



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

(11) PI 0604378-0 B1



(22) Data de Depósito: 26/10/2006

(45) Data da Concessão: 11/08/2015
(RPI 2327)

(54) Título: MÉTODO PARA A RECUPERAÇÃO DE UM SAL INORGÂNICO DURANTE O PROCESSAMENTO DE UMA MATÉRIA LIGNOCELULÓSICA.

(51) Int.Cl.: B27K9/00

(73) Titular(es): Iogen Energy Corporation

(72) Inventor(es): Brian Foody, Jeffrey S. Tolan, Vijay Anand, Ziyad Rahme

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MÉTODO PARA A RECUPERAÇÃO DE UM SAL INORGÂNICO DURANTE PROCESSAMENTO DE UMA MATÉRIA-PRIMA LIGNOCELULÓSICA"**.

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção refere-se a um método para o processamento de matérias-primas lignocelulósicas. Mais especificamente, a presente invenção apresenta um método para a recuperação de sal inorgânico durante o processamento de matérias-primas lignocelulósicas.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

10 Etanol combustível é atualmente preparado a partir de matérias-primas como amido de milho, cana-de-açúcar e beterrabas. A produção de etanol a partir dessas fontes não pode crescer muito mais, pois a maior parte das terras aráveis adequadas para a produção dessas colheitas está em uso. Além disso, essas matérias-primas podem ser caras, pois competem
15 com a cadeia alimentar humana e animal. Finalmente, o uso de combustíveis fósseis, com a liberação associada de dióxido de carbono e outros produtos, para o processo de conversão é um impacto ambiental negativo do uso dessas matérias-primas.

 A produção de etanol combustível a partir de matérias-primas
20 celulósicas representa uma alternativa atraente para as matérias-primas de etanol combustível até agora usadas. A celulose é o polímero natural mais abundante, de modo que há um enorme potencial não explorado para seu uso como uma fonte de etanol. Matérias-primas celulósicas também são baratas, pois não têm muitos outros usos. Outra vantagem da produção de
25 etanol a partir de matérias-primas celulósicas é que a lignina, que é um subproduto do processo de conversão de celulose, pode ser usada como um combustível para acionar o processo de conversão, evitando, dessa forma, o uso de combustíveis fósseis. Vários estudos concluíram que, quando o ciclo inteiro é levado em consideração, o uso de etanol produzido a partir de celulose não gera quase nenhum gás de efeito estufa.
30

 As matérias-primas celulósicas que são as mais promissoras para a produção de etanol incluem (1) refugos agrícolas, como palha de mi-

lho, palha de trigo, palha de cevada, palha de canola, palha de arroz e palha de soja; (2) gramíneas, como "switch grass", Miscanto, capim-de-corda e alpiste, (3) refugos florestais, como choupo e serragem, e (4) resíduos de processamento de açúcar, como bagaço e polpa de beterraba.

5 Independentemente da matéria-prima usada, a primeira etapa envolve a manipulação e a redução do tamanho do material. A matéria-prima tem de ser transportada para a instalação. Isso é feito mediante transporte por caminhões, seguido por colocação da matéria-prima em correias transportadoras, para serem transportadas para dentro da instalação. As partículas
10 da matéria-prima têm de ser, então, reduzidas ao tamanho desejado, para serem adequadas para manipulação nas etapas de processamento subsequentes.

 A primeira etapa do processo é um tratamento químico, que em geral envolve o uso de vapor ou água aquecida, juntamente com ácido ou
15 álcali, para degradar o material fibroso. O tratamento químico é realizado como um processo de conversão direta - hidrólise ácida ou hidrólise alcalina - ou como um pré-tratamento antes da hidrólise enzimática.

 No processo de hidrólise ácida, a matéria-prima é submetida a vapor e ácido sulfúrico a uma temperatura, concentração de ácido e duração
20 que sejam suficientes para hidrolisar a celulose em glicose e hemicelulose em xilose e arabinose. O ácido sulfúrico pode ser concentrado (25 - 90% p/p) ou diluído (3 - 8% p/p). A glicose, xilose e arabinose são, então, fermentadas em etanol usando-se levedura, e o etanol é recuperado e purificado por destilação. Um problema com a hidrólise ácida concentrada é que os
25 elevados níveis de ácido concentrado requeridos precisam de recuperação e reutilização de mais de 99% do ácido no processo. A recuperação dessa alta proporção de ácido é particularmente difícil devido à alta viscosidade e corrosividade do ácido concentrado.

 No processo de hidrólise alcalina, a matéria-prima é submetida a
30 vapor e hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio a uma temperatura, concentração e período de tempo que sejam suficientes para hidrolisar a celulose em glicose e a hemicelulose em xilose e arabinose. O álcali é concentra-

do (15 - 50% p/p). A glicose, xilose e arabinose são, então, fermentadas em etanol usando-se levedura, e o etanol é recuperado e purificado por destilação. Um problema com a hidrólise alcalina é que os altos níveis de álcali requeridos necessitam da recuperação e reutilização de mais de 99% do álcali no processo. A recuperação dessa elevada proporção de álcali é particularmente difícil, devido à alta viscosidade do álcali concentrado.

No processo de hidrólise enzimática, a matéria-prima é primeiro pré-tratada com ácido ou base, sob condições mais suaves do que nos processos de hidrólise ácida ou alcalina, de modo que a área de superfície da celulose exposta seja muito aumentada, enquanto a matéria-prima fibrosa é convertida em uma textura lamacenta. Durante o pré-tratamento com ácido, muito da hemicelulose é hidrolisada, mas há pouca conversão da celulose em glicose. A celulose é hidrolisada em glicose em uma etapa subsequente, que usa enzimas celulase, e o tratamento com vapor/ácido nesse caso é conhecido como pré-tratamento. Os ácidos usados no pré-tratamento incluem tipicamente ácido sulfúrico em explosão de vapor e pré-tratamentos por bateladas e em fluxo contínuo e também ácido sulfúrico e ácido fosfórico.

Alguns métodos de pré-tratamento com álcali descritos na técnica anterior, como aqueles que envolvem amônia concentrada, não hidrolisam hemicelulose, mas, ao invés, a base reage com grupos ácidos presentes na hemicelulose, abrindo a superfície do substrato. Além disso, a amônia concentrada altera a estrutura cristalina da celulose, de modo que seja mais suscetível à hidrólise. Exemplos dessas bases tipicamente usadas no pré-tratamento incluem amônia ou hidróxido de amônio. A celulose é hidrolisada em glicose em uma etapa subsequente que usa enzimas celulase, embora também seja possível hidrolisar a celulose, além da hemicelulose, usando hidrólise com ácido após o pré-tratamento alcalino.

A hidrólise da celulose, quer por hidrólise com ácido ou álcali, quer por enzimas celulase após o pré-tratamento com ácido ou base, é seguida pela fermentação do açúcar em etanol. O etanol é, então, recuperado por destilação.

Há vários problemas que têm de ser superados para que a con-

versão de biomassa celulósica em açúcar ou etanol seja comercialmente viável. Em particular, há uma grande quantidade de sal inorgânico presente na matéria-prima. Além disso, sal inorgânico é gerado no processo, em particular, durante a neutralização do ácido ou álcali usado no pré-tratamento
5 ou hidrólise. O sal inorgânico tem um impacto adverso sobre os processos de hidrólise enzimática e fermentação com levedura. Além disso, a compra do ácido e álcali e o descarte do sal são caros.

Se a matéria-prima pré-tratada for submetida a hidrólise enzimática por enzimas celulase, o pH da matéria-prima pré-tratada está tipicamente entre cerca de 4 - 6. Enzimas celulase produzidas pelo fungo *Trichoderma*, que são as principais fontes de celulase para conversão de celulose, exibem uma atividade ótima a pH 4,5 a 5,0. Essas enzimas exibem pouca atividade abaixo de pH 3 ou acima de pH 6. Micróbios que fermentam o açúcar incluem leveduras e bactérias *Zymomonas*. As leveduras são ativas a pH
15 4 - 5, ao passo que *Zymomonas* são ativas a pH 5 - 6. Um tratamento químico ácido é freqüentemente realizado a um pH de cerca de 0,8 a 2,0, de modo que uma quantidade significativa de álcali tem de ser adicionada para aumentar o pH até a faixa requerida para a fermentação microbiana e a hidrólise enzimática. Um pré-tratamento alcalino freqüentemente é realizado a
20 um pH de 9,5 a 12, de modo que uma quantidade significativa de ácido tem de ser adicionada para diminuir o pH até a faixa requerida para hidrólise enzimática e fermentação microbiana.

Quando se realiza um pré-tratamento ácido, o álcali que normalmente é usado para a neutralização do ácido é hidróxido de sódio, mas
25 hidróxido de potássio e hidróxido de amônio também foram relatados. Os elevados níveis requeridos desses compostos aumentam os custos do processo.

Embora a suspensão neutralizada esteja em uma faixa de pH que é compatível com leveduras ou bactérias fermentadoras ou enzimas
30 celulase, a concentração de sal inorgânico é suficientemente alta para inibir os micróbios ou enzimas. O sal inorgânico também pode causar uma degradação do açúcar, particularmente da xilose, em processos de evaporação e

destilação que são realizados a jusante da hidrólise.

Um método de pré-tratamento conhecido utilizando uma base é conhecido como Explosão de Congelamento de Amônia e, mais recentemente, como a Explosão de Fibra de Amônia ou processo "AFEX". O processo envolve o contato da matéria-prima lignocelulósica com amônia líquida em um recipiente de pressão. O contato é mantido durante um tempo suficiente para permitir que a amônia inche (isto é, descristalize) as fibras de celulose, e a pressão é, então, rapidamente reduzida, o que faz com que a amônia vaporize instantaneamente ou ferva e arrebe a estrutura de fibras de celulose. (Vide patentes norte-americanas nº 5.171.592, 5.037.663, 4.600.590, 6.106.888, 4.356.196, 5.939.544, 6.176.176, 5.037.663 e 5.171.592, que são aqui incorporadas por referência).

O processo AFEX tipicamente requer a adição de amônia a elevadas concentrações. Devido ao alto custo da amônia, os métodos de pré-tratamento AFEX envolvem a recuperação da amônia vaporizada instantaneamente, que, por sua vez, é reciclada para a etapa de pré-tratamento. Entretanto, o processo de recuperação de amônia não remove toda a amônia da matéria-prima pré-tratada. A incapacidade de recuperar essa amônia residual diminui a economia do processo.

A patente norte-americana nº 4.644.060 descreve um método de pré-tratamento que envolve o contato de matérias-primas lignocelulósicas com amônia. Isso é seguido por vaporização instantânea para recuperar e reutilizar a amônia. O material pré-tratado é, então, submetido à hidrólise enzimática com celulasas. Antes da hidrólise enzimática, o pH da matéria-prima pré-tratada é neutralizado por adição de ácido clorídrico. Como resultado do tratamento com celulase, a maior parte da celulose disponível foi hidrolisada em glicose, e 78% do xilano disponível foi hidrolisado em xilobiose e xilose. Entretanto, uma desvantagem desse método é que o processo de recuperação de amônia não remove toda a amônia da matéria-prima pré-tratada, o que limita a viabilidade econômica do método.

O álcali que é usado durante o processamento da matéria-prima lignocelulósica pode ser solúvel ou insolúvel. Um exemplo de álcali insolúvel

é a cal, que é tipicamente usada para neutralizar ácidos e precipitar inibidores de enzimas celulase durante o pré-tratamento. Também se conhece o pré-tratamento de matérias-primas lignocelulósicas com cal hidratada (hidróxido de cálcio). Entretanto, há inúmeros problemas associados ao uso de cal, incluindo: (1) o descarte da cal; (2) a precipitação de cálcio, que leva a incrustações a jusante; (3) o custo da cal; e (4) sua ineficácia para remover completamente inibidores de enzimas e levedura.

Holtzapple (patente norte-americana nº 5.865.898) descreve um pré-tratamento alcalino que usa cal hidratada insolúvel (hidróxido de cálcio). Depois do pré-tratamento alcalino, o pH é reduzido a um pH suscetível a hidrólise enzimática usando-se ácido acético. A biomassa pré-tratada é digerida, e produtos utilizáveis, como álcoois, ácidos orgânicos, açúcares, cetonas, amidos, ácidos graxos, são separados da mistura restante ou residual. O hidróxido de cálcio é recuperado por reação do material pré-tratado com dióxido de carbono para convertê-lo em carbonato de cálcio. Os sólidos insolúveis residuais, compreendendo lignina e carbonato de cálcio, são aquecidos em um forno de calcinação para converter o carbonato de cálcio em hidróxido de cálcio. Entretanto, esse é um processo muito caro e demorado, que envolve a manipulação e o processamento de uma grande quantidade de sais insolúveis. Conseqüentemente, não foi possível, até agora, tornar esse processo economicamente viável.

A patente norte-americana nº 6.043.392 (Holtzapple et al.) emprega uma etapa de pré-tratamento com cal antes da produção de ácidos graxos voláteis durante a fermentação de biomassa lignocelulósica por bactérias anaeróbicas ou termofílicas. Depois do tratamento com cal, a cal é removida por drenagem da água contendo cal da biomassa, seguida por fermentação com bactérias anaeróbicas. Os organismos anaeróbicos convertem, então, a biomassa em ácidos orgânicos, como ácido acético, ácidos propiônico e butírico. Os ácidos orgânicos produzidos por esses processos de fermentação podem ser concentrados e convertidos em cetonas por pirólise em um conversor térmico. Os sais de cálcio podem ser precipitados por evaporação, secados e pirolisados para produzir carbonato de cálcio sólido.

O carbonato de cálcio pode ser enviado a um forno de calcinação para regenerar a cal, que pode ser, então, misturada com água para produzir uma corrente de cal dissolvida e insolúveis. Os minerais podem ser recuperados de uma corrente lateral de carbonato de cálcio ou dos insolúveis e vendidos como fertilizante. Alternativamente, os ácidos orgânicos são tratados com uma amina terciária e dióxido de carbono para produzir um complexo de ácido/amina que se decompõe formando um ácido e uma amina com diferentes volatilidades. O ácido pode ser, então, separado da amina por destilação, e minerais precipitados que se acumulam no fundo da coluna de destilação podem ser recuperados. Embora Holtzapple et al. descrevam um método eficaz para o isolamento de ácidos orgânicos produzidos durante a fermentação com um pré-tratamento alcalino, o método envolve pré-tratamento com cal insolúvel, que está sujeita às desvantagens acima descritas.

O tratamento com álcali de matérias-primas lignocelulósicas também foi empregado para produzir rações para animais. Nesse caso, o tratamento com álcali aumenta o valor alimentício da matéria-prima ao tornar a celulose mais acessível à digestão por ruminantes. A patente norte-americana nº 4.048.341 descreve um processo desses para a produção de ração animal. Depois do tratamento químico com álcali, o material lignocelulósico é tratado com ácido para neutralizar a ração. Entretanto, o processo está limitado à produção de ração animal, e não há nenhuma exposição da produção de uma corrente de açúcar.

