorfas, ni están mercerizadas ni están completamente desordenadas. Por conveniencia, estas nuevas celulosas se denominan en lo sucesivo celulosas "nanodesagregadas" o "nanoporosas", ya que, para los fines de esta solicitud, estos términos describen mejor las diferencias más significativas entre estas fibras y las formas de celulosa previamente conocidas.

En esta solicitud, se proporciona un tratamiento posterior novedoso después de la exposición inicial de materiales celulósicos a la solución de NaOH en el sistema de cosolvente en el sistema previamente descrito por el inventor, es decir, Atalla I. El presente tratamiento posterior es óptimo en ciertos contextos especiales en los que se evita la posibilidad de que el hidróxido de sodio catalice la conversión a celulosa II o la forma mercerizada de celulosa mediante un procedimiento distinto al descrito en Atalla I.

En Atalla I, la prevención de la conversión en celulosa II se logra lavando el álcali, por ejemplo, hidróxido de sodio, de la celulosa tratada con el cosolvente. Esto reduce la concentración de hidróxido de sodio lo suficiente de modo que cuando la celulosa finalmente se lava con agua, la concentración de NaOH no es suficiente para catalizar la conversión a celulosa II, que representa la reagregación en un polimorfo diferente de celulosa que carece de nanoporosidad que es el objeto del proceso instantáneo. En otras palabras, el tratamiento posterior para la eliminación de suficiente hidróxido de sodio evita la mercerización o conversión a celulosa II tras la exposición al agua.

Aunque el procedimiento de tratamiento posterior descrito en Atalla I es eficaz para prevenir la conversión a celulosa II, requiere el uso de al menos el doble de la cantidad de cosolvente utilizada en el paso inicial de exposición. Los procedimientos de tratamiento posterior alternativos que requerirían el uso de menos cosolvente son convenientemente deseables y pueden proporcionar ventajas adicionales en contextos específicos, y con miras a un escalado eficiente y rentable del proceso.

De acuerdo con las realizaciones de la presente invención, se proporciona la neutralización del álcali en la solución de tratamiento posterior. Se pueden usar de manera adecuada varios ácidos diferentes para este propósito. Uno es el ácido clorhídrico, que convierte eficazmente cantidades significativas de, por ejemplo, hidróxido de sodio en cloruro de sodio.

Otro aspecto de la presente invención que es ventajoso para escalar la formación de celulosas nanoporosas es la recaustización de la sal metálica formada, por ejemplo, cloruro de sodio, al hidróxido de metal, por ejemplo, hidróxido de sodio, de modo que se pueda reutilizar el hidróxido metálico. Si bien el uso de ácido clorhídrico en el tratamiento posterior es eficaz, recaustificar el cloruro de sodio a hidróxido de sodio para reutilizarlo en el proceso es complejo y requiere mucha energía.

Para ciertas aplicaciones que se escalan más fácilmente a mayor capacidad para uso comercial, se proporciona el uso de ácido carbónico mediante la disolución y reacción del dióxido de carbono para la neutralización. El dióxido de carbono, cuando se burbujea en el sistema de cosolvente que contiene hidróxido de sodio, hace que reaccione con el hidróxido de sodio para formar el primer carbonato de sodio, que precipitará del sistema de cosolvente a un pH nominal de 10, porque el carbonato de sodio no es soluble en etanol, el componente dominante del cosolvente. Si es apropiado, se puede continuar burbujeando dióxido de carbono hasta que el carbonato de sodio se convierta en bicarbonato de sodio, que también es insoluble en etanol, a un pH nominal de 8. Por lo tanto, el dióxido de carbono puede usarse adecuadamente para neutralizar el hidróxido de sodio después del primer paso del proceso en el que los materiales celulósicos se tratan con hidróxido de sodio en el cosolvente etanol-agua. Después de la neutralización del hidróxido de sodio, las celulosas nanoporosas son bastante estables en agua.

En algunas realizaciones, tal como el proceso representado en la FIG. 1, el proceso comienza con material celulósico que puede ser biomasa como rastrojo de maíz o un material lignocelulósico similar. En un primer paso del proceso, el material celulósico se trata con una solución de tratamiento de un álcali, tal como hidróxido de sodio, en un cosolvente de agua y un alcohol, tal como etanol. Es en este paso de tratamiento que la celulosa en el material celulósico se vuelve nanodesagregada como se discutió anteriormente. Este paso se lleva a cabo adecuadamente a temperatura y presión ambiente. También se forman en el proceso y están presentes en la solución de tratamiento posterior/solución de tratamiento posterior neutralizada, fitoquímicos tal como los ácidos hidroxicinámicos, otros fragmentos de lignina fenólica y lignanos.