Wooley et al. (In Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzyme Hydrolysis Current and Future Scenarios (1999), Technical Report, Laboratório Nacional de Energia Renovável, pp. 16 - 17) descrevem um processo de tratamento de material lignocelulósico utilizando banho de cal após pré-tratamento com ácido. Lascas de madeira moídas são primeiro pré-tratadas com ácido sulfúrico diluído, seguido por hidrólise enzimática e fermentação. Após o pré-tratamento, o líquido e os sólidos resultantes são resfriados instantaneamente para vaporizar uma grande quantidade de água e inibidores da reação de fermentação a jusante. Depois de uma troca de íons

para remover o ácido acético, o material é banhado em cal por adição de cal para elevar o pH até 10. O líquido é, então, ajustado em pH 4,5, o que resulta na formação de cristais de gesso (CaSO_4). Esses cristais podem ser removidos do líquido por um hidrociclone e filtração em tambor rotativo em série. Embora o processo descreva a remoção do gesso após o tratamento com ácido, os investigadores não resolvem os problemas associados à remoção de sal de cálcio insolúvel.

A patente norte-americana nº 6.478.965 (Holtzapple et al.) descreve um método para o isolamento de sais carboxilato formados como um produto durante a fermentação de biomassa lignocelulósica por bactérias anaeróbicas. Um caldo de fermentação, que contém sal carboxilato diluído em solução aquosa, é posto em contato com uma amina secundária ou terciária de baix peso molecular que tenha elevada afinidade pela água e baixa afinidade pelo sal carboxilato. Isso permite que a água seja seletivamente extraída, enquanto o sal carboxilato permanece no caldo de fermentação e se torna concentrado, de modo que possa ser facilmente recuperado. O sal carboxilato pode ser adicionalmente concentrado por evaporação, secado ou convertido em uma solução de ácido carboxílico mais concentrada. Embora Holtzapple et al. descrevam um método eficaz para o isolamento de produtos de fermentação de carboxilato, não abordam a recuperação de sal inorgânico da própria matéria-prima ou de sal inorgânico que surja a partir dos ácidos e bases usados durante o processamento das matérias-primas lignocelulósicas.

A patente norte-americana nº 5.124.004 (Grethlein et al.) descreve um método para a concentração de uma solução de etanol por destilação. O método envolve, em primeiro lugar, a concentração parcial da solução de etanol por destilação e a remoção da corrente de vapor. Em seguida, a temperatura de condensação do vapor é elevada acima da temperatura de evaporação de um líquido de recaldeira usado no processo (um líquido de sorvedouro térmico). A corrente de vapor é, então, usada para aquecer o líquido de recaldeira, e vapor parcialmente enriquecido é, então, removido e condensado. A corrente condensada é introduzida em uma coluna de desti-

lação extrativa e concentrada na presença de um sal adicionado para aumentar a volatilidade do etanol. O método apresenta o benefício de que as exigências de calor da destilação são reduzidas, pois o vapor requerido para aquecer o sistema não precisa ser fornecido por uma fonte externa. Entretanto, não há nenhuma discussão quanto à recuperação e remoção dos sais adicionados durante a etapa de destilação final.

A patente norte-americana nº 5.177.008 (Kampen) descreve a recuperação de subprodutos de fermentação, a saber, glicerol, betaína, ácido L-piroglutâmico, ácido succínico, ácido lático e sulfato de potássio, produzidos durante a fabricação de etanol a partir de beterrabas. O processo envolve a fermentação da matéria-prima, coleta do etanol por destilação e, então, recuperação dos subprodutos restantes no fundo do alambique. Os subprodutos são isolados primeiro por centrifugação dos resíduos do alambique e realização de uma microfiltração para clarificar ainda mais a solução. O permeado resultante é, então, concentrado a uma concentração de sólidos de 50 - 75%. A solução concentrada é primeiro submetida a uma etapa de cristalização para recuperar sulfato de potássio e, então, enviada para uma etapa de separação cromatográfica para a recuperação subsequente de glicerol, betaína, ácido succínio, ácido L-piroglutâmico ou ácido lático. O sulfato de potássio está presente na matéria-prima, e sua concentração é aumentada pelo resfriamento da solução e/ou pela adição de ácido sulfúrico como parte da cristalização. O processo de Kampen tem várias vantagens, como economia de energia e água e elevadas concentrações de sólidos. Entretanto, não há nenhuma discussão de um pré-tratamento químico de material lignocelulósico com ácido ou álcali ou de uma etapa de neutralização com ácido ou álcali antes da hidrólise enzimática e fermentação e dos problemas associados com a presença de sais de sódio e magnésio que surgem com esse pré-tratamento. Além disso, como Kampen et al. usaram beterrabas, foram capazes de cristalizar sulfato de potássio diretamente dos resíduos do alambique, e não abordam a recuperação dos resíduos de alambique de misturas de sais com altos níveis de impurezas que não se cristalizem. O pré-tratamento com ácido de matérias-primas lignocelulósicas

resulta em misturas de sais inorgânicos nos resíduos de alambique que não podem ser diretamente cristalizadas.

As patentes norte-americanas nº 5.620.877 e 5.782.982 (Farone et al.) descrevem um método para a produção de açúcares a partir de palha de arroz usando hidrólise com ácido concentrado que, conforme acima ex-

5 posto, não é um método de pré-tratamento preferido. O método resulta na produção de rendimentos quantitativos de silicato de potássio. Nesse método, a palha de arroz é tratada com ácido sulfúrico concentrado a uma concentração entre 25% e 90%. A mistura resultante é, então, aquecida a uma

10 temperatura que efetue a hidrólise com ácido da palha de arroz. Subseqüentemente, a mistura é separada dos sólidos restantes por prensagem. Os sólidos prensados podem ser, então, tratados com 5% a 10% de hidróxido de sódio para extrair ácido silícico. Após o tratamento com hidróxido de sódio, os sólidos são aquecidos e, então, prensados e lavados com água para ex-

15 trair um líquido. O líquido extraído é, então, tratado com um ácido, o que resulta na formação de um precipitado que pode ser separado por filtração. O material filtrado é, então, tratado com alvejante para produzir gel de sílica, que pode ser adicionalmente tratado para produzir silicato de sódio, silicato de potássio ou outros materiais úteis. O método também emprega uma eta-

20 pa de neutralização usando cal para precipitar sais inorgânicos solúveis presentes em uma corrente de açúcar produzida durante a fermentação. A cal é uma base insolúvel que pode se acumular no equipamento de processo a jusante de seu ponto de adição e diminuir a eficiência do processo.

A WO 02/070753 (Griffin et al.) descreve um processo de lixivia-

25 ção para remover álcali de matérias-primas lignocelulósicas, diminuindo, dessa forma, as exigências de ácido para o tratamento químico. O processo inclui a moagem da matéria-prima, seguida por pré-condicionamento com vapor e, então, contato da matéria-prima com água, para lixiviar os sais, proteínas e outras impurezas. A água contendo esses compostos solúveis é,

30 então, removida da matéria-prima. Esse processo reduz as exigências de ácido no processo de pré-tratamento subsequente, o que aumenta o rendimento de xilose após o pré-tratamento. Entretanto, os custos e os problemas

associados ao sal que surge do ácido ou álcali adicionado para o tratamento químico e do álcali ou ácido adicionado após o tratamento químico para ajuste do pH não são abordados.

A patente norte-americana nº 4.321.360 (Blount) descreve a
5 preparação de etanol a partir de matérias-primas lignocelulósicas; entretanto, não há nenhuma discussão do processamento ou da recuperação do sal que surge durante esse processo. A patente norte-americana nº 6.608.184 (Blount) descreve a produção de etanol, sal e vários outros produtos orgânicos a partir do lodo de águas servidas compreendendo material de refugo de
10 celulose descartado (em vez de um material de lignina-celulose). Esse processo envolve a mistura do lodo de águas servidas com água e hidróxido de sódio ou um ácido (ácido sulfúrico ou clorídrico). A suspensão contendo ácido ou álcali é, então, aquecida para hidrolisar a celulose no lodo, e um excesso de água é adicionado para dissolver os compostos orgânicos. O
15 material aquoso é, então, separado dos insolúveis e evaporado para concentrar a solução e cristalizar os carboidratos. Os carboidratos são filtrados, postos em suspensão em água e fermentados em etanol usando-se levedura. A solução aquosa contendo sulfato de amônio e outros compostos pode ser, então, usada como um fertilizante. Alternativamente, o sal é separado
20 do açúcar por filtração em membrana, e, então, o sal é evaporado e secado.

A patente norte-americana nº 6.709.527 (Fechter et al.) descreve um processo de tratamento de suco de açúcar derivado de cana impuro para produzir açúcar branco e melaço bruto branco. O processo envolve a submissão do suco de açúcar a microfiltração/ultrafiltração para diminuir os
25 níveis de sólidos em suspensão, impurezas de não açúcares orgânicos e/ou cor. O suco de açúcar é, em seguida, submetido a troca de íons com uma resina de troca de cátions de ácido forte na forma hidrogênio e, então, a troca de íons com uma resina de troca de íons ânion na forma hidróxido. Componentes fertilizantes à base de potássio podem ser obtidos por regeneração
30 da resina de troca de cátions de ácido forte com um ácido forte, como ácido clorídrico ou ácido nítrico, para produzir uma corrente de ácido rica em sal de potássio. Componentes fertilizantes à base de amônio podem ser obtidos

por regeneração da resina de troca de íons ânion com uma base forte ou fraca, como hidróxido de sódio ou de potássio e hidróxido de amônio, para se obter uma corrente alcalina que é rica em nitrogênio. Depois da troca de íons, a solução de açúcar resultante é concentrada para produzir um xarope, que é cristalizado duas vezes para produzir açúcar cristalizado impuro e melão bruto branco. Embora o processo envolva a produção de componentes fertilizantes à base de potássio e de amônio a partir de um suco de cana-de-açúcar impuro, não há nenhuma exposição da produção de uma corrente de açúcar por hidrólise de uma matéria-prima lignocelulósica.

10 A patente norte-americana nº 4.101.338 (Rapaport et al.) descreve a separação de sacarose de impurezas em melaços de cana-de-açúcar. Rapaport et al. ensinam o pré-tratamento de uma corrente de melão para remover uma quantidade significativa de impurezas de não carboidrato orgânicas e cor. O pré-tratamento pode ser realizado por precipitação com sais de ferro, como cloreto férrico ou sulfato férrico. Os flocculantes insolúveis são, então, removidos da corrente de melão, e os sais de ferro solúveis são removidos pela adição de cal e ácido fosfórico ou sais de fosfato. O pré-tratamento também pode ser realizado por outros processos, que incluem: centrifugação, com remoção da torta; precipitação por adição de etanol à corrente de melão; e filtração do melão através de uma membrana de acetato de celulose. Independentemente do processo de pré-tratamento, a finalidade é a de diminuir a quantidade de impurezas de não carboidrato orgânicas, de modo que uma etapa subsequente de cromatografia de exclusão de íons separe a fração de carboidratos das impurezas dissolvidas. Rapaport et al. relatam que o pré-tratamento diminuiu o teor de cinzas a 10% e o teor de não açúcares orgânicos a 16,3% dos sólidos presentes.

Impurezas de não carbodidrato orgânicas, dentro de um sistema lignocelulósico, não podem ser removidas pelos métodos da patente norte-americana nº 4.101.338 (Rapaport et al.). De acordo com o método de Rapaport, a quantidade de sólidos precipitados por sais de ferro ou etanol é modesta, e nenhum sólido é removido por centrifugação. Em contraste, as correntes de açúcar produzidas durante o processamento da matéria-prima

lignocelulósica têm um nível muito mais elevado de impurezas de não carboidrato orgânicas e sais inorgânicos. Rapaport et al. não abordam o processamento dessas correntes concentradas. Além disso, o uso de membranas de acetato de celulose em um sistema lignocelulósico pode não ser possível, pois essas membranas poderiam ser destruídas pelas enzimas celulares.

É necessário um método para o processamento de matéria-prima lignocelulósica para produzir uma corrente de açúcar que resolva os problemas associados a altas concentrações de sais inorgânicos. O desenvolvimento desse método representaria uma etapa significativa na direção da comercialização, por exemplo, da produção de etanol a partir de biomassa lignocelulósica.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um método para o processamento de matérias-primas lignocelulósicas. Mais especificamente, a presente invenção apresenta um método para a recuperação de sal inorgânico durante o processamento de matérias-primas lignocelulósicas.

É um objetivo da invenção apresentar um método para a recuperação de sal inorgânico durante o processamento de matérias-primas lignocelulósicas.

De acordo com a presente invenção, apresenta-se um método (A) para o processamento de uma matéria-prima lignocelulósica e obtenção de um sal inorgânico, o método compreendendo:

a. o pré-tratamento da matéria-prima lignocelulósica por adição de uma ou mais de uma base solúvel à matéria-prima lignocelulósica, para produzir uma matéria-prima lignocelulósica pré-tratada;

b. a adição de um ou mais de um ácido à matéria-prima lignocelulósica pré-tratada, para ajustar o pH da matéria-prima lignocelulósica pré-tratada, para produzir uma matéria-prima neutralizada;

c. a hidrólise da matéria-prima neutralizada, para produzir uma corrente de açúcar e uma matéria-prima hidrolisada; e

d. a recuperação do sal inorgânico de uma corrente obtida a par-

tir da matéria-prima neutralizada, da corrente de açúcar ou de uma combinação dessas.

De preferência, o sal inorgânico é solúvel.

A matéria-prima lignocelulósica usada no método acima descrito
5 pode ser selecionada no grupo que consiste em palha de milho, palha de trigo, palha de cevada, palha de canola, palha de arroz, palha de aveia, palha de soja, grama, "switch grass", Miscanto, capim-de-corda e alpiste, choupo, serragem, bagaço e polpa de beterraba.

A presente invenção também se refere ao método (A) acima
10 descrito, em que o sal inorgânico compreende sais sulfato de amônio, sais fosfato de amônio, sais fosfato de potássio, sais carbonato de amônio, sais cloreto de amônio, sais sulfito de amônio, sais sulfato de potássio, sais cloreto de potássio ou uma mistura desses. De preferência, o sal compreende
15 sais sulfato de amônio, sais fosfato de amônio, sais cloreto de amônio ou uma mistura desses. Sais carbonato de amônio podem ser decompostos em amônia livre e dióxido de carbono, seguido por recuperação da amônia.

A presente invenção também se refere ao método (A) acima
descrito, em que, na etapa de recuperação (etapa d.), o sal inorgânico é recuperado por exclusão de íons. A etapa de recuperação pode ser seguida
20 por cristalização do sal inorgânico, eletrodialise, secagem ou aglomeração e granulação. Alternativamente, o sal inorgânico pode ser concentrado por evaporação, filtração em membrana ou uma combinação desses, antes da recuperação, para produzir uma solução concentrada compreendendo o sal inorgânico. A solução concentrada pode ser clarificada por filtração em
25 membrana, filtração em placa e armação ou centrifugação antes da recuperação.