La solución de tratamiento contiene compuestos alcalinizantes, por ejemplo, NaOH, KOH, LiOH o combinaciones de los mismos. La concentración de álcali es convenientemente mayor que 1 M, convenientemente puede variar entre aproximadamente 1 y aproximadamente 2.0 M, en el cosolvente de agua y solvente miscible con agua, por ejemplo, un alcohol tal como el etanol. Después de la reacción con el material celulósico, la solución de tratamiento se convierte en una solución de tratamiento posterior.

Un segundo paso incluye adecuadamente la neutralización de la solución de tratamiento posterior con dióxido de carbono. Tal neutralización precipita el álcali como un carbonato/bicarbonato, por ejemplo, carbonato/bicarbonato de sodio, como se discutió anteriormente.

- 5 Un tercer paso incluye de manera adecuada separar el material celulósico tratado y las sales álcali precipitadas de la solución de tratamiento posterior neutralizada. Esto se logra adecuadamente mediante filtración o centrifugación.

Un cuarto paso incluye de manera adecuada separar el material celulósico tratado de las sales álcali precipitantes, lo cual puede lograrse con la adición de agua para disolver las sales.

- 10 Un quinto paso incluye convenientemente secar opcionalmente el material celulósico tratado que puede hidrolizarse opcionalmente mediante una reacción enzimática o hacerse reaccionar químicamente para formar otros productos derivados de la celulosa.

- 15 Un sexto paso incluye de forma adecuada recuperar el álcali mediante un tratamiento de recaustización, por ejemplo, con cal viva, cal hidratada o cal apagada, y reciclar el álcali recuperado para formar una solución de tratamiento.

Un séptimo paso incluye de forma adecuada destilar la solución de tratamiento posterior neutralizada para recuperar el alcohol y reciclar el alcohol para formar la solución de tratamiento.

- 20 Un octavo paso incluye de manera adecuada recuperar de los fondos de destilación del paso siete, fitoquímicos que se han solubilizado en el paso de la solución de tratamiento. Dichos fitoquímicos incluyen adecuadamente ácidos hidroxicinámicos y otros fragmentos de lignina fenólica así como algunos lignanos.

- 25 Las realizaciones de la invención también se pueden describir como un sistema para tratar material celulósico. El sistema incluye una etapa de tratamiento, una etapa de tratamiento posterior y una etapa de reciclaje/recuperación. La etapa de tratamiento incluye hacer reaccionar un material celulósico con una solución de tratamiento de hidróxido de sodio en un cosolvente de etanol/agua para producir un material celulósico tratado en una solución de tratamiento posterior. La etapa de tratamiento posterior incluye tratar la solución de tratamiento posterior con dióxido de carbono para neutralizar el álcali y precipitar una sal álcali. La etapa de reciclaje/recuperación incluye (i) separar el material celulósico tratado y la sal precipitada de la solución de tratamiento posterior neutralizada, (ii) separar la sal álcali del material celulósico tratado, (iii) recuperar el álcali recaustificando la sal álcali para producir álcali recuperado, y (iv) recuperar el etanol de la solución neutralizada de tratamiento posterior.

- 35 La etapa de reciclaje/recuperación del sistema incluye además la recuperación de los fitoquímicos de la solución de tratamiento posterior neutralizada.

Por lo tanto, el presente proceso y sistema incluye no sólo la formación de celulosas nanoporosas, sino la recuperación de álcali y alcohol, así como la producción de fitoquímicos. Dichos fitoquímicos pueden purificarse y recuperarse adecuadamente como productos individuales específicos.

- 40 Actualmente se contempla un contexto particular para el uso del método y sistema de la presente invención, aunque son posibles otros en el campo de la utilización de celulosa. Se contempla que el tratamiento de residuos agrícolas tales como rastrojo de maíz, bagazo de caña de azúcar, paja de trigo y residuos de otros cultivos de acuerdo con los métodos y el sistema de la invención es de particular valor para transformarlos en piensos de fácil digestión para animales rumiantes.

Piensos de residuos agrícolas:

- 50 Cuando se tratan residuos agrícolas con un álcali en un cosolvente de agua y un solvente polar, que es completamente miscible en agua, por ejemplo, un alcohol tal como el etanol, la estructura celulósica se abre y se vuelve nanoporosa. Simultáneamente se extraen algunos compuestos relacionados con la lignina que pueden inhibir la acción de las enzimas digestivas de los animales rumiantes. Cuando el hidróxido de sodio se convierte en carbonato de sodio o bicarbonato de sodio, algunos polisacáridos que son de menor grado de polimerización, y que se solubilizan en el primer paso, se vuelven a depositar sobre las fibras del residuo aumentando así el rendimiento en comparación con Atalla I que se puede utilizar como pienso. Los fitoquímicos extraídos en el proceso permanecen en solución y pueden separarse después de que la solución neutralizada de tratamiento posterior se separe de las fibras y del carbonato de sodio y/o bicarbonato de sodio precipitados. Estos fitoquímicos se pueden recuperar, ya que pueden tener valor si se aíslan en formas adecuadas.

- 60 En la aplicación a los residuos agrícolas para convertirlos en piensos nutritivos para animales rumiantes, el proceso de nanoporosización de los residuos comienza con el tratamiento con la solución de hidróxido de sodio en el cosolvente. En el siguiente paso, se burbujea adecuadamente dióxido de carbono en la solución de tratamiento posterior para neutralizar el NaOH y precipitar el carbonato de sodio y/o bicarbonato de sodio.

65

El siguiente paso implica la separación de los residuos tratados y el carbonato de sodio y/o bicarbonato de sodio precipitados de la solución de tratamiento posterior neutralizada. Esto se hace adecuadamente mediante cualquiera de los muchos procesos disponibles para separar sólidos de líquidos, incluyendo la filtración o centrifugación.

5 Los residuos se lavan luego con agua para disolver el carbonato de sodio y/o el bicarbonato de sodio. A continuación, los residuos convertidos pueden separarse de la solución de carbonato y/o bicarbonato de sodio mediante uno de los métodos tradicionales utilizados para lavar la biomasa celulósica, tal como la filtración por tamiz o el prensado de tornillo.

10 El carbonato de sodio y/o el bicarbonato de sodio se pueden volver a caustificar a hidróxido de sodio mediante tratamiento con cal viva, cal hidratada o cal apagada. A continuación, puede reciclarse para preparar la solución de hidróxido de sodio en el cosolvente para reutilizarla en el paso 1 del proceso general.

15 La solución de tratamiento posterior neutralizada separada de los residuos convertidos y el carbonato de sodio y/o bicarbonato de sodio precipitados se puede llevar a una columna de destilación para recuperar el etanol. Los fondos de esta destilación contendrán muchas de las sustancias separadas de los residuos agrícolas que han permanecido solubles en la solución neutralizada. Estas sustancias solubles incluirán una variedad de fitoquímicos que se pueden separar y pueden tener valor comercial.

20 Entre los fitoquímicos se encuentran los ácidos hidroxicinámicos y otros fragmentos de lignina fenólica, así como algunos lignanos. Estos se pueden separar, recuperar y refinar y tienen varios usos.

25 El material celulósico puede ser adecuadamente el rastrojo de un cultivo forrajero, convenientemente el rastrojo es rastrojo de maíz. Cuando un residuo agrícola, tal como un rastrojo, es el material celulósico y se trata de acuerdo con los métodos de la invención, el residuo tratado resultante es un pienso para animales con mayor digestibilidad en comparación con el residuo sin tratar como se muestra en los siguientes Ejemplos.

Ejemplo 1

30 El ejemplo presentado se basa en el tratamiento del rastrojo de maíz para convertirlo en pienso nutritivo para animales rumiantes. El rastrojo de maíz se trata para producir pienso mediante dos protocolos diferentes, el descrito anteriormente y, a modo de comparación, el utilizado en el proceso descrito en Atalla I. Esto mostrará que el proceso alternativo da como resultado un mayor rendimiento en la forma de pienso nutritivo.

Rastrojo de maíz para piensos

35 Todas las muestras preparadas para este estudio procedían de un lote de rastrojo de maíz cosechado del mismo campo. Las muestras fueron suministradas por el Agricultural Utilization Research Institute, en Wauseca, MN, (AURI). Antes del envío a Cellulose Sciences International (CSI - empresa del inventor), el rastrojo se trituro en AURI utilizando una pantalla de ½ pulgada y se embolsó. Se determinó mediante balance de microondas que el contenido de humedad del rastrojo era del 7.6 %.

40 Este ejemplo compara dos protocolos para tratar biomasa con una solución de NaOH de 1.5 M disuelta en una mezcla de cosolvente de 75 % de etanol y 25 % de agua.

45 Con el fin de evaluar el efecto del segundo protocolo sobre el rendimiento, se pesaron 6 muestras, con pesos ajustados a la humedad de 1.000 a 1.004 g. Dos fueron tratadas de acuerdo con un primer protocolo y cuatro fueron tratadas de acuerdo con un segundo protocolo.