Além disso, a presente invenção se refere ao método (A) acima
descrito, em que a uma ou mais de uma base solúvel é selecionada no grupo que consiste em amônia, hidróxido de amônio, hidróxido de potássio e hi-
30 dróxido de sódio. De preferência, a base solúvel é hidróxido de amônio ou amônia. Quando se emprega hidróxido de amônio ou amônia, o pré-tratamento pode ser realizado a uma temperatura de cerca de 20°C a cerca

de 200°C, a um pH de cerca de 9,5 a cerca de 12 e/ou durante um período de tempo de cerca de 2 a cerca de 20 minutos.

Além disso, a presente invenção se refere ao método (A) acima descrito, em que o um ou mais de um ácido é selecionado no grupo que
5 consiste em ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, dióxido de enxofre, ácido fosfórico, ácido carbônico, dióxido de carbono, ácido clorídrico e uma combinação desses. De preferência, o ácido é ácido sulfúrico.

A presente invenção também se refere ao método (A) acima descrito, em que, na etapa de hidrólise (etapa c.), uma ou mais de uma en-
10 zima celulase é adicionada à matéria-prima neutralizada, de modo que pelo menos uma parte da celulose na matéria-prima neutralizada é hidrolisada para produzir glicose. Alternativamente, na etapa de hidrólise, a matéria-prima neutralizada é tratada com um ou mais de um ácido, de modo que pelo menos uma parte da celulose e hemicelulose na matéria-prima neutralizada
15 é hidrolisada para produzir uma corrente de açúcar compreendendo glicose, xilose, arabinose, manose e galactose.

Além disso, a presente invenção se refere ao método (A) acima descrito, em que, depois da etapa de hidrólise (etapa c.), a corrente de açúcar é separada da matéria-prima hidrolisada para formar um resíduo sólido e
20 uma corrente de hidrolisado de açúcar. O sal inorgânico pode ser, então, concentrado antes da recuperação por evaporação, filtração em membrana ou uma combinação desses.

A presente invenção também se refere ao método (A) acima descrito, em que o sal inorgânico é para uso como fertilizante. Sais inorgâ-
25 nicos adequados para uso como fertilizante incluem sulfato de amônio, fosfato de amônio, fosfato de potássio, cloreto de amônio, sulfato de potássio, cloreto de potássio ou uma combinação desses.

Além disso, a presente invenção se refere ao método (A) acima descrito, compreendendo adicionalmente as etapas de:

30 e. fermentação da corrente de açúcar para produzir um caldo de fermentação compreendendo etanol; e

f. destilação do caldo de fermentação para produzir etanol con-

centrado e resíduos de alambique.

Opcionalmente, o sal inorgânico pode ser recuperado dos resíduos de alambique, seguido por purificação do sal inorgânico. Antes da etapa de recuperação do sal inorgânico dos resíduos de alambique, a concentração dos resíduos de alambique pode ser aumentada por evaporação, filtração em membrana ou por uma combinação desses, para produzir resíduos de alambique concentrados, seguido por uma etapa de cromatografia de exclusão de íons usando um processo de leito móvel simulado (SMB). Os resíduos de alambique concentrados podem ser clarificados por microfiltração, filtração em placa e armação ou centrifugação antes da etapa de cromatografia de exclusão de íons. A etapa de purificação do sal inorgânico pode compreender a cristalização do sal inorgânico ou eletrodialise, secagem ou aglomeração e granulação.

A presente invenção também se refere a um método (B) para processamento de uma matéria-prima lignocelulósica e obtenção de um sal inorgânico, que compreende:

- a. o pré-tratamento da matéria-prima lignocelulósica por adição de uma ou mais de uma base solúvel à matéria-prima lignocelulósica, para produzir uma matéria-prima lignocelulósica pré-tratada;
- b. a adição de um ou mais de um ácido à matéria-prima lignocelulósica pré-tratada para ajustar o pH da matéria-prima lignocelulósica pré-tratada, para produzir uma matéria-prima neutralizada;
- c. a hidrólise da matéria-prima neutralizada, para produzir uma corrente de açúcar e uma matéria-prima hidrolisada;
- d. a fermentação da corrente de açúcar, para produzir um caldo de fermentação compreendendo etanol ou butanol;
- e. a separação de etanol ou butanol do caldo de fermentação por destilação, filtração em membrana, extração líquido-líquido ou separação de gás, para produzir etanol ou butanol concentrado e uma corrente aquosa compreendendo o sal inorgânico; e
- f. a recuperação do sal inorgânico da corrente aquosa, para produzir um sal inorgânico recuperado.

A presente invenção também se refere ao método (B) acima descrito, compreendendo adicionalmente as etapas de purificação do sal inorgânico recuperado para se obter um sal inorgânico purificado e produção de um produto compreendendo o sal inorgânico purificado. A etapa de purificação pode compreender a realização de cromatografia de exclusão de íons, seguida por eletrodíálise, secagem, aglomeração e granulação ou cristalização.

A presente invenção também apresenta um método (C) para o processamento de uma matéria-prima lignocelulósica e obtenção de um sal inorgânico, o método compreendendo:

- a. o pré-tratamento da matéria-prima lignocelulósica por adição de uma ou mais de uma base solúvel compreendendo amônia ou hidróxido de amônio, ou uma combinação desses, à matéria-prima lignocelulósica, para produzir uma matéria-prima lignocelulósica pré-tratada;
- b. a adição de um ou mais de um ácido compreendendo ácido sulfúrico à matéria-prima lignocelulósica pré-tratada para ajustar o pH da matéria-prima lignocelulósica pré-tratada, para produzir uma matéria-prima neutralizada e um sal inorgânico compreendendo sulfato de amônio; e
- c. a recuperação do sal inorgânico de uma corrente obtida a partir da matéria-prima neutralizada, da corrente de açúcar ou de uma combinação dessas.

De preferência, o sulfato de amônio é para uso como fertilizante.

A presente invenção também se refere ao método (C) acima descrito, em que a etapa de pré-tratamento (etapa a.) é realizada a uma temperatura de cerca de 20°C a cerca de 200°C, a um pH de cerca de pH 9,5 a cerca de 12 e durante um período de tempo de cerca de 2 a cerca de 20 minutos.

A presente invenção também se refere ao método (C) acima descrito, em que, na etapa de recuperação (etapa c.), o sal inorgânico é recuperado por exclusão de íons. A etapa de recuperação (etapa c.) pode ser seguida por cristalização do sal inorgânico, eletrodíálise, secagem ou aglomeração e granulação.

A presente invenção também apresenta um método (D) para o processamento de uma matéria-prima lignocelulósica e obtenção de um sal inorgânico, o método compreendendo:

- a. o pré-tratamento da matéria-prima lignocelulósica por adição de uma ou mais de uma base solúvel, para produzir uma matéria-prima lignocelulósica pré-tratada;
- b. a lavagem da matéria-prima lignocelulósica pré-tratada, para produzir uma corrente de lavagem e uma matéria-prima lavada;
- c. a neutralização da corrente de lavagem por tratamento com um ou mais de um ácido, para produzir uma corrente de lavagem neutralizada compreendendo um sal inorgânico; e
- d. a recuperação de um sal compreendendo o sal inorgânico da corrente de lavagem neutralizada.

De preferência, o sal inorgânico é para uso como fertilizante.

- 15 A presente invenção também se refere ao método (D) acima definido, em que, na etapa de recuperação (etapa d.), o sal inorgânico compreende sais sulfato de amônio, sais fosfato de amônio, sais fosfato de potássio, sais carbonato de amônio, sais cloreto de amônio, sais sulfito de amônio, sais sulfato de potássio, sais cloreto de potássio ou uma mistura desses.
- 20 De preferência, o sal compreende sais sulfato de amônio, sais fosfato de amônio, sais cloreto de amônio ou uma mistura desses. Os sais carbonato de amônio podem ser decompostos para formar amônia livre e dióxido de carbono, e a amônia pode ser, então, recuperada.

- 25 A presente invenção também se refere ao método (D) acima descrito, em que, na etapa de neutralização (etapa c.), o um ou mais de um ácido é selecionado no grupo que consiste em ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, dióxido de enxofre, ácido fosfórico, ácido carbônico, dióxido de carbono, ácido clorídrico e uma combinação desses.

- 30 Além disso, a presente invenção se refere ao método (D) acima definido, em que a corrente de lavagem é neutralizada por tratamento com uma resina de troca de cátions de ácido forte.

O processo da presente invenção supera várias desvantagens

da técnica anterior ao levar em consideração as dificuldades na conversão de matérias-primas lignocelulósicas em açúcar e, então, etanol. Com a remoção do sal inorgânico durante o processamento da matéria-prima lignocelulósica, várias das etapas operam mais eficientemente, por exemplo, a hidrólise enzimática ou a fermentação de açúcar em etanol, pois o efeito inibidor do sal é reduzido. Além disso, os sais inorgânicos recuperados durante esse processo e o valor gerado por esses sais ajudam a superar os custos associados ao uso desses sais. A presente invenção oferece avanços significativos na produção de açúcar, etanol e outros produtos a partir de matérias-primas lignocelulósicas.

Este sumário da invenção não descreve necessariamente todas as características da invenção.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Essas e outras características da invenção ficarão mais claras a partir da seguinte descrição, em que se faz referência aos desenhos anexos, em que:

A Figura 1 mostra um desenho esquemático do processo da presente invenção e indica vários estágios em que o sal inorgânico pode ser recuperação (indicados como estágios 1 - 4).

20 DESCRIÇÃO DETALHADA

A presente invenção se refere a um método para o processamento de matérias-primas lignocelulósicas. Mais especificamente, a presente invenção apresenta um método para a recuperação de sal inorgânico durante o processamento de matérias-primas lignocelulósicas.

25 A descrição a seguir é de uma modalidade preferida.

A presente invenção apresenta um processo para a recuperação de sal inorgânico durante a conversão de uma matéria-prima lignocelulósica em açúcar. O sal inorgânico pode ser usado como fertilizante ou para outras finalidades, conforme desejado.

30 A matéria-prima para o processo é um material lignocelulósico. O termo "matéria-prima lignocelulósica" significa qualquer tipo de biomassa vegetal, como, mas não limitada a, biomassa vegetal não lenhosa, colheitas

cultivadas, como, mas não limitadas a, gramíneas, por exemplo, mas não limitadas a, gramíneas C4, como "switch grass", capim-de-corda, arroz, Miscanto, alpiste ou uma combinação dessas, ou resíduos de processamento de açúcar, 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, espigas de milho, palha de trigo, palha de canola, palha de arroz, palha de aveia, cascas de aveia, fibra de milho, fibra de polpa de madeira reciclada, serragem, madeira dura, por exemplo, choupo e serragem, madeira macia ou uma combinação dessas. Além disso, a matéria-prima lignocelulósica pode compreender material de refugos celulósicos, como, mas não limitados a, jornal, papelão, serragem e outros. A matéria-prima lignocelulósica pode compreender outras espécies de fibras ou, alternativamente, a matéria-prima lignocelulósica pode compreender uma mistura de fibras que se originem de diferentes matérias-primas lignocelulósicas. Além disso, a matéria-prima lignocelulósica pode compreender matéria-prima lignocelulósica fresca, matéria-prima lignocelulósica parcialmente seca, matéria-prima lignocelulósica completamente seca ou uma combinação dessas.

As matérias-primas lignocelulósicas compreendem celulose em uma quantidade maior do que cerca de 20%, mais preferivelmente maior do que cerca de 30%, ainda mais preferivelmente maior do que cerca de 40% (p/p). A matéria-prima lignocelulósica também compreende lignina em uma quantidade maior do que cerca de 10%, mais tipicamente em uma quantidade maior do que cerca de 15% (p/p). A matéria-prima lignocelulósica também compreende uma quantidade combinada de sacarose, frutose e amido em uma quantidade menor do que cerca de 20%, em geral menor do que cerca de 10% (p/p).

O termo "sal inorgânico" significa sais que não contenham um cátion ou um ânion com ligações de carbono-hidrogênio. Esse termo pretende excluir sais contendo ânions acetato, ânions oxalato e outros ânions orgânicos. Esses sais, e outros sais contendo um ânion com uma ligação carbono-hidrogênio, são "sais orgânicos".

De preferência, o sal inorgânico é solúvel. O termo "sal inorgâni-

co solúvel" significa que o sal inorgânico tem uma solubilidade em água que é de pelo menos 0,1 M a 20°C. Hidróxido de cálcio, cal e sulfato de cálcio são exemplos de sais inorgânicos insolúveis.

5 A presença de sais inorgânicos no processamento da matéria-prima lignocelulósica pode levar à degradação da xilose. A degradação da xilose resulta em rendimentos reduzidos de açúcar, etanol ou de uma combinação desses. Além disso, o sal inorgânico tem um impacto adverso sobre os processos de hidrólise enzimática e de fermentação com levedura.

10 Os processos aqui descritos recuperam o sal inorgânico das correntes de produtos. Os sais inorgânicos são recuperados, por exemplo, por exclusão de íons, troca de íons ou eletrodialise. A remoção de sais produz uma corrente com maior estabilidade da xilose. Qualquer sal inorgânico, por exemplo, sulfato de potássio ou sulfato de amônio, que seja recuperado como um subproduto durante o processamento de matérias-primas lignocelu-
15 lósicas pode ser usado para várias finalidades, por exemplo, em um fertilizante. Além disso, como o ácido e o álcali são caros, a recuperação de sais inorgânicos resultantes da neutralização melhora a viabilidade econômica do processo.

O termo "troca de íons" significa uma técnica de separação que
20 emprega uma reação química em que um íon da solução é trocado por um íon similarmente carregado preso a uma partícula sólida imóvel. As resinas de troca de íons podem ser trocadores de cátions que tenham íons móveis positivamente carregados para troca, ou trocadores de ânions, cujos íons trocáveis sejam negativamente carregados. As partículas de troca de íons
25 sólidas podem ser zeolitas inorgânicas de ocorrência natural ou resinas orgânicas produzidas sinteticamente.

O termo "exclusão de íons" significa uma técnica de separação que separa espécies iônicas em solução de espécies não iônicas, ou espécies fracamente iônicas de espécies fortemente iônicas, por emprego de
30 uma resina com uma estrutura que permita que a espécie não iônica ou a espécie fracamente iônica se difunda nela, evitando, ao mesmo tempo, que espécies mais iônicas entrem na resina. As espécies com caráter menos

iônicos eluem, então, depois das espécies mais iônicas.

Conforme aqui usado, o termo "filtração em membrana" se refere a qualquer processo de filtração de uma solução com uma membrana que seja adequada para concentrar uma solução. Estão incluídas nessa definição a microfiltração, que emprega membranas com um tamanho de poro de 0,05 - 1 micron para a remoção de matéria em partículas; ultrafiltração, que emprega membranas com um corte de PM 500 - 50.000 para remoção de grandes moléculas solúveis; e osmose reversa usando membranas de nanofiltração, para separar pequenas moléculas da água. O termo "osmose reversa" se refere à separação de solução com diferentes concentrações de soluto com uma membrana semipermeável por aplicação de pressão suficiente ao líquido mais concentrado para reverter a direção da osmose através da membrana. O termo "nanofiltração" se refere a processos que separam soluções de diferentes concentrações de soluto usando osmose reversa, mas que empregam membranas que em geral tenham um tamanho de poro maior do que aquelas usadas na osmose reversa. Para fins deste relatório, o termo "filtração em membrana" também engloba "pervaporação". Pervaporação refere-se a um método para a separação de misturas de líquidos por vaporização parcial através de uma membrana.

Além de concentração uma solução, a microfiltração pode ser usada para clarificação.

A separação por exclusão de íons pode empregar tecnologia de Leito Móvel Simulado (SMB). Conforme aqui usado, o termo "Leito Móvel Simulado" ou "SMB" se refere a um processo de separação cromatográfica por exclusão que utiliza um conjunto de colunas interconectadas em série, em que o líquido circula na unidade por deslocamento simultâneo das colunas na direção oposta. Conforme aqui usado, esse termo engloba sistemas de Leito Móvel Simulado Aperfeiçoado (ISMB). Um exemplo não limitativo de um sistema ISMB é apresentado no Exemplo 1. SMB é um método de separação preferido para cromatografia de exclusão de íons, pois o uso de solvente é minimizado, gerando, dessa forma, custos de operação grandemente reduzidos, quando comparado a métodos de cromatografia por bateladas

tradicionais.

Antes da separação por exclusão de íons, a solução de sal inorgânico pode ser concentrada e clarificada. A concentração pode ser realizada por evaporação ou por microfiltração (0,14 microm) para remover partículas, ultrafiltração (corte de PM 500 - 2.000) para remover lignina solúvel e outras moléculas grandes e osmose reversa para aumentar os sólidos a uma concentração de cerca de 12 a cerca de 20%, ou qualquer quantidade entre essas, seguido por evaporação. Após a concentração, a solução pode ser clarificada por microfiltração, filtração em placa e armação ou centrifugação.

Depois da separação da corrente de produto, o sal inorgânico pode ser cristalizado, secado ou submetido a eletrodíálise ou aglomeração e granulação e usado conforme desejado, por exemplo, como um fertilizante sólido. Alternativamente, o sal inorgânico pode ser concentrado como uma suspensão úmida e usado em uma forma líquida, por exemplo, como um fertilizante líquido. Os componentes restantes nas correntes de produto, por exemplo, açúcar, podem ser adicionalmente processados ou coletados, conforme desejado.

O termo "eletrodíálise" significa um processo de separação em que íons são transportados através de uma membrana semipermeável sob a influência de um potencial elétrico. A membrana pode ser seletiva para cátions ou ânions, para permitir a separação de cátions ou ânions, respectivamente.

O termo "cristalização" significa qualquer processo para a formação de partículas sólidas ou cristais de um soluto de uma solução saturada. Isso pode ser realizado por concentração, resfriamento (sob vácuo ou com um trocador de calor), deslocamento de reação ou deslocamento de equilíbrio.

O termo "aglomeração e granulação" significa etapas de processo para modificar o tamanho de partícula, por exemplo, para melhorar as propriedades de volume. Exemplos não limitativos de propriedades de volume que podem ser melhoradas incluem, mas não se limitam a, comportamento de dissolução, forma e estabilidade do produto granulado e estabili-

dade ao armazenamento.

O termo "secagem" significa qualquer processo para a remoção de água, componentes voláteis e outros líquidos de um material sólido, para reduzir o teor de líquido residual a um baixo valor aceitável. Isso inclui, mas não se limita a, secagem direta e indireta. Secagem direta se refere ao uso de contato direto de gases quentes para expulsar parte da ou toda a água, e secagem indireta se refere ao contato com uma superfície aquecida, em oposição a um gás quente.

Os sais inorgânicos na corrente de produto resultam da própria matéria-prima lignocelulósica e dos ácidos e bases usados durante o processamento da matéria-prima lignocelulósica. Por exemplo, as misturas de sal inorgânico que surgem a partir de ácido sulfúrico incluem misturas de ácido sulfúrico, bissulfato de sódio e sulfato de dissódio, dependendo do pH do sistema e da concentração iônica total. Para esta discussão, essas misturas de sal serão chamadas de "sais sulfato de sódio". Outras misturas de sal também podem estar presentes nas correntes de produto, por exemplo, mas não limitadas a, sais sulfato de amônio (ácido sulfúrico, bissulfato de amônio e sulfato de diamônio); sais sulfito de sódio (ácido sulfuroso, bissulfito de sódio e sulfito de dissódio); sais sulfito de amônio (ácido sulfúrico, bissulfito de amônio e sulfito de diamônio); sais fosfato de sódio (ácido fosfórico, diidrogênio fosfato de sódio e hidrogênio fosfato de dissódio), sais fosfato de amônio (ácido fosfórico, hidrogênio fosfato de diamônio e diidrogênio fosfato de amônio), sais sulfato de potássio (ácido sulfúrico, bissulfato de potássio e sulfato de dipotássio); sais sulfito de potássio (ácido sulfúrico, bissulfito de potássio e sulfito de dipotássio); e sais fosfato de potássio (ácido fosfórico, diidrogênio fosfato de potássio e hidrogênio fosfato de dipotássio).

Os sais inorgânicos recuperados do processo aqui descrito têm valor como fertilizante; entretanto, usos adicionais dos sais recuperados podem ser explorados, conforme desejado. No caso de fertilizante, sais sulfato e fosfato de amônio e potássio são tipicamente de valor. Outros componentes presentes, incluindo sais inorgânicos de sódio e sais sulfito, podem ser de menos valor em fertilizantes. Entretanto, esses sais inorgânicos podem

ser convertidos em formas de maior valor. Por exemplo, que não deve ser considerado limitativo, sais de sódio podem ser convertidos em sais de potássio com o uso de troca de íons. Nesse exemplo, pode-se usar hidróxido de sódio para parte da ou toda a neutralização do ácido sulfúrico durante o
5 processamento de uma matéria-prima lignocelulósica, e o íon sódio trocado com potássio usando-se uma resina de troca de cátions. O sal de potássio resultante pode ser, então, de mais valor como um fertilizante.

Além disso, sais sulfito podem ser convertidos em sais sulfato por oxidação com ar ou com agentes oxidantes. Por exemplo, ácido sulfuroso ou dióxido de enxofre presente no pré-tratamento pode ser usado para
10 oxidar os sais sulfito em sulfato para uso em fertilizante.

A etapa de pré-tratamento aumenta a suscetibilidade da matéria-prima lignocelulósica à hidrólise por enzimas celulase. No caso de pré-tratamento com ácido, a hemicelulose, ou uma parte dela, que esteja presente na matéria-prima lignocelulósica é hidrolisada em açúcares monoméricos, por exemplo, xilose, arabinose, manose, galactose ou uma combinação
15 deles. De preferência, o pré-tratamento com ácido é projetado para realizar uma hidrólise quase completa da hemicelulose e uma pequena conversão da celulose em glicose. A celulose é hidrolisada em glicose em uma etapa subsequente, que usa enzimas celulase. Tipicamente, um ácido diluído, de
20 cerca de 0,02% (p/v) a cerca de 1% (p/v), ou qualquer quantidade entre estas, é usado para o pré-tratamento ácido da matéria-prima lignocelulósica. O ácido preferido para o pré-tratamento é o ácido sulfúrico. O pré-tratamento com ácido é familiar para aqueles versados na técnica, vide, por exemplo, a
25 patente norte-americana nº 5.536.325 (Brink); patente norte-americana nº 4.237.226 (Grethlein, que são aqui incorporadas por referência). Outros métodos que são conhecidos na técnica podem ser usados, quando necessário, para a preparação de uma matéria-prima pré-tratada, por exemplo, mas não limitado a, aqueles expostos na patente norte-americana nº 4.556.430 (Con-
30 verse, que é aqui incorporada por referência).

De preferência, a etapa de reação da matéria-prima acidificada é efetuada a uma temperatura entre cerca de 100°C e cerca de 280°C, ou

qualquer quantidade entre estas, por exemplo, a uma temperatura de 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 280°C, ou qualquer quantidade entre estas, a um pH de cerca de pH 0,4 a cerca de pH 2,5, ou qualquer quantidade entre estas, por exemplo, um pH de 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8, 2,0, 2,2, 2,4, 2,5, ou qualquer quantidade entre elas, durante cerca de 5 segundos a cerca de 60 minutos, ou qualquer quantidade entre elas, por exemplo, durante 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 segundos, ou durante 1,5, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60 minutos, ou qualquer quantidade entre estas. Aqueles versados na técnica devem compreender que a temperatura da matéria-prima é a da própria matéria-prima, que poderia ser diferente da temperatura medida fora da câmara de reação. Dispositivos usados para realizar esse pré-tratamento incluem, mas não se limitam a reatores de bateladas escalonados, extrusores contínuos e pistolas de vapor.

Um exemplo de um pré-tratamento ácido adequado, sem pretender ser limitativo, é a explosão de vapor descrita na patente norte-americana nº 4.416.648 (Foody, que é aqui incorporada por referência). Um conjunto típico de condições de pré-tratamento para o processamento de matérias-primas lignocelulósicas é uma temperatura de cerca de 170°C a cerca de 260°C, durante um período de cerca de 0,1 a cerca de 30 minutos e/ou a um pH de cerca de 0,4 a cerca de 2,0.

Também está dentro do âmbito da presente invenção que se possa usar um processo de pré-tratamento em dois estágios, em que o primeiro estágio melhora ligeiramente a hidrólise da celulose, enquanto solubiliza principalmente a hemicelulose, mas pouca celulose. O segundo estágio, então, completa um pré-tratamento total. Usando-se esse método, a reação do primeiro estágio é efetuada a uma temperatura de menos de cerca de 180°C, ao passo que a reação do segundo estágio é efetuada a uma temperatura de mais de cerca de 180°C. De preferência, o primeiro estágio da reação é realizado a uma temperatura de cerca de 60°C a cerca de 140°C, ou uma quantidade entre estas, durante 0,25 a 24 horas, ou qualquer quantidade entre estas, e a um pH de cerca de pH 0,5 a cerca de pH 2,5, ou qualquer quantidade entre estas. Mais preferivelmente, o primeiro estágio do pré-

tratamento é realizado a uma temperatura de 100°C a 130°C durante 0,5 a 3 horas a um pH de 0,5 a 2,5. Ao passo que o segundo estágio de reação pode ser realizado a uma temperatura de 180°C a 270°C, a um pH de 0,5 a 2,5, durante um período de 5 segundos a 120 segundos. O pré-tratamento em dois estágios proporciona uma recuperação separada dos monômeros solúveis da hemicelulose para processamento a jusante.

Além disso, a matéria-prima lignocelulósica pode ser processada usando-se os métodos expostos na WO 02/070753 (Griffin et al., que é aqui incorporada por referência). Um processo de pré-tratamento usando hidrólise de atravessamento de fluxo é exposto na patente norte-americana nº 4.237.226 (Grethlein et al., que é aqui incorporada por referência).

Qualquer ácido pode ser usado para ajustar o pH da matéria-prima lignocelulósica durante o pré-tratamento com ácido. Entretanto, os ácidos preferidos são o ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, dióxido de enxofre e ácido fosfórico, devido a seu baixo custo, eficácia no pré-tratamento e, no caso de sais sulfato e fosfato, seu uso posterior em um fertilizante. Uma alternativa adequada ao ácido sulfúrico é o ácido fosfórico.

Alternativamente, o pré-tratamento envolve a adição de álcali para produzir uma matéria-prima pré-tratada com álcali. Sem nos limitarmos a uma teoria, o pré-tratamento com álcali tipicamente não hidrolisa a hemicelulose, mas, ao invés, a base reage com grupos ácidos presentes na hemicelulose abrindo a superfície do substrato. Além disso, a base pode alterar a estrutura cristalina da celulose, de modo que fique mais suscetível à hidrólise.

Bases que podem ser usadas no pré-tratamento incluem amônia, hidróxido de amônio, hidróxido de potássio e hidróxido de sódio. A base usada no pré-tratamento é, de preferência, solúvel em água, o que exclui cal ou hidróxido de magnésio. O pré-tratamento com cal está sujeito às desvantagens anteriormente descritas.

Um exemplo de um pré-tratamento com álcali adequado é a Explosão de Congelamento de Amônia ou Explosão de Fibra de Amônia (processo "AFEX"). De acordo com esse processo, a matéria-prima lignoceluló-

sica é contactada com amônia ou hidróxido de amônio em um recipiente de pressão. O contato é mantido durante um tempo suficiente para permitir que a amônia ou hidróxido de amônio inche (isto é, descristalize) as fibras de celulose. A pressão é, então, rapidamente reduzida, o que permite que a amônia vaporize instantaneamente ou ferva e arrebente a estrutura de fibras de celulose. (Vide patentes norte-americanas nº 5.171.592, 5.037.663, 4.600.590, 6.106.888, 4.356.196, 5.939.544, 6.176.176, 5.037.663 e 5.171.592, que são aqui incorporadas por referência). A amônia vaporizada instantaneamente pode ser, então, recuperada de acordo com processos conhecidos. Entretanto, isso remove apenas uma parte da amônia, e qualquer amônia restante pode ser neutralizada com ácido para produzir um sal inorgânico. O sal inorgânico, por sua vez, é recuperado usando-se os processos aqui descritos. Alternativamente, a amônia não é recuperada por vaporização instantânea, caso em que toda ou parte da amônia é neutralizada com ácido.

A etapa de reação da matéria-prima com amônia ou hidróxido de amônio pode ser realizada a uma temperatura entre cerca de 20°C e cerca de 200°C, ou qualquer temperatura entre essas. Por exemplo, a temperatura pode ser de 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 ou 200°C. O pH é tipicamente de cerca de pH 9,5 a cerca de pH 12, ou qualquer pH entre esses. Por exemplo, o pH da matéria-prima pode ser de 9,5, 9,8, 10,0, 10,2, 10,4, 10,6, 10,8, 11,0, 11,2, 11,4, 11,6, 11,8 ou 12,0. O tempo de tratamento pode ser de 2 minutos a cerca de 20 minutos, ou qualquer quantidade de tempo entre essas. Por exemplo, a duração do pré-tratamento pode ser de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 ou 20 minutos. O teor de umidade da matéria-prima pode estar entre 50% e 70%, ou em qualquer faixa entre essas; por exemplo, o teor de umidade pode ser de 50, 52, 54, 56, 58, 60, 62, 64, 66, 68 ou 70%. A amônia ou o hidróxido de amônio é adicionado para se atingir uma concentração que seja em geral de cerca de 0,5 a cerca de 2,5 vezes a massa da matéria-prima com base no peso seco, ou qualquer quantidade entre essas. Por exemplo, a concentração de amônia pode ser de cerca de 0,5, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8, 2,0, 2,2, 2,4 ou

2,5 vezes a massa da matéria-prima com base no peso seco.