50 El primer protocolo es el siguiente: Las muestras se ubican en tubos de centrifuga de 50 ml y se llenan con la solución de hidróxido de metal alcali (en este caso NaOH) y se agitan durante 5 minutos en un agitador de laboratorio. Posteriormente, las muestras se centrifugan y decantan. A continuación, los tubos se rellenan con la mezcla de cosolventes y se agitan durante otros 5 minutos, se centrifugan y se decantan de nuevo. Esto se repite de manera que los sólidos restantes se lavan tres veces con cosolvente y luego se lavan con agua hasta que el pH esté por debajo de aproximadamente 8.5. Los sólidos residuales de cada muestra se decantan sobre almohadillas de filtro de fibra de vidrio taradas y se secan en una balanza de microondas para determinar el rendimiento de cada muestra.

55 Las dos muestras tratadas de acuerdo con este primer protocolo tenían un producto nanodesagregado seco de un rendimiento promedio del 73.58 % con una desviación estándar del 1.06 %.

60 El segundo protocolo es el siguiente: Las muestras se ubican en tubos de centrifuga de 50 ml y se llenan con la mezcla de hidróxido de metal alcali (en este caso NaOH) y se agitan durante 5 minutos en un agitador de laboratorio. Luego se inserta una boquilla y una sonda de pH en cada tubo, y el dióxido de carbono burbujea a través del fluido hasta que el pH se reduce a alrededor de 8. Los tubos se vuelven a tapar, centrifugar y decantar. Luego se llenan con agua y se agitan (se lavan) durante 5 minutos, se centrifugan y se lavan dos veces más con agua durante 5 minutos en cada

lavado. Los sólidos residuales de cada muestra se decantan sobre almohadillas de filtro de fibra de vidrio taradas y se secan en una balanza de microondas para determinar el rendimiento de cada muestra.

Las cuatro muestras tratadas de acuerdo con el segundo protocolo tenían un producto nanodesagregado seco de un rendimiento promedio del 85.87 % con una desviación estándar del 2.22 %.

Los resultados demuestran el uso ventajoso del segundo protocolo de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo 2

Digestibilidad del rastrojo de maíz y extracción fitoquímica

Este ejemplo demuestra dos beneficios adicionales clave del tratamiento del rastrojo de maíz mediante el proceso descrito anteriormente. El primero es la digestibilidad mejorada del rastrojo de maíz tratado en relación con el rastrojo no tratado. El segundo es la extracción de fitoquímicos valiosos durante el proceso.

El protocolo de tratamiento para el rastrojo de maíz fue similar al segundo protocolo del Ejemplo 1 con respecto a la solución utilizada, excepto que la primera etapa de tratamiento fue de 60 minutos en lugar de 5 minutos. En este ejemplo, se colocaron 50 g de ODW de rastrojo de maíz en un reactor agitado, junto con 950 ml de solución de tratamiento (75 % de etanol, 25 % de mezcla de cosolvente de agua, con 57 g de hidróxido de sodio disuelto en la mezcla). Después de agitar durante una hora, se roció dióxido de carbono a través de la mezcla hasta que el pH fue de aproximadamente 9. La mezcla se filtró luego por medio de un embudo Buchner y un montaje de matraz de vacío. Los sólidos posteriores a la filtración se lavaron para eliminar el carbonato de sodio precipitado y cualquier solución de tratamiento residual, y se secaron para el análisis de digestibilidad. Además, el filtrado se retuvo para la recuperación de los fitoquímicos extraídos del rastrojo de maíz.

Digestibilidad

Los estudios de digestibilidad se llevaron a cabo en el University of Wisconsin Department of Dairy Science. Las muestras preparadas como se describe a continuación se insertaron en el rumen de las vacas canuladas con el fin de monitorizar las ratas de digestión.

Se molieron muestras de rastrojo de maíz tanto tratado como sin tratar a 2 mm a través de un molino Wiley. Después, las muestras se pesaron en bolsas de filtro de fibra Ankom F57, y cada muestra se duplicó para cada punto de tiempo para cada una de las dos vacas canuladas utilizadas para este ensayo. Las bolsas se ubicaron en el rumen de cada vaca por períodos de tiempo de 0, 12, 24, 30, 36, 42, 48, 96, 120 y 240 horas, con las bolsas ubicadas en orden inverso. Todas las bolsas se retiraron al mismo tiempo y se ubicaron en hielo antes de enjuagarlas en una lavadora de ropa con agua fría durante dos ciclos de enjuague de 12 minutos. Después del enjuague, las bolsas se ubicaron en un horno de aire forzado durante 48 horas a 60 °C y luego se analizaron para determinar la Fibra Detergente Neutra (NDF) utilizando el analizador de fibra Ankom 200 (ANKOM Technology, Macedonia, NY), así como sulfito de sodio y alfa amilasa (Ferreira y Mertens, 2007).