Se a matéria-prima for pré-tratada com hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, a temperatura pode estar entre cerca de 120°C e cerca de 220°C, ou qualquer faixa de temperatura entre essas. Por exemplo, a
5 temperatura pode ser de 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210 ou 220°C. O pH está tipicamente entre cerca de 10 e cerca de 13, ou qualquer faixa de pH entre essas. Por exemplo, o pH pode ser de 10,0, 10,5, 11,0, 11,5, 12,0, 12,5 ou 13,0. O tempo de tratamento pode ser de cerca de 15 minutos a cerca de 120 minutos, ou qualquer faixa entre essas. O tempo
10 de tratamento pode ser de 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 ou 120 minutos.

A matéria-prima pré-tratada pode ser lavada para remover a mistura de açúcar-ácido ou a mistura de açúcar-base, dependendo do pré-tratamento, da parte de sólidos. A corrente de ácido ou a corrente alcalina
15 separada pode ser, então, neutralizada, e o sal inorgânico, recuperado dessa corrente. Depois da remoção de sal da corrente de lavagem neutralizada, os sólidos de matéria-prima restantes podem ser neutralizados e processados para fermentação de açúcar ou hidrólise enzimática ou hidrólise ácida, conforme descrito abaixo. O sal inorgânico recuperado da corrente de lava-
20 gem obtido a partir da matéria-prima lignocelulósica pré-tratada pode ser concentrado ou secado, conforme aqui descrito.

A matéria-prima lignocelulósica pré-tratada é altamente ácida ou alcalina, dependendo da substância química usada no pré-tratamento. É
neutralizada antes da hidrólise enzimática e fermentação do açúcar. As en-
25 zimas celulase são ativas em uma faixa de pH de cerca de 3 a cerca de 7, ou qualquer faixa entre estas, de preferência, o pH é de cerca de 4,0 a cerca de 6,0, ou qualquer faixa entre estas, e, mais preferivelmente, o pH é de cerca de 4,5 a cerca de 5,0, ou qualquer faixa entre estas. Por exemplo, o pH é de 3,0, 3,5, 3,7, 4,0, 4,2, 4,5, 4,7, 5,0, 5,2, 5,5, 6,0, 6,5, 7,0, ou qualquer
30 quantidade entre estas. Levedura e bactérias *Zymomonas* são tipicamente usadas para a fermentação do açúcar. O pH ótimo para levedura é de cerca de pH a cerca de pH 5, ao passo que o pH ótimo para *Zymomonas* é de cer-

ca de pH 5 a cerca de pH 6.

Em princípio, qualquer base solúvel pode ser usada para ajustar o pH do material ácido. Entretanto, é preferível que a base usada para o ajuste de pH do material ácido seja gás amônia ou amônia dissolvida em água, por exemplo, hidróxido de amônio. Hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio também podem ser usados. Esses compostos são baratos, eficazes e, no caso dos sais de amônio e potássio, de alto valor se o sal inorgânico for usado em fertilizantes.

O termo "base solúvel" significa uma base que tenha uma solubilidade em água que seja de pelo menos 0,1 M a 20°C. Esse termo pretende excluir sais que sejam levemente solúveis ou insolúveis. Exemplos de bases que estão excluídas são CaCO_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Bases insolúveis não podem ser recuperadas de acordo com os métodos da presente invenção. O termo "base" pretende englobar qualquer espécie que, quando dissolvida em água, forneça uma solução com um pH que seja maior que 7.

Se for realizado um pré-tratamento alcalino, usa-se um ácido para neutralizar a matéria-prima pré-tratada. Exemplos não limitativos de ácidos que podem ser usados na etapa de neutralização são o ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, dióxido de enxofre, ácido fosfórico, ácido carbônico, dióxido de carbono, ácido clorídrico ou uma combinação desses. No caso de um pré-tratamento realizado com amônia ou hidróxido de amônio, o pH pode ser ajustado com ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorídrico, dióxido de carbono/ácido carbônico ou ácido sulfuroso, que produzem os sais inorgânicos sulfato de amônio, fosfato de amônio, cloreto de amônio, carbonato de amônio ou sulfito de amônio, respectivamente. Se for usado hidróxido de potássio no pré-tratamento, a matéria-prima pode ser neutralizada com ácido fosfórico para produzir fosfato de potássio. Esses sais inorgânicos podem ser usados diretamente como um fertilizante ou, no caso do sulfato de amônio ou carbonato de amônio, submetidos a reações de degradação para produzir amônia, que, por sua vez, pode ser recuperada e/ou reciclada no processo.

Por exemplo, carbonato de amônio pode ser decomposto para

produzir amônia e dióxido de carbono. A decomposição pode envolver tratamento térmico para liberar a amônia e o dióxido de carbono. A amônia e/ou o dióxido de carbono podem ser, então, recuperados, por exemplo, por destilação, separação ou evaporação. A amônia recuperada pode, por sua vez, ser reciclada para a etapa de pré-tratamento alcalino.

De preferência, o pré-tratamento alcalino compreende a adição de amônia ou hidróxido de amônio, seguida por neutralização com ácido sulfúrico, para produzir sulfato de amônio. Aqueles versados na técnica compreenderão que a amônia pode ser fornecida em forma anidra. O sulfato de amônio produzido durante a neutralização pode ser usado diretamente como um fertilizante ou, alternativamente, pode ser submetido a uma decomposição térmica, de acordo com o método do pedido de patente norte-americana nº co-pendente intitulado "Processo para a produção de amônia e ácido sulfúrico a partir de uma corrente compreendendo sulfato de amônio" (Curren et al.), para produzir ácido sulfúrico e sais sulfato, como sulfato de amônio.

Conforme anteriormente descrito, depois do pré-tratamento alcalino, a fase aquosa pode ser separada dos sólidos de matéria-prima pré-tratada para produzir uma corrente de lavagem. A neutralização pode ser realizada por adição direta de ácido à corrente de lavagem alcalina ou pode envolver um tratamento da corrente de lavagem com uma resina de troca de cátions de ácido forte. Isso pode envolver a passagem da corrente de lavagem através de uma coluna acondicionada com uma resina de poliestireno sulfonado reticulada com divinil benzenos em uma forma de metal alcalino/alcalino-terroso. Depois da neutralização, a recuperação do sal inorgânico da corrente de lavagem neutralizada pode ser realizada usando-se os métodos aqui descritos.

Depois da neutralização da matéria-prima lignocelulósica pré-tratada pela adição da base solúvel ou do ácido, dependendo do pré-tratamento, pode-se realizar a hidrólise enzimática. Tipicamente, as enzimas usadas para hidrólise são enzimas celulase, que hidrolisam a celulose em glicose. Pode-se usar qualquer celulase, entretanto, enzimas celulase preferidas são aquelas produzidas pelo fungo *Trichoderma*. De preferência, o tra-

tamento com enzima é realizado entre cerca de 40°C e cerca de 60°C, ou qualquer faixa de temperatura entre estas, ou entre cerca de 45°C e cerca de 55°C, ou qualquer faixa de temperatura entre essas. Por exemplo, o tratamento com enzima pode ser realizado a 40, 42, 44, 46, 48, 50, 52, 54, 56, 58, 60°C, ou qualquer quantidade entre estas. O tratamento pode ser efetuado durante um período de tempo de cerca de 1 a cerca de 10 dias, ou qualquer intervalo de tempo entre estes, ou durante um período de tempo de cerca de 3 a cerca de 7 dias, ou qualquer intervalo de tempo entre estes. Por exemplo, o tratamento pode ser efetuado durante um período de tempo de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10 dias, ou qualquer período de tempo entre esses.

Depois da hidrólise enzimática, a fase aquosa contendo o açúcar, sais inorgânicos e outros compostos solúveis pode ser separada da fase de sólidos não hidrolisados, para produzir uma corrente de açúcar solúvel (também chamada de corrente de lavagem). Os sólidos não hidrolisados são principalmente lignina e celulose e, em menor medida, sílica, sais insolúveis e outros compostos. A corrente de açúcar pode ser bombeada, misturada e controlada mais facilmente do que uma suspensão contendo líquidos e sólidos insolúveis. Os sólidos insolúveis são separados da corrente de açúcar por qualquer método adequado, por exemplo, mas não limitado a, filtração em placa e armação, filtração em fluxo cruzado, centrifugação, ou outros métodos conhecidos por aqueles versados na técnica.

Como uma alternativa para a hidrólise enzimática, a matéria-prima pré-tratada pode ser submetida a uma hidrólise ácida. Essa pode envolver a hidrólise da matéria-prima pré-tratada com vapor e ácido sulfúrico, a uma temperatura, concentração de ácido e período de tempo que sejam suficientes para hidrolisar a celulose em glicose e a hemicelulose em xilose e arabinose. O ácido sulfúrico pode ser concentrado (25 - 90% p/p) ou diluído (3 - 8% p/p).

Os açúcares presentes na corrente de açúcar, por exemplo, glicose, xilose, arabinose, manose, galactose ou suas misturas, podem ser fermentados por micróbios. Os produtos de fermentação podem incluir quaisquer produtos desejados que gerem valor à instalação de fermentação.

Os produtos de fermentação preferidos são etanol, butanol ou ácido láctico, que têm grandes mercados e eficientemente produzidos por muitos micróbios. Para a produção de etanol, a fermentação pode ser realizada por um ou mais de um micróbio que seja capaz de fermentar açúcares em etanol.

5 Por exemplo, a fermentação pode ser realizada pela levedura *Saccharomyces* recombinante que tenha sido manipulada para fermentar glicose, manose, galactose e xilose em etanol, ou glicose, manose, galactose, xilose e arabinose em etanol. Leveduras recombinantes que podem fermentar xilose em etanol são descritas na patente norte-americana nº 5.789.210 (cujo conteúdo é aqui incorporado por referência). A levedura produz um caldo de fermentação compreendendo etanol em uma solução aquosa. Para a produção de ácido láctico, a fermentação pode ser realizada por um ou mais de um micróbio que fermente os açúcares em ácido láctico. A produção de butanol pode envolver a adição de um ou mais de um micróbio à corrente de açúcar

10 para converter os açúcares em butanol. Um exemplo de micróbio adequado para a fermentação de açúcares em butanol é o *Clostridium acetobutylicum*.

Se o etanol ou butanol for o produto, o álcool pode ser, então, recuperado do caldo de fermentação. Por exemplo, o etanol pode ser recuperado por destilação do caldo de fermentação. Depois da recuperação do

20 etanol, por exemplo, por destilação, uma purificação adicional do etanol pode ser realizada por adsorção ou outros métodos familiares àqueles versados na técnica. A corrente aquosa após a destilação ainda contém células de levedura, sais inorgânicos, açúcares não fermentados, sais orgânicos e outras impurezas. O butanol é recuperado do caldo de fermentação de preferência por filtração em membrana, extração líquido-líquido ou separação

25 de gás para produzir butanol concentrado.

Sais inorgânicos presentes nos resíduos de alambique também pode ser recuperados usando-se qualquer método adequado conhecido por aqueles versados na técnica, por exemplo, mas não limitado a, exclusão de

30 íons. Esses processos podem ser seguidos por cristalização, eletrolidálise, secagem ou aglomeração e granulação. Um método preferido para a recuperação do sal inorgânicos dos resíduos de alambique é o aumento da con-

centração dos resíduos de alambique por evaporação, filtração em membrana ou uma combinação desses, seguido por clarificação por microfiltração, filtração em placa e armação e centrifugação. Isso é seguido por cromatografia de exclusão de íons usando um processo de leito móvel simulado (SMB) e, então, cristalização, eletrodialise, secagem ou aglomeração e granação.

Sais inorgânicos também podem ser removidos da matéria-prima lignocelulósica antes do pré-tratamento por lavagem, lixiviação ou uma combinação dessas, para produzir uma corrente líquida ou "lixiviado". Um exemplo de um processo de lixiviação é descrito no WO 02/070753 (Griffin et al., que é aqui incorporada por referência). Esse processo envolve o contato da matéria-prima lignocelulósica com água durante dois minutos ou mais e, então, separação dos sólidos da fase aquosa. Isso diminui as exigências de ácido para o pré-tratamento e diminui os custos e a degradação de xilose no processo de pré-tratamento.

Depois da lixiviação, a solução aquosa contendo sais (o "lixiviado") contém potássio e outros sais e elementos residuais que podem ser de valor para uso subsequente, por exemplo, em um fertilizante. O lixiviado pode ser concentrado por evaporação ou filtrado através de uma membrana de osmose reversa, para remover a água, ou submetido a osmose reversa e evaporação. O lixiviado pode ser subsequentemente clarificado por microfiltração, filtração em placa e armação ou centrifugação. Os sais do lixiviado podem ser separados das matérias orgânicas por cromatografia de exclusão de íons usando um processo de leito móvel simulado (SMB) para produzir um produto que seja utilizável como fertilizante. As correntes de sal líquidas ou sólidas obtidas do lixiviado podem ser combinadas com outras correntes de sais produzidas conforme aqui descrito.

Com referência à Figura 1, mostra-se um desenho esquemático de uma modalidade do método da presente invenção para o processamento de matéria-prima lignocelulósica (100) em açúcar (300, 400) e etanol (600), através dos processos sucessivos de pré-tratamento (200), hidrólise enzimática (300), fermentação do açúcar (400) e recuperação de etanol (500). Con-

forme indicado nessa figura, há várias etapas que levam à produção de etanol onde o sal inorgânico pode ser removido. Por exemplo, que não deve ser considerado limitativo, o sal inorgânico pode ser removido nos estágios indicados como 1, 2, 3 e 4 (150, 250, 350 e 550, respectivamente) na Figura 1.

5 Depois do pré-tratamento com ácido (200; Figura 1), a matéria-prima lignocelulósica pode ser lavada com água (250) para remover os sais inorgânicos na etapa 1. Antes do pré-tratamento, o ácido, por exemplo, ácido sulfúrico, ácido sulfúrico, dióxido de enxofre ou ácido fosfórico, é adicionado à matéria-prima lignocelulósica para ajustar o pH, por exemplo, de cerca de
10 0,4 a cerca de 2,0, conforme acima descrito. Depois do pré-tratamento (200), a matéria-prima lignocelulósica é neutralizada a um pH de, por exemplo, cerca de 4 a cerca de 6, por exemplo, usando-se amônia ou outro álcali, conforme acima descrito. O sal inorgânico resultante pode ser, então, removido da matéria-prima lignocelulósica na etapa 2 (250). A separação é op-
15 cionalmente realizada por adição de água à matéria-prima lignocelulósica pré-tratada (200) e, então, separação da fase aquosa dos sólidos usando-se uma prensa de filtro, centrífuga ou outro equipamento adequado. A corrente aquosa (corrente solúvel) é conhecida nesse ponto como lavagens de pentose. A concentração de sólidos nas lavagens de pentose pode ser aumentada por evaporação, filtração em membrana ou uma combinação desses.
20

 As lavagens de pentose contendo sulfato de amônio e outros sais inorgânicos não podem ser cristalizadas sem processamento adicional para remover as impurezas orgânicas. A exclusão de íons por cromatografia SMB pode ser usada para separar os sais inorgânicos das impurezas orgâ-
25 nicas. Os sais inorgânicos podem ser, então, purificados por cristalização ou eletrodiálise, secagem ou aglomeração e granulação. A corrente de sal pode ser, então, usada como um fertilizante líquido ou, alternativamente, secada e usada como um fertilizante sólido.

 A corrente de sal resultante obtida após o pré-tratamento da ma-
30 téria-prima lignocelulósica, compreendendo açúcares ou após a remoção dos açúcares, pode ser vendida separadamente ou combinada com outras correntes de sal obtidas no processo aqui descrito. Por exemplo, correntes de

sal líquidas ou sólidas obtidas a partir das lavagens de pentose podem ser combinadas com os sais do lixiviado, indicado como etapa 1 na Figura 1 (150), acima descrito.

De preferência, as correntes de açúcar dessalinizadas (lavagens de pentose) são fermentadas em etanol, pois as correntes dessalinizadas são mais fáceis de fermentar do que as correntes contendo sal.

A presente invenção também considera a separação da corrente de sal e açúcar aquosa dos sólidos insolúveis não hidrolisados após a hidrólise enzimática (300) na etapa 3 (350). O processo para a recuperação de sais inorgânicos após a hidrólise enzimática (300) na etapa 3 (350) é análogo ao processo de recuperação de sal acima descrito para o pré-tratamento (200) na etapa 1 (150). Por exemplo, a corrente de lavagem obtida na etapa 3 (350) pode ser concentrada, ou os açúcares presentes na corrente de lavagem obtida na etapa 3 removidos, e a corrente de sal restante concentrada, e a corrente de açúcar coletada, ou adicionalmente processada em 400 (fermentação de açúcar) para produzir etanol.

A corrente de hidrolisado produzida após a hidrólise enzimática (300) e contendo sal e açúcares é enviada para a fermentação (400), onde levedura ou outros micróbios adequados fermentam o açúcar em etanol (600) ou outros produtos. Se for produzido etanol, é recuperado por destilação ou outros meios adequados (500). A suspensão restante são os resíduos de alambique (700) e contém açúcares não fermentados, sais inorgânicos, sais orgânicos, células de levedura e outros compostos. Os sais inorgânicos podem ser recuperados dos resíduos de alambique pelos meios acima descritos e, então, usados conforme desejado, por exemplo, como um fertilizante.

Também se mostra na Figura 1 a remoção de sais inorgânicos da matéria-prima lignocelulósica antes do pré-tratamento (100) na etapa 1 (150). Isso pode ser feito por lixiviação ou outro processo, conforme acima descrito.

Um pré-tratamento alcalino seguido por recuperação de sal pode ser realizado da seguinte maneira. Esse é um exemplo de como a presente

invenção pode ser praticada e não pretende ser de forma alguma limitativo.

Palha de trigo é recebida em fardos e cortada em pedaços de tamanho 20 mesh e menores. A palha cortada é posta em suspensão em água para atingir um teor de umidade de 70%. A palha molhada é adicionada a um reator com uma suspensão de amônia pressurizada aquecida a 120°C para atingir uma pressão de 21,1 kg/cm² (300 psia). A massa de amônia é igual à massa de palha com base no peso seco. A temperatura é mantida durante 20 minutos, após os quais a pressão é rapidamente liberada, o que vaporiza instantaneamente cerca de 99% da amônia. A vaporização instantânea resfria o conteúdo do reator à temperatura ambiente. A suspensão é, então, ajustada a cerca de pH 5,0 com ácido sulfúrico concentrado.

Com a adição de ácido, forma-se o sal solúvel de sulfato de amônio. O sal insolúvel, sulfato de cálcio, também é formado.

A suspensão pré-tratada resfriada e neutralizada é, então, adicionada a um reator de hidrólise, e o reator é misturado. A suspensão consiste em 4,5% de sólidos não dissolvidos, e os sólidos não dissolvidos consistem em 35% de celulose. Uma vez adicionada a suspensão pré-tratada ao reator de hidrólise, adicionam-se enzimas celulase e hemicelulase de *Trichoderma reesei*. A dosagem de enzima é de 35 mg de proteína por grama de celulose, o que correspondia a uma atividade de celulase de 35,6 Unidades de Papel de Filtro (FPU) por grama de celulose e uma atividade de xilanase de 275 unidades de xilanase por grama de sólidos.

A hidrólise é realizada durante 2 dias, quando, então, mais de 90% da celulose são convertidos em glicose e mais de 90% do xilano são convertidos em xilose. A concentração final de glicose é de 6,0 a 8,0 g/L, com uma média de 7,5 g/L. A suspensão de hidrólise é filtrada usando-se um filtro a vácuo para separar o resíduo sólido não hidrolisado da corrente aquosa. O resíduo sólido não hidrolisado contém principalmente lignina, celulose não hidrolisada e sílica, mas também os sais insolúveis, como sulfato de cálcio. O filtrado é essencialmente livre de partículas insolúveis e contém os açúcares glicose, xilose e arabinose; os sais solúveis sulfato de amônio,

sulfato de potássio, sulfato de magnésio e uma pequena quantidade de sulfato de cálcio dissolvido, e ácido acético, lignina solúvel e outras substâncias orgânicas dissolvidas.

5 A corrente de processo é evaporada para aumentar a concentração de sólidos dez vezes. A concentração de glicose na corrente evaporada é de 62 g/L, a de xilose é de 20 g/L, e a de ácido acético é de 2,0 g/L.

A corrente evaporada é adicionada a um fermentador para realizar a fermentação de açúcar com levedura. A cepa de levedura é a LNHST da Purdue University e foi geneticamente modificada para permitir que fer-
10 mente xilose, assim como glicose, em etanol. A cepa é cultivada por propagação conforme descrito na patente norte-americana nº 5.789.210. A fermentação é alimentada durante um período de 7 horas e, então, realizada como uma batelada durante 48 horas.

Ao término da fermentação, as células de levedura são removi-
15 das por centrifugação. A cerveja diluída é destilada para recuperar o etanol da solução aquosa, deixando resíduos de alambique para trás.

O sal sulfato de amônio é recuperado dos resíduos de alambique por evaporação da água para concentrar o sal e, então, cristalização do sal.

20 A presente invenção pode ser ilustrada nos exemplos a seguir. Entretanto, deve-se entender que esses exemplos são apenas para fins ilustrativos e não devem ser usados para limitar o âmbito da presente invenção de forma alguma.

Exemplos

25 EXEMPLO 1: Recuperação de sal inorgânico solúvel de uma corrente de açúcar de hidrolisado

A corrente de hidrolisado de açúcar contendo sulfato de sódio e outros sais inorgânicos solúveis foi preparada da seguinte maneira.

Preparação da matéria-prima

30 Palha de trigo foi recebida em fardos medindo 91 cm por 91 cm por 122 cm (3 pés por 3 pés por 4 pés). A palha de trigo consistia em 60,3% de carboidratos, 18,7% de lignina, 3,6% de proteína, 3,1% de sílica e 4,9%

de sais inorgânicos não sílica. Os sais inorgânicos incluíam os íons de sais catiônicos potássio (1,2%), cálcio (0,57%), sódio (0,04%) e magnésio (0,15%) e os íons aniônicos cloreto (0,22%) e fosfato (0,04%). O sal orgânico oxalato também estava presente a uma concentração de 0,51%.

5 Dois lotes de 15 toneladas de palha foram moídos com martelos até um tamanho médio de 3,2 mm (1/8") e postos em suspensão em água a uma razão de 10 partes de água para 1 parte de sólidos. A suspensão foi bombeada através de uma tubulação aquecida por injeção direta de com vapor a 24,6 kg/cm² (350 psig) para atingir uma temperatura de 185°C. Uma
10 vez a essa temperatura, ácido sulfúrico a 10% foi adicionado para atingir um nível de 0,9% de ácido com relação aos sólidos (p/p). O material acidificado e aquecido foi mantido nesse estado durante 2 minutos ao atravessar um cano de 20,3 cm (8 polegadas) de diâmetro. Ao sair do cano, a suspensão atravessou instantaneamente uma série de três ciclones para baixar a tem-
15 peratura a 70°C e ajustada a pH 5,0 com hidróxido de sódio concentrado a 30%. A suspensão era finalmente resfriada a 50°C por passagem através de um trocador de calor resfriado com água fria.

Com a adição de ácido, os sais inorgânicos solúveis de sulfato de potássio, sulfato de sódio e sulfato de magnésio eram formados. O sal
20 insolúvel, sulfato de cálcio, também era formado. Com a neutralização com hidróxido de sódio, que é solúvel, a concentração de sulfato de sódio na suspensão aumentava acentuadamente. A concentração de sulfato de cálcio estava acima do limite de solubilidade, e uma parte dele precipitou e se depositou nos ciclones e tubulação relacionada. Uma parte do sal orgânico o-
25 xalato de cálcio também se depositou no equipamento.

Hidrólise

A suspensão pré-tratada, resfriada e neutralizada foi, então, bombeada para três tanques de hidrólise, cada um com um volume de trabalho de cerca de 130.000 litros. Os tanques estavam equipados com edutores
30 montados no fundo para misturar a suspensão; um dos três tanques tem dois agitadores montados dos lados. A suspensão consistia em 4,5% de sólidos não dissolvidos, e os sólidos não dissolvidos consistiam em 55% de

celulose. Uma vez que os tanques de hidrólise estivesse cheios ou que a suspensão pré-tratada estivesse exaurida, adicionava-se a enzima celulase de *Trichoderma reesei*. A dosagem de enzima era de 25 mg de proteína por grama de celulose, o que correspondia a uma atividade de celulase de 25,4

5 Unidades de Papel de Filtro (FPU) por grama de celulose.

A hidrólise foi efetuada durante 5 dias, quando, então, mais de 90% da celulose estavam convertidos em glicose. A concentração final de glicose era de 26,0 a 28,0 g/L, com uma média de 27,5 g/L. As suspensões de hidrólise foram bombeadas para uma prensa de filtro de placa e armação

10 Lasta para separar o resíduo sólido não hidrolisado da corrente aquosa. Um floculante polimérico foi adicionado em linha a um nível de 1 - 3 kg de polímero/t de sólidos para melhorar a taxa de filtração. A torta de filtro tinha 45% de sólidos. O resíduo sólido não hidrolisado contém principalmente lignina e celulose não hidrolisada, mas também os sais insolúveis, como sulfato de

15 cálcio. A corrente de processo aquosa é essencialmente livre de partículas insolúveis e contém os açúcares glicose, xilose e arabinose, os sais solúveis sulfato de sódio, sulfato de potássio, sulfato de magnésio e uma pequena quantidade de sulfato de cálcio dissolvido, e ácido acético e outras substâncias orgânicas dissolvidas.

20 A corrente de processo foi evaporada sob vácuo usando-se um evaporador de quatro efeitos a 90°C, 80°C, 70°C e 45°C, respectivamente, até um volume de 81.700 litros, com uma concentração de sólidos de 34%. Parte do ácido acético evaporou com a água, e parte dos sólidos precipitou com a evaporação. O pH da suspensão evaporada foi ajustada a pH 6,5 com

25 uma solução de hidróxido de sódio a 50%, e isso causou mais precipitação. A corrente de pH ajustado e concentrada foi enviada para a prensa de filtro de placa e armação Lasta uma segunda vez, com um auxiliar de filtro de Perlite, para remover os sólidos precipitados. A corrente de processo evaporada e clara tinha concentrações de sal inorgânico de 105 g/L de sulfato de

30 sódio, 40 g/L de sulfato de potássio e 5 g/L de sulfato de magnésio. Além disso, os compostos orgânicos presentes incluíam 153 g/L de glicose, 49 g/L de xilose, 7,3 g/L de arabinose, 3,4 g/L de furfural, 3,5 g/L de hidroximetil

furfural e 9,1 g/L de sal acetato, um sal orgânico que foi medido como ácido acético, e vários metais residuais (incluindo quantidades residuais de cálcio) e uma quantidade significativa de impurezas não identificadas.

Cromatografia de exclusão de íons

5 Os sais inorgânicos solúveis sulfato de sódio, sulfato de potássio e sulfato de magnésio foram recuperados da corrente de processo concentrada por cromatografia de exclusão de íons da seguinte maneira.

A separação por cromatografia de exclusão de íons foi realizada durante um período de 15 dias com operação contínua, exceto por interrupções periódicas para trocas de filtro e um ciclo completo de lavagem com 10 água. A separação foi realizada em um sistema de Leito Móvel Simulado Aperfeiçoado (ISMB) (Eurodia Industrie S.A. de Wissous, França, disponível pela Ameridia, Somerset, Nova Jérsei) com um volume de 6.700 litros, acondicionado com uma resina de troca de cátions na Mitsubishi Chemical, 15 resina nº UBV530. O sistema ISMB consiste em 4 colunas com 4 deslocamentos de leito por ciclo e foi operado com a corrente de alimentação a pH 5,8 a 6,5. O sistema foi mantido a 70°C, assim como a alimentação do processo e a água de diluição. A corrente de processo foi alimentada a uma taxa média de 262 litros por hora, e a água de diluição foi adicionada a uma 20 taxa de 969 L/h, que é uma razão média de 3,7:1 com a alimentação do processo. As correntes de refinado de sal e produto de açúcar foram coletadas a taxas de fluxo médias de 760 e 461 litros/h, respectivamente.

A corrente de refinado de sal continha mais de 99% do sal. As concentrações de sal inorgânico eram de 35,6 g/L de sulfato de sódio, 14,4 25 g/L de sulfato de potássio, 1,9 g/L de sulfato de magnésio. Além disso, o sal orgânico acetato estava presente a uma concentração de 3,3 g/L, medido como ácido acético. Uma fração muito pequena dos compostos orgânicos estava presente nessa corrente a concentrações de 1,2 g/L de ligose, 0,5 g/L de xilose, 0,2 g/L de arabinose, 0,3 g/L de furfural e 0,6 g/L de hidroximetil 30 furfural.

A corrente de produto de açúcar continha a maior parte dos compostos orgânicos e pequenas quantidades de sal. As concentrações

dessa corrente eram de 1,2 g/L de sulfato de sódio, 0,4 g/L de sulfato de potássio, 66 g/L de glicose, 22 g/L de xilose, 3,3 g/L de arabinose e 0,09 g/L de ácido acético, medido como sal acetato.