A continuación, las muestras se enjuagaron con acetona dos veces durante cinco minutos, se secaron al aire en una campana durante algunas horas y se ubicaron en un horno de aire forzado durante 48 horas a 60°C. Luego se pesaron las muestras y se calcularon los residuos de NDF. Además, se calcularon las ratas de digestión.

La Fibra Detergente Neutra (NDF) es la medida más común de fibra utilizada para el análisis de piensos para animales. El NDF mide la mayoría de los componentes estructurales de las células vegetales, es decir, lignina, hemicelulosas y celulosa, pero no pectinas, proteínas, azúcares o lípidos.

La medida más completa de digestibilidad que es relevante en la nutrición de rumiantes se ha definido como la Digestibilidad de la Fibra Detergente Neutral del Tracto Total o TTNDFD. Combina parámetros relacionados con las ratas de digestión con parámetros relacionados con el tiempo de permanencia de la fibra en el tracto digestivo del animal. Los datos generados a partir de los experimentos descritos anteriormente se utilizaron para calcular el TTNDFD para las muestras de rastrojo de maíz tratadas mediante el protocolo descrito anteriormente y las muestras del rastrojo de maíz sin tratar. Los resultados se muestran en la Tabla 1

Tabla 1
Comparación de la digestibilidad de rastrojos tratados y no tratados

	Rastrojo no tratado in Situ	Rastrojo tratado in Situ
NDF digerible	69.3	90.0
Digestión de fibra (%/hora)	2	6.2
TTNDFD	33.0	69.9

Los resultados presentados en la Tabla 1 revelan que se incrementaron todos los parámetros relevantes para el rastrojo nanoporoso tratado. La rata de digestión se triplicó, mientras que el TTNDFD fue más del doble.

Fitoquímicos

La fase líquida separada después de la neutralización se trató para recuperar los fitoquímicos solubilizados durante el tratamiento. El primer paso fue evaporar el componente etanol del cosolvente. Los fitoquímicos permanecieron en solución en el componente acuoso restante. A continuación, se liofilizó el componente acuoso. Los fitoquímicos recuperados fueron aproximadamente del 6 % al 7 % del peso seco del rastrojo de maíz original.

Los análisis de los fitoquímicos sugieren que consisten en dos componentes principales. El primero son los residuos de oligosacáridos muy probablemente de las hemicelulosas que son parte integral de la estructura de la pared celular vegetal. El segundo es una serie de ácidos hidroxicinámicos y sus oligómeros.

Se cree que los ácidos hidroxicinámicos y sus oligómeros tienen un papel doble en la planta. Forman enlaces entrecruzados entre los polisacáridos reforzando así la fuerza de la pared celular. También son inhibidores de la acción de las enzimas digestivas de los animales rumiantes como parte de la adaptación evolutiva de las gramíneas contra la depredación por herbívoros.

Sin embargo, además, los ácidos hidroxicinámicos y sus oligómeros son potentes antioxidantes que pueden inhibir la acción de las enzimas oxidativas utilizadas por los patógenos de las plantas para degradar las estructuras de las plantas. Se hace referencia a la FIG. 2 en la que se muestra un análisis del extracto fitoquímico por HPLC. La detección se realiza mediante absorción UV, por lo que solo aparecen los ácidos hidroxicinámicos y sus oligómeros.

Todos los picos en tiempos de elución menores de 20 minutos están asociados con ácidos hidroxicinámicos en su forma monomérica, mientras que los que eluyen después de 25 minutos son forma oligomérica. Sobre la base de estudios anteriores de las formas oligoméricas, se anticipa que las formas diméricas son principalmente dímeros del ácido ferúlico. Se observa que en el intervalo de elución entre 23 minutos y 40 minutos se encuentra un pico ancho con múltiples picos pequeños superpuestos. Estas son probablemente las múltiples formas diméricas y oligoméricas que se sabe que resultan de las reacciones de acoplamiento de radicales libres durante la maduración de la pared celular. Se superpone un solo pico fuerte a los 29.6 minutos. Parece más probable que esto represente una forma dimérica de ácido ferúlico que incluye una subestructura estilbeno que probablemente se forma dentro de la célula en lugar de como resultado de reacciones de acoplamiento de radicales libres. Se sabe que tales estructuras son antioxidantes particularmente eficaces que pueden proteger a la planta contra las enzimas oxidativas utilizadas por los patógenos para atacar las estructuras de la pared celular de la planta.