5 A corrente de refinado de sal é evaporada a 40% de sólidos, então, enviada para um evaporador-cristalizador para produzir granulados para uso como fertilizante.

EXEMPLO 2: Recuperação de sal inorgânico solúvel do lixiviado de palha de trigo

10 A palha de trigo foi recebida em fardos medindo 91 cm por 91 cm por 122 cm (3 pés por 3 pés por 4 pés). A palha de trigo consistia em 15,9% de umidade. A composição da palha, com base no peso seco, era de 60,1% de carboidratos, 19,7% de lignina, 3,36% de proteína, 3,0% de sílica e 4,5% de sais não sílica. Os íons de sais catiônicos inorgânicos incluíam 1,28% de potássio, 0,45% de cálcio, 0,04% de sódio e 0,15% de magnésio.

15 Os ânions inorgânicos eram cloreto a 0,22% e 0,04% de fosfato. O sal orgânico oxalato estava presente a uma concentração de 0,55%. Um peso de 1.199 kg de palha molhada foi moído com martelos até 3,2 mm (1/8 de polegada).

20 A palha moída com martelos foi posta em suspensão em 49.590 litros de água a 65°C. A suspensão foi alimentada por gravidade a um tanque de misturação, onde foi misturada uma noite durante 18 horas e mantida a 65°C. O pH era de 6,4 durante todo o processo de lixiviação. A suspensão foi, então, passada através de cestos de tela por gravidade, para separar os sólidos da corrente de lixiviado líquida. Os cestos de tela produziram uma

25 torta com 21,1% de teor de sólidos.

O lixiviado continha 9,9% dos sólidos de fibras iniciais. Isso estava a uma concentração de 2.010 mg/L de sólidos dissolvidos totais, que incluíam 127 mg/L de proteína, 262 mg/L de potássio, 1,5 mg/L de cálcio, 36 mg/L de magnésio, 55 mg/L de cloreto e uma maior parte de 1.530 mg/L não identificada. Além do cálcio, que não foi removido em grau significativo, os

30 sais foram removidos da palha por lixiviação a um rendimento de 87% a 93%. O rendimento de proteína no lixiviado foi de 14%.

A corrente de lixiviado foi evaporada para aumentar a concentração de sólidos aproximadamente 100 vezes, até uma concentração de sólidos de 19,9% e um volume de 464 litros. Uma quantidade significativa de proteína precipitou e foi removida por filtração. Uma avaliação preliminar de
5 secagem e cristalização do filtrado indicou que os sais inorgânicos constituíam uma proporção pequena demais dos sólidos totais para que a cristalização dos sais fosse possível.

Uma alíquota da corrente de lixiviado é alimentada a um sistema de cromatografia de exclusão de íons laboratorial para separar os sais das
10 substâncias orgânicas. A separação por cromatografia de exclusão de íons é realizada em um leito fixo de 127 mL de volume, acondicionado com resina de troca de cátions da Mitsubishi Chemical, resina nº UBK530. O leito é operado com uma corrente de alimentação a pH 6,8. A coluna é mantida a 70°C, assim como a alimentação e a água de eluição. Antes de se realizar a sepa-
15 ração, a coluna é condicionada com três volumes de leito da corrente de processo. A corrente de processo é alimentada em um pulso de 5 mL, e a água de eluição é, então, adicionada a uma taxa de 4 mL/minuto. As correntes de refinado de sal e o produto de açúcar são coletadas quando a condutividade do efluente indica a presença e ausência de sal, respectivamente.

20 A corrente de refinado de sal contém a maior parte dos sais inorgânicos, que são principalmente cloreto de potássio e cloreto de magnésio e uma pequena quantidade de impurezas orgânicas. As concentrações de sal inorgânico são suficientemente elevadas para permitir que a cristalização recupere os sais.

25 EXEMPLO 3: Recuperação de sais inorgânicos solúveis a partir de um lixiviado de palha de trigo

A palha de trigo foi recebida em fardos medindo 91 cm por 91 cm por 122 cm (3 pés por 3 pés por 4 pés). A palha de trigo consistia em 6,4% de umidade. A composição da palha, com base no peso seco, era de
30 60,3% de carboidratos, 18,7% de lignina, 3,6% de proteína, 3,1% de sílica e 4,9% de sais não sílica. Os íons de sais catiônicos inorgânicos incluíam 1,22% de potássio, 0,57% de cálcio, 0,04% de sódio e 0,15% de magnésio.

Os ânions inorgânicos eram cloreto a 0,10%, 0,16% de fosfato e 0,08% de sulfato. Um peso de 3.363 kg de palha úmida foi moído com martelos até pedaços de 3,2 mm (1/8 de polegada). A palha moída com martelos foi posta em suspensão em 70.626 litros de água a 65°C. A suspensão foi alimentada por gravidade em um tanque de misturação, onde foi misturada uma noite durante 18 horas e mantida a 65°C. O pH foi de 4,9 durante todo o processo de lixiviação. A suspensão foi, então, passada para uma centrífuga para separar os sólidos da corrente de lixiviado líquida. A centrífuga produziu uma torta com um teor de sólidos de 29,6%.

O lixiviado continha 10,6% dos sólidos de fibra iniciais. Isso era uma concentração de 4.090 mg/L de sólidos totais dissolvidos, que incluía 1.138 mg/L de proteína, 494 mg/L de potássio, 67 mg/L de cálcio, 36 mg/L de magnésio, 67 mg/L de cloreto, 80 mg/L de sulfato, 45 mg/L de fosfato, 27 mg/L de sódio, 163 mg/L de sílica, 2.010 mg/L de fenólicos solúveis e cerca de 600 mg/L de não identificados. Além do cálcio e da sílica, que não foram removidos em grau significativo, os sais foram removidos da palha por lixiviação a um rendimento de 50% a 93%. O rendimento de proteína no lixiviado era de 72%.

A corrente de lixiviado é evaporada para aumentar a concentração de sólidos aproximadamente 40 vezes, a uma concentração de sólidos de 19,6% e um volume de 1.770 litros. Uma quantidade significativa de proteína precipita e é removida por filtração.

Uma alíquota da corrente de lixiviado é alimentada a um sistema de cromatografia de exclusão de íons laboratorial para separar os sais das substâncias orgânicas. A separação por cromatografia de exclusão de íons é realizada em um leito fixo com um volume de 127 mL, acondicionado com resina de troca de cátions da Mitsubishi Chemical, resina nº UBK530. O leito é operado com uma corrente de alimentação a pH 6,8. A coluna é mantida a 70°C, assim como a alimentação e a água de eluição. Antes de se realizar a separação, a coluna é condicionada com três volumss de leito da corrente de processo. A corrente de processo é alimentada em um pulso de 5 mL, e a água de eluição é, então, adicionada a uma taxa de 4 mL/minuto. As corren-

tes de refinado de sal e de produto de açúcar são coletadas quando a condutividade do efluente indica a presença de sal e água, respectivamente.

A corrente de refinado de sal contém a maior parte dos sais inorgânicos, que são principalmente cloreto de potássio e cloreto de magnésio, e uma pequena quantidade de impurezas orgânicas. As concentrações de sal inorgânico são suficientemente elevadas para permitir que a cristalização recupere os sais.

EXEMPLO 4: Recuperação de sais inorgânicos solúveis durante a conversão de palha de trigo em etanol

10 Uma corrente de hidrolisado de açúcar contendo sulfato de amônio e outros sais inorgânicos solúveis foi preparada da seguinte maneira.

A palha de trigo foi recebida em fardos medindo 91 cm por 91 cm por 122 cm (3 pés por 3 pés por 4 pés) e picada e lixiviada de acordo com os procedimentos do Exemplo 3. A palha de trigo lixiviada consistia em
 15 57,1% de carboidratos, 36,6% de lignina, 1,75% de proteína, 3,9% de sílica e 0,8% de sais não sílica. Os sais incluíam 0,2% de potássio, 0,17% de cálcio, 0,05% de sódio, 0,03% de magnésio, < 0,01% de fosfato, 0,014% de cloreto e 0,023% de sulfato. A palha lixiviada foi posta em suspensão em água a uma razão de 8 partes de água para 1 parte de sólidos. A suspensão
 20 foi bombeada através de uma tubulação aquecida por injeção direta com vapor a 24,6 kg/cm² (350 psig) para atingir uma temperatura de 185°C. Uma vez a essa temperatura, ácido sulfúrico a 10% foi adicionado para atingir um nível de 0,9% de ácido com relação aos sólidos (p/p). O material acidificado e aquecido foi mantido nesse estado durante 2 minutos ao atravessar um
 25 cano de 20,3 cm (8 polegadas) de diâmetro. Ao sair do cano, a suspensão atravessou instantaneamente uma série de três ciclones para baixar a temperatura a 70°C e, então, resfriada a 50°C mediante uso de troca de calor com água fria. A suspensão foi, então, ajustada a pH 5,0 com hidróxido de amônio concentrado.

30 Com a adição de ácido, os sais solúveis de sulfato de potássio, sulfato de sódio e sulfato de magnésio foram formados. O sal insolúvel, sulfato de cálcio, também foi formado. Com a neutralização com hidróxido de

amônio, que é solúvel, a concentração de sulfato de amônio na suspensão aumentou acentuadamente. A concentração de sulfato de cálcio estava acima do limite de solubilidade, e uma parte dele precipitou e se depositou nos ciclones e tubulação relacionada.

5 A suspensão pré-tratada, resfriada e neutralizada foi, então, bombeada em um tanque de hidrólise a um volume de cerca de 100.000 litros. O tanque é equipado com edutores montados nos lados para misturar a suspensão. A suspensão consistia em 4,5% de sólidos não dissolvidos, e os sólidos não dissolvidos consistiam em 55% de celulose. Uma vez que a suspensão pré-tratada tenha sido adicionada ao tanque de hidrólise, enzima
10 celulase de *Trichoderma reesei* foi adicionada. A dosagem de enzima era de 35 mg de proteína por grama de celulose, o que correspondia a uma atividade de celulase de 35,6 Unidades de Papel de Filtro (FPU) por grama de celulose.

15 A hidrólise foi efetuada durante 2 dias, quanto, então, mais de 90% da celulose haviam sido convertidos em glicose. A concentração final de glicose era de 26,0 a 28,0 g/L, com uma média de 27,5 g/L. A suspensão de hidrólise foi bombeada para uma prensa de filtro de placa e armação Lasta para separar o resíduo sólido não hidrolisado da corrente aquosa. Um flo-
20 culante de poliacrilamida foi adicionado a um nível de 1 - 3 kg/t de sólidos para auxiliar na filtração. O resíduo sólido não hidrolisado contém principalmente lignina, celulose não hidrolisada e areia, mas também os sais insolúveis, como sulfato de cálcio. A corrente de processo aquosa é essencialmente livre de partículas insolúveis e contém os açúcares glicose, xilose e arabi-
25 nose. Os sais solúveis sulfato de amônio, sulfato de potássio, sulfato de magnésio e uma pequena quantidade de sulfato de cálcio dissolvido, e ácido acético, lignina solúvel em outras substâncias orgânicas dissolvidas.

 A corrente de processo foi evaporada para aumentar a concentração de sólidos três vezes usando-se um evapor de película em queda de
30 4 efeitos. A concentração de glicose na corrente evaporada era de 62 g/L, a de xilose era de 20 g/L, e a de ácido acético era de 2,0 g/L. A corrente evaporada foi filtrada através da prensa Lasta com um auxiliar de filtro de Perlite

para remover as partículas.

A corrente evaporada foi bombeada para um fermentador para realizar a fermentação do açúcar com levedura. A cepa de levedura foi a LNHST da Purdue University, que havia sido geneticamente modificada para
5 permitir que fermentasse xilose, assim como glicose, em etanol. A cepa foi cultivada por propagação através de fermentadores sucessivos, conforme descrito na patente norte-americana nº 5.789.210. A fermentação foi alimentada durante um período de 7 horas e, então, operada como uma batelada durante 48 horas a um volume de 65.000 litros.

10 Ao término da fermentação, as células de levedura foram removidas por centrifugação. A cerveja diluída foi destilada para separar o etanol da solução aquosa. A destilação foi realizada usando-se uma coluna de cerveja e uma coluna retificadora. Os resíduos de alambique foram coletados como uma corrente líquida no fundo da coluna de cerveja com um volume de
15 87.000 litros.

Os resíduos de alambique foram evaporados sob vácuo a 80°C até um volume de 18.000 litros com uma concentração de sólidos de 13%. Parte dos sólidos precipitou com a evaporação. O pH da suspensão evaporada foi ajustado em pH 7,0 com solução de hidróxido de amônio a 30%, e
20 isso causou mais precipitação. A corrente de pH ajustado e concentrada foi enviada para a prensa Lasta com uma alimentação de corpo de terra diatomácea para remover os sólidos precipitados. A corrente de processo evaporada e clara tinha concentrações de sal inorgânico de 55 g/L de sulfato de amônio, 20 g/L de sulfato de potássio e 2,5 g/L de sulfato de magnésio. Além
25 disso, os compostos orgânicos presentes incluíam 24 g/L de xilose, 3,3 g/L de arabinose, 3,4 g/L de furfural, 3,5 g/L de hidroximetil furfural e 9,1 g/L de sal acetato, um sal orgânico que foi medido como ácido acético, e vários metais residuais (incluindo quantidades residuais de cálcio) e uma quantidade significativa de impurezas não identificadas.

30 Os sais inorgânicos solúveis sulfato de amônio, sulfato de potássio e sulfato de magnésio foram recuperados da corrente de processo concentrada por cromatografia de exclusão de íons da seguinte maneira.

A separação por cromatografia de exclusão de íons é realizada durante um período de 2,5 dias com operação contínua, exceto por interrupções periódicas para trocas de filtro e um ciclo completo de lavagem com água. A separação é realizada em um sistema de Leito Móvel Simulado Aperfeiçoado (ISMB) (Eurodia Industrie S.A. de Wissous, França, disponível pela Ameridia, Somerset, Nova Jérsei) com um volume de 6.700 litros, acondicionado com resina de troca de cátions da Mitsubishi Chemical, resina nº UBK530. O sistema ISMB consiste em 4 colunas com 4 deslocamentos de leito por ciclo e é operado com a corrente de alimentação a pH 6,0 a 7,5.

5 O sistema é mantido a 65°C, assim como a alimentação do processo e a água de diluição. A corrente de processo é alimentada a uma taxa média de 320 litros por hora, e a água de diluição foi adicionada a uma taxa de 960 L/h, que é a razão média de 3,0:1 com a alimentação do processo. As correntes de refinado de sal e de produto de açúcar são, cada uma, coletadas a

10 taxas de fluxo médias de 640 litros/h.

A corrente de refinado de sal contém mais de 99% do sal. As concentrações de sal inorgânico são de 15,6 g/L de sulfato de amônio, 4,4 g/L de sulfato de potássio e 1,9 g/L de sulfato de magnésio. Além disso, o sal orgânico acetato está presente a uma concentração de 0,9 g/L, medida

20 como ácido acético. Uma fração muito pequena dos compostos orgânicos estava nessa corrente a concentrações de 0,5 g/L de xilose, 0,2 g/L de arabinose, 0,3 g/L de furfural e 0,6 g/L de hidroximetil furfural.

A corrente de produto de açúcar continha a grande maioria dos compostos orgânicos e quantidades muito pequenas de sal. As concentrações dessa corrente eram de 1,2 g/L de sulfato de amônio, 0,4 g/L de sulfato de potássio, 14 g/L de xilose, 2,3 g/L de arabinose e 0,09 g/L de ácido acético, medido como sal acetato.

25

A corrente de refinado de sal é evaporada a 40% de sólidos, então, enviada para um evaporador-cristalizador para produzir granulados para

30 uso como fertilizante.

Todas as citações são aqui incorporadas por referência.

A presente invenção foi descrita com relação a uma ou mais

modalidades. Entretanto, ficará claro para aqueles versados na técnica que inúmeras variações e modificações podem ser feitas sem sair do âmbito da invenção conforme definida nas reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para a recuperação de um sal inorgânico durante processamento de uma matéria-prima lignocelulósica, o dito método compreendendo: pré-tratamento e hidrólise da matéria-prima lignocelulósica para produzir uma corrente de açúcar e uma matéria-prima hidrolisada; e recuperação do sal inorgânico, o referido método sendo caracterizado pelo fato de que:

a matéria-prima lignocelulósica é pré-tratada por adição de uma ou mais de uma base solúvel à matéria-prima lignocelulósica para produzir uma matéria-prima lignocelulósica pré-tratada, seguido da adição de um ou mais de um ácido à matéria-prima lignocelulósica pré-tratada para ajustar o pH da matéria-prima lignocelulósica pré-tratada para produzir uma matéria-prima neutralizada;

a matéria-prima neutralizada é hidrolisada para produzir a corrente de açúcar e a matéria-prima hidrolisada; e

o sal inorgânico é recuperado de uma corrente obtida a partir da matéria-prima neutralizada, da corrente de açúcar ou de uma combinação dessas.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima lignocelulósica é selecionada no grupo que consiste em palha de milho, palha de trigo, palha de cevada, palha de canola, palha de arroz, palha de aveia, palha de soja, gramíneas, "switch grass", Miscanto, capim-de-corda e alpeste, choupo, serragem, bagaço e polpa de beterraba.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o sal inorgânico é recuperado por exclusão de íons.

4. Método, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a etapa de recuperação do sal inorgânico é seguida por cristalização do sal inorgânico, eletrodialise, secagem ou aglomeração e granulação.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o sal inorgânico compreende sais sulfato

de amônio, sais fosfato de amônio, sais fosfato de potássio, sais carbonato de amônio, sais cloreto de amônio, sais sulfito de amônio, sais sulfato de potássio, sais cloreto de potássio ou uma mistura desses.

5 6. Método, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o sal inorgânico compreende sais sulfato de amônio, sais fosfato de amônio, sais cloreto de amônio ou uma mistura desses.

7. Método, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o sal inorgânico compreende sais carbonato de amônio.

10 8. Método, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente a decomposição dos sais carbonato de amônio para formar amônia e dióxido de carbono e a recuperação da amônia.

15 9. Método, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o sal inorgânico é concentrado por evaporação, filtração em membrana ou uma combinação desses, antes da recuperação, para produzir uma solução concentrada compreendendo o sal inorgânico.

10. Método, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a solução concentrada é clarificada por microfiltração, filtração em placa e armação ou centrifugação, antes da recuperação.

20 11. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o um ou mais de um ácido é selecionado no grupo que consiste em ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, dióxido de enxofre, ácido fosfórico, ácido carbônico, dióxido de carbono, ácido clorídrico e uma combinação desses.

25 12. Método, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o um ou mais de um ácido é ácido sulfúrico.

30 13. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a uma ou mais de uma base solúvel é selecionada no grupo que consiste em amônia, hidróxido de amônio, hidróxido de potássio e hidróxido de sódio.

14. Método, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a uma ou mais de uma base solúvel é selecionada no grupo

que consiste em hidróxido de amônio e amônia.

15 15. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima lignocelulósica é pré-tratada a uma temperatura de 20°C a 200°C, a um pH de 9,5 a 12 e/ou durante um período de tempo de 2 a 20 minutos.

16. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente as etapas de: fermentação da corrente de açúcar para produzir um caldo de fermentação compreendendo etanol; e
10 destilação do caldo de fermentação para produzir etanol concentrado e resíduos de alambique.

17. Método, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente a etapa de recuperação do sal inorgânico dos resíduos de alambique, seguida de purificação do sal inorgânico.
15

18. Método, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que, antes da etapa de recuperação do sal inorgânico dos resíduos de alambique, a concentração dos resíduos de alambique é aumentada por evaporação, filtração em membrana ou uma combinação dessas, para
20 produzir resíduos de alambique concentrados, seguido por uma etapa de cromatografia de exclusão de íons usando um processo de leito móvel simulado (SMB).

19. Método, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que os resíduos de alambique concentrados são clarificados por
25 microfiltração, filtração em placa e armação ou centrifugação, antes da etapa de cromatografia de exclusão de íons.

20. Método, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que a etapa de purificação do sal inorgânico compreende a cristalização do sal inorgânico, eletrodialise, secagem ou aglomeração e granulação.
30

21. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 20, caracterizado pelo fato de que uma ou mais de uma enzima celulase é

adicionada à matéria-prima neutralizada, de modo que pelo menos uma parte da celulose na matéria-prima neutralizada seja hidrolisada para produzir glicose.

22. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo
5 fato de que a corrente de açúcar é separada da matéria-prima hidrolisada para formar um resíduo sólido e uma corrente de hidrolisado de açúcar.

23. Método, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que o sal inorgânico é concentrado por evaporação, filtração em membrana ou uma combinação desses.

10 24. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 23, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima neutralizada é tratada com um ou mais de um ácido, de modo que pelo menos uma parte da celulose e hemicelulose na matéria-prima neutralizada seja hidrolisada para produzir uma corrente de açúcar compreendendo glicose, xilose, arabinose,
15 manose e galactose.

25. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 24, caracterizado pelo fato de que o sal inorgânico é solúvel.

26. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 25, caracterizado pelo fato de que o sal inorgânico é para uso como um ferti-
20 lizante.

27. Método, de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o sal inorgânico para uso como um fertilizante é selecionado no grupo que consiste em sulfato de amônio, fosfato de amônio, fosfato de potássio, cloreto de amônio, sulfato de potássio, cloreto de potássio e
25 uma combinação desses.

28. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente:

fermentação da corrente de açúcar, para produzir um caldo de fermentação compreendendo etanol ou butanol; e

30 separação do etanol ou butanol do caldo de fermentação por destilação, filtração em membrana, extração líquido-líquido ou separação de gás, para produzir etanol ou butanol concentrado e uma corrente aquosa

compreendendo o sal inorgânico;

em que o sal inorgânico é recuperado da corrente aquosa, para produzir um sal inorgânico recuperado.

29. Método, de acordo com a reivindicação 28, caracterizado
5 pelo fato de que compreende adicionalmente as etapas de purificação do sal inorgânico recuperado, para se obter um sal inorgânico purificado, e produção de um produto compreendendo o sal inorgânico purificado.

30. Método, de acordo com a reivindicação 29, caracterizado
10 pelo fato de que a etapa de purificação compreende a realização de cromatografia de exclusão de íons, seguida por eletrodialise, cristalização, secagem ou aglomeração e granulação.

31. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo
fato de que a uma ou mais de uma base solúvel compreende amônia ou hidróxido de amônio; o um ou mais de um ácido compreende ácido sulfúrico; e
15 o sal inorgânico compreende sulfato de amônio.

32. Método, de acordo com a reivindicação 31, caracterizado
pelo fato de que o sal inorgânico é recuperado por exclusão de íons.

33. Método, de acordo com a reivindicação 32, caracterizado
pelo fato de que a etapa de recuperação do sal inorgânico é seguida por
20 cristalização do sal inorgânico, eletrodialise, secagem ou aglomeração e granulação.

34. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 31
a 33, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima lignocelulósica é pré-tratada a uma temperatura de 20°C a 200°C, a um pH de 9,5 a 12 e durante
25 um período de tempo de 2 a 20 minutos.

35. Método, de acordo com a reivindicação 31, caracterizado
pelo fato de que o sulfato de amônio é para uso como um fertilizante.

36. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo
fato de que a matéria-prima lignocelulósica pré-tratada é lavada, para produ-
30 zir uma corrente de lavagem e uma matéria-prima lavada; a corrente de lavagem é neutralizada por tratamento com o um ou mais de um ácido, para produzir uma corrente de lavagem neutralizada compreendendo o sal inor-

gânico; e o sal inorgânico é recuperado da corrente de lavagem neutralizada.

37. Método, de acordo com a reivindicação 36, caracterizado pelo fato de que o sal inorgânico compreende sais sulfato de amônio, sais fosfato de amônio, sais fosfato de potássio, sais carbonato de amônio, sais cloreto de amônio, sais sulfito de amônio, sais sulfato de potássio, sais cloreto de potássio ou uma mistura desses.

38. Método, de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pelo fato de que o sal inorgânico compreende sais sulfato de amônio, fosfato de amônio, sais cloreto de amônio ou uma mistura desses.

39. Método, de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pelo fato de que o sal inorgânico compreende sais carbonato de amônio.

40. Método, de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente a decomposição dos sais carbonato de amônio para formar amônia e dióxido de carbono e a recuperação da amônia.

41. Método, de acordo com a reivindicação 36, caracterizado pelo fato de que o um ou mais de um ácido é selecionado no grupo que consiste em ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, dióxido de enxofre, ácido fosfórico, ácido carbônico, dióxido de carbono, ácido clorídrico e uma combinação desses.

42. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 36 a 41, caracterizado pelo fato de que o sal inorgânico é para uso como um fertilizante.

43. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 36 a 42, caracterizado pelo fato de que a corrente de lavagem é neutralizada por tratamento com uma resina de troca de cátions de ácido forte.

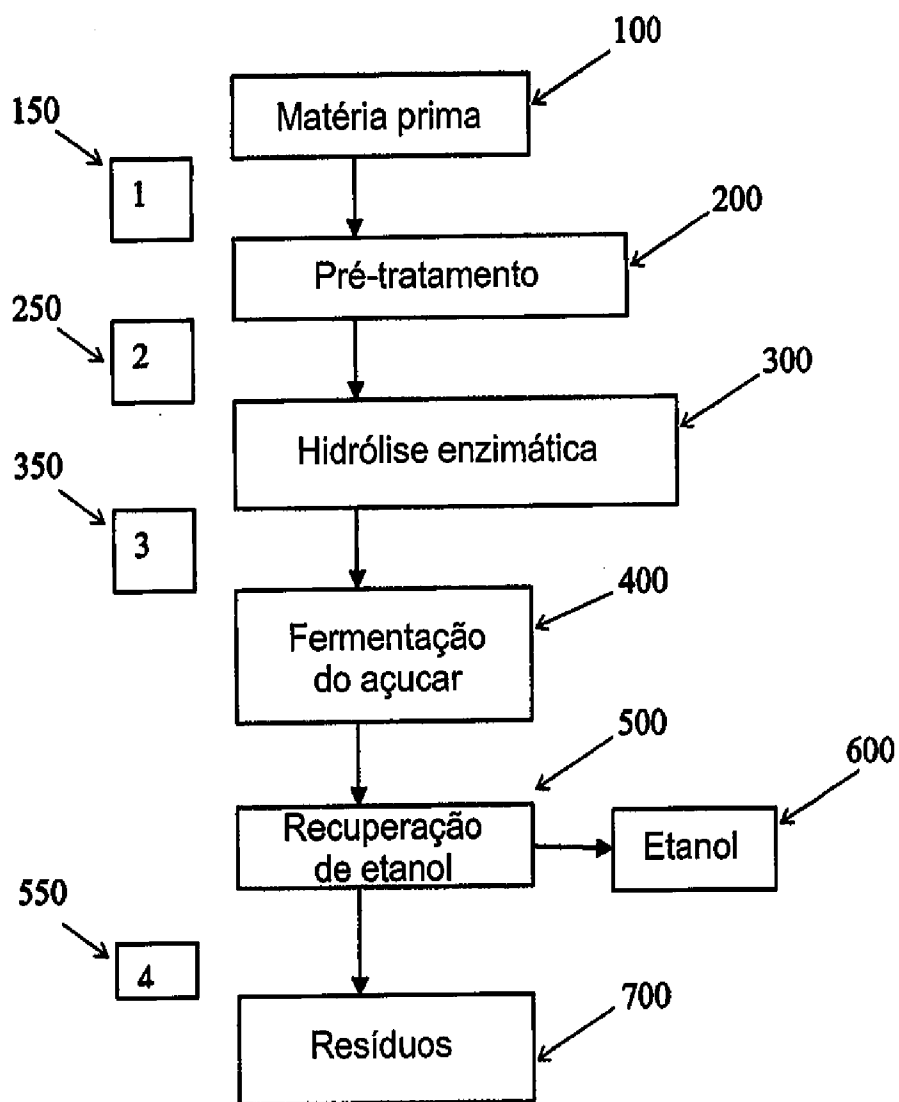


FIG 1

RESUMO

Patente de Invenção: **"MÉTODO PARA A RECUPERAÇÃO DE UM SAL INORGÂNICO DURANTE PROCESSAMENTO DE UMA MATÉRIA-PRIMA LIGNOCELULÓSICA"**.

5 A presente invenção refere-se a um método para a recuperação de sal inorgânico durante o processamento de uma matéria-prima lignocelulósica. O método compreende o pré-tratamento da matéria-prima lignocelulósica por adição de um ácido ou uma base à matéria-prima, para produzir uma matéria-prima lignocelulósica pré-tratada. Uma base solúvel ou ácido é,
10 então, adicionada à matéria-prima lignocelulósica pré-tratada para ajustar o pH e produzir uma matéria-prima neutralizada. A matéria-prima neutralizada é, então, hidrolisada, para produzir uma matéria-prima hidrolisada enzimaticamente e uma corrente de açúcar. O sal inorgânico é recuperado de uma corrente de lavagem obtida a partir da matéria-prima lignocelulósica pré-tratada, de uma corrente obtida a partir da matéria-prima neutralizada, de
15 uma corrente obtida a partir da corrente de açúcar ou de uma combinação dessas correntes. O sal inorgânico pode ser concentrado, clarificado, recuperado e purificado por cristalização, eletrodiálise, secagem ou aglomeração e granulação e, então, usado conforme desejado, por exemplo, como um
20 fertilizante.