En resumen, las realizaciones de la invención presentadas en la solicitud proporcionan un método adecuado para una producción a gran escala de materiales celulósicos nanoporosos con recuperación y reciclaje ventajosos de reactivos. Las realizaciones también proporcionan un método para producir un pienso para animales con base en plantas o con base en celulosa de mayor digestibilidad, preparado mediante el tratamiento del pienso de acuerdo con los métodos de la invención. Además, las realizaciones de la invención proporcionan fitoquímicos extraídos de materiales celulósicos de acuerdo con los métodos de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un método para tratar y estabilizar un material celulósico, que comprende
 - 5 a) poner en contacto un material celulósico con una solución de tratamiento de un álcali en un cosolvente de alcohol/agua para producir una celulosa nanodesagregada y fitoquímicos disueltos en una solución de tratamiento posterior,
 - 10 b) tratar la solución de tratamiento posterior con un ácido para reducir el pH, neutralizar el álcali y precipitar el álcali como una sal álcali para producir una solución de tratamiento posterior neutralizada y una celulosa nano-desagregada estabilizada, reduciendo así el pH de la solución de tratamiento hasta un nivel tal que la celulosa nanodesagregada no se mercerice tras la exposición al agua, teniendo la solución de tratamiento posterior neutralizada la celulosa nanodesagregada estabilizada, la sal álcali precipitada y los fitoquímicos disueltos.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, que comprende además
 - c) separar la celulosa nanodesagregada y la sal precipitada de la solución de tratamiento posterior neutralizada,
 - d) separar la sal álcali de la celulosa nanodesagregada, y
 - 20 e) recuperar el álcali recaustificando la sal álcali para producir el álcali recuperado.
3. El método de la reivindicación 1, en el que:
 - 25 (A) el ácido es ácido carbónico formado al disolver/hacer reaccionar dióxido de carbono (CO₂) en/con una solución de tratamiento posterior; o
 - (B) la solución de tratamiento posterior tiene un pH en el intervalo de 7-11 al final de la neutralización.
- 30 4. El método de la reivindicación 2, que además comprende:
 - (A) reciclar el alcalino recuperado para formar una solución de tratamiento; o
 - (B) destilar la solución de tratamiento posterior neutralizada del paso (c) para recuperar el alcohol y reciclar el alcohol recuperado para formar la solución de tratamiento.
- 35 5. El método de la reivindicación 1:
 - (A) que comprende además recuperar los fitoquímicos de la solución de tratamiento posterior neutralizada; o
 - 40 (B) en el que el material celulósico incluye rastrojo de maíz, paja de trigo, rastrojo de soja, mazorcas de maíz, paja de arroz, cáscaras de arroz, fibra de maíz, paja de cebada, paja de canola, paja de avena, cáscaras de avena, cortezas y follaje de árboles, rastrojo de cultivos forrajeros y combinaciones de los mismos; o
 - 45 (C) en el que el álcali es un hidróxido de metal álcali y la sal álcali es una sal de metal álcali, preferiblemente en el que el hidróxido de metal álcali es hidróxido de sodio y la sal de metal álcali es carbonato de sodio/bicarbonato de sodio.
6. El método de la reivindicación 2, en el que la sal álcali es carbonato de sodio/bicarbonato de sodio y el carbonato/bicarbonato de sodio se recaustiza mediante tratamiento con cal viva, cal hidratada o cal apagada.
- 50 7. El método de la reivindicación 1, en el que los fitoquímicos incluyen ácidos hidroxicinámicos, fragmentos de lignina fenólica y lignanos.
8. Un método para procesar un material celulósico que comprende los pasos de:
 - 55 (i) tratar un material celulósico con una solución de tratamiento de hidróxido de sodio en un cosolvente de etanol/agua para producir una celulosa nanodesagregada y fitoquímicos disueltos en una solución de tratamiento posterior;
 - (ii) ajustar el pH de la solución de tratamiento posterior disolviendo dióxido de carbono en la solución de tratamiento posterior para producir una solución de tratamiento posterior neutralizada que tenga un pH entre aproximadamente 7 y aproximadamente 11, reaccionando el dióxido de carbono con el hidróxido de sodio disuelto en la solución de tratamiento posterior para precipitar carbonato/bicarbonato de sodio, teniendo la solución de tratamiento posterior neutralizada una celulosa nanodesagregada, los fitoquímicos y el carbonato/bicarbonato de sodio precipitado;
 - 60 (iii) separar la celulosa nanodesagregada y el carbonato/bicarbonato de sodio precipitado de la solución de tratamiento posterior neutralizada;
 - 65

- (iv) separar la celulosa nanodesagregada del carbonato/bicarbonato de sodio precipitado;
- 5 (v) recaustificar el carbonato/bicarbonato de sodio para producir hidróxido de sodio recuperado; y
- (vi) recuperar el etanol de la solución de tratamiento posterior neutralizada.
9. El método de la reivindicación 8, que además comprende:
- 10 (A) reciclar el hidróxido de sodio recuperado para formar la solución de tratamiento; o
- (B) reciclar el etanol recuperado para formar la solución de tratamiento; o
- 15 (C) recuperar los fitoquímicos de la solución de tratamiento posterior neutralizada.
10. El método de la reivindicación 1, en el que el material celulósico es un pienso para animales con base en plantas, preferiblemente en el que el pienso para animales es el rastrojo de un cultivo forrajero.
- 20 11. Un método de tratamiento de un pienso para animales con base en plantas para mejorar la digestibilidad del pienso que comprende tratar un pienso para animales de acuerdo con el método de la reivindicación 1.
12. El método de la reivindicación 1, en el que el método es un método de producción a escala comercial.

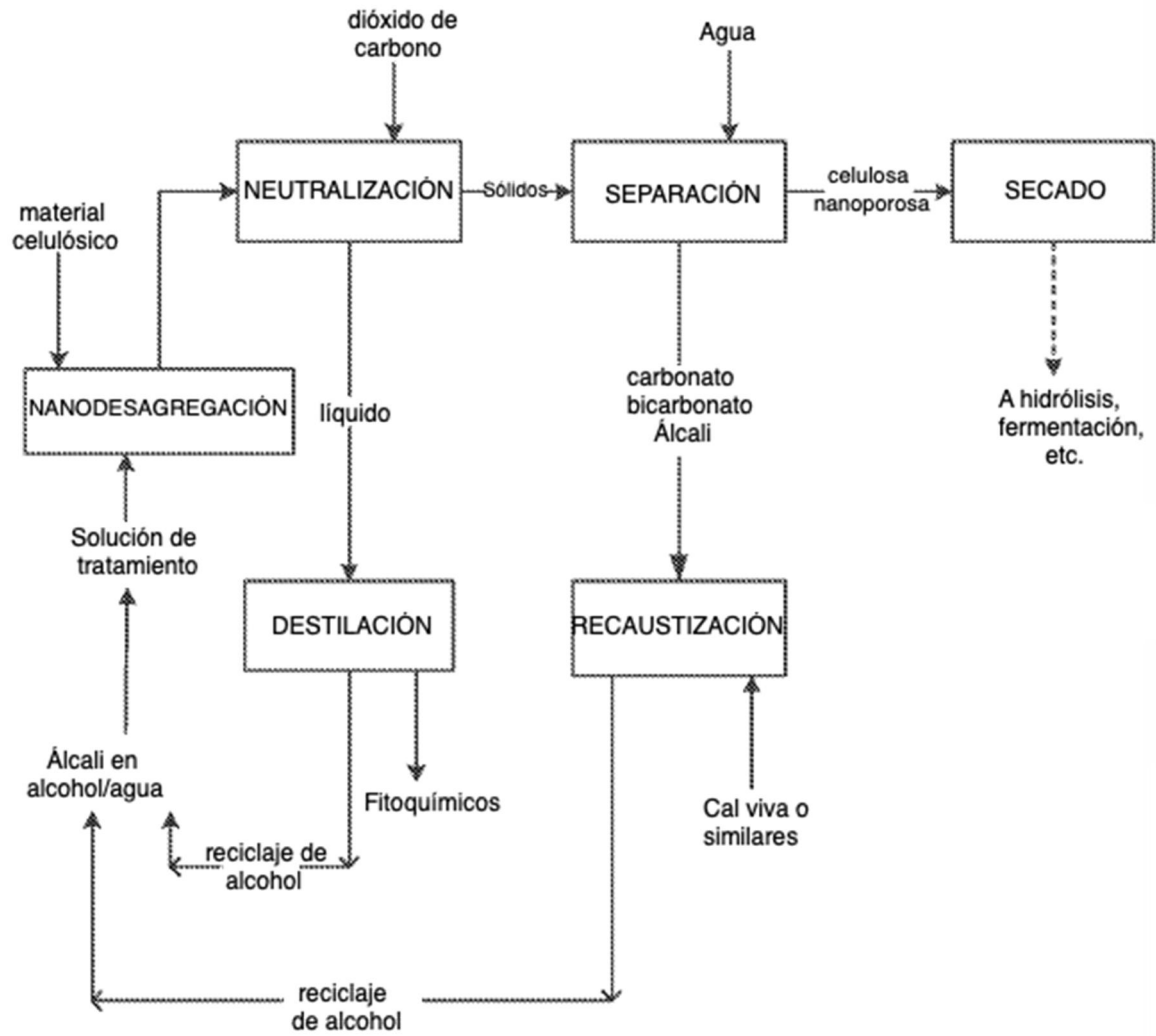


FIG. 1

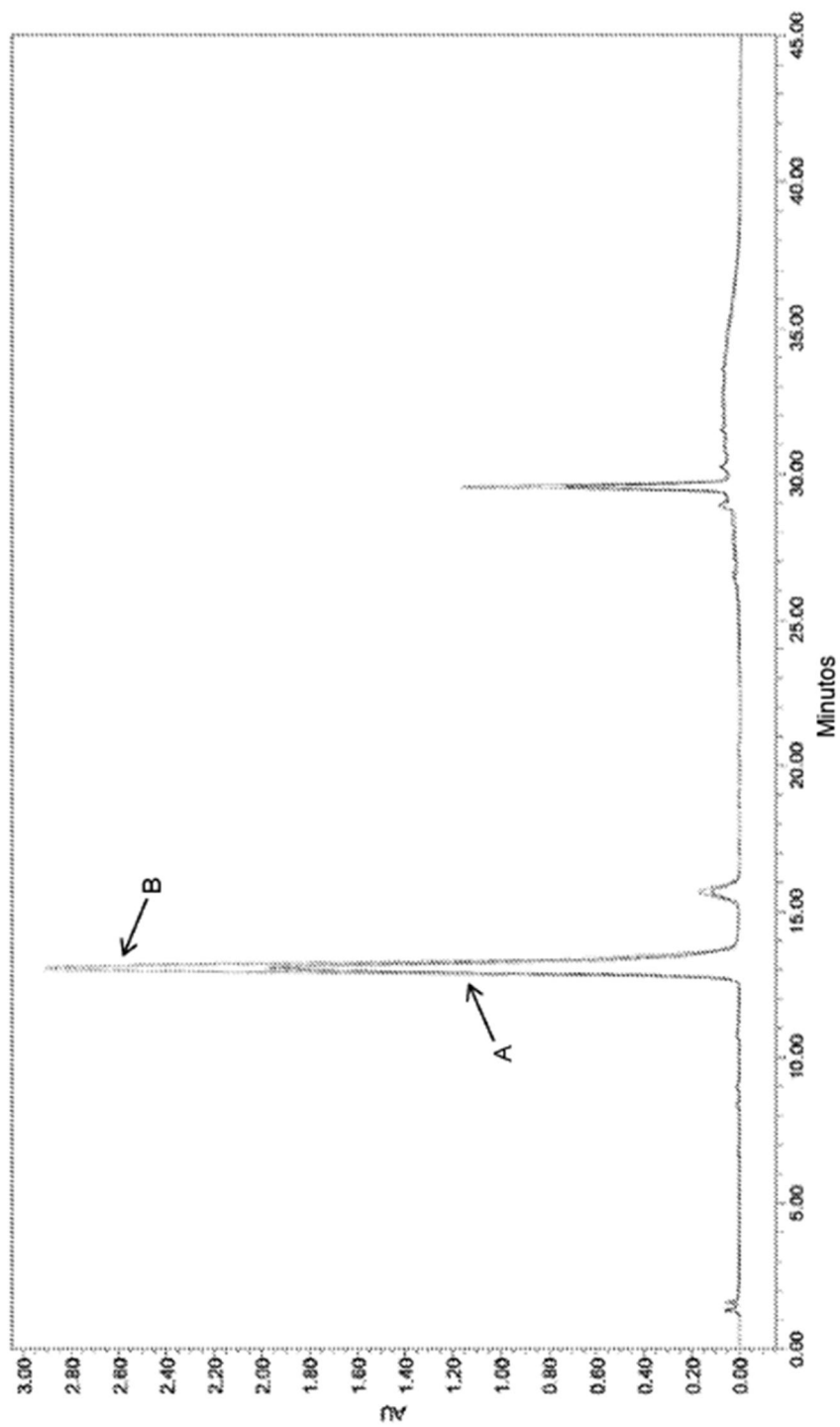


Figura 2: HPLC de extracto de rastrojo de maíz (solvente de agua). Muestra la presencia de 3 picos predominantes que tienen características espectrales de ácidos hidroxicinámicos. Cromatogramas extraídos son 320 nm (B) y 280 nm(A).

Los números 280 nm y 320 nm presentes en la longitud de onda a la que la detección se lleva a cabo.

024470-9008\19868189.1

FIG. 2