



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

(21) **PI0806416-4 A2**



* B R P I 0 8 0 6 4 1 6 A 2 *

(22) Data de Depósito: 07/02/2008
(43) Data da Publicação: 06/09/2011
(RPI 2122)

(51) *Int.Cl.:*
D21C 3/20
C13K 1/02
C12P 7/12

(54) **Título:** MÉTODO DE FRACIONAMENTO DE UM MATERIAL LIGNOCELULÓTICO, CELULOSE RECUPERADA, MÉTODO PARA OBTENÇÃO DE GLICOSE, LIGNINA RECUPERADA, HEMICELULOSE RECUPERADA, MÉTODO PARA REGENERAR CELULOSE E MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE ETANOL

(30) **Prioridade Unionista:** 07/02/2007 AU 2007900603

(73) **Titular(es):** Queensland University Of Technology

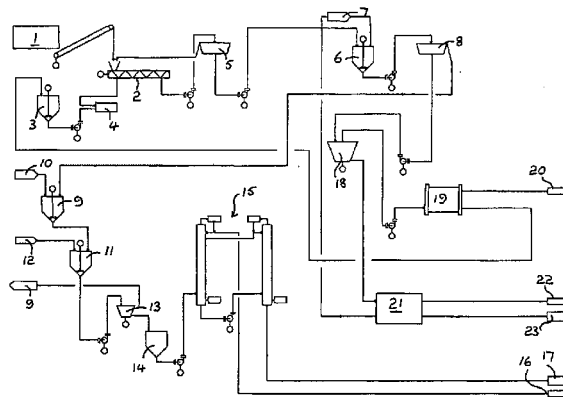
(72) **Inventor(es):** LESLIE ALAN EDYE, WILLIAM ORLANDO SINCLAIR DOHERTY

(74) **Procurador(es):** Tinoco Soares & Filho S/C Ltda.

(86) **Pedido Internacional:** PCT AU2008000153 de 07/02/2008

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/095252de 14/08/2008

(57) **Resumo:** MÉTODO DE FRACIONAMENTO DE UM MATERIAL LIGNOCELULÓTICO, CELULOSE RECUPERADA, MÉTODO PARA OBTENÇÃO DE GLICOSE, LIGNINA RECUPERADA, HEMICELULOSE RECUPERADA, MÉTODO PARA REGENERAR CELULOSE E MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE ETANOL. Um método de fracionamento de um material lignocelulótico, que abrange: o contato do material lignocelulótico com um líquido iônico e a consequente dissolução de tal material para formar um segundo líquido que não se mistura com o líquido iônico e, também, opera como não solvente para a celulose, com a adição desse segundo líquido ao líquido iônico para formar um sistema bifásico que inclui uma fase líquida iônica, essencialmente livre de lignocelulose, e uma segunda fase iônica que inclui uma lignina em solução e a celulose como um precipitado, com separação das duas fases e a recuperação da celulose precipitada a partir da segunda fase líquida separada.



“MÉTODO DE FRACIONAMENTO DE UM MATERIAL LIGNOCELULÓTICO, CELULOSE RECUPERADA, MÉTODO PARA OBTENÇÃO DE GLICOSE, LIGNINA RECUPERADA, HEMICELULOSE RECUPERADA, MÉTODO PARA REGENERAR CELULOSE E MÉTODO PARA 5 PRODUÇÃO DE ETANOL”

Campo da Invenção

A presente invenção se relaciona à destilação fracionada de um material lignocelulótico e, em particular, à separação da celulose 10 resultante.

Histórico da Invenção

A descrição da presente invenção incluirá o detalhamento da destilação fracionada de um material lignocelulótico para obter a celulose sob uma 15 forma que seja adequada para a hidrólise enzimática e a fermentação do etanol. Entretanto, deve ser considerado que os produtos fracionados, que resultam dos métodos da presente invenção, podem ter outros usos e não há a intenção de limitar tais usos.

20 A celulose, junto com a lignina e a hemicelulose, é encontrada na parede celular das plantas. O material da parede celular é conhecido como biomassa, ou lignocelulose. Aqui, os termos biomassa e lignocelulose têm o mesmo significado. A celulose é usada, 25 principalmente, para a fabricação de polpa e de produtos de papel, de têxteis e de fibras. A celulose foi proposta como fonte alternativa para o seu componente, a glicose. A glicose pode ser fermentada, rapidamente, resultando em

etanol, que é um biocombustível consideravelmente valioso. O etanol, atualmente, é produzido a partir da hidratação do etileno das reservas de petróleo ou do amido natural do milho e do açúcar da cana ou da beterraba. O amido e o açúcar são hidrolisados, de modo relativamente fácil, para os seus componentes monossacarídeos. Entretanto, o milho e o açúcar são, também, fontes valiosas de nutrição e produtos com privilégios próprios. A capacidade de obter o etanol de uma fonte não nutricional e, em particular, de uma fonte de descarte, seria desejável. O uso da celulose como fonte do "bioetanol" é, portanto, proposto.

A hidrólise da celulose para a glicose pode ser executada química ou enzimaticamente. A hidrólise química envolve o uso de concentrados ácidos, tais como o ácido sulfúrico. A hidrólise ácida não é economicamente favorável, considerando o custo dos ácidos. A hidrólise enzimática é, economicamente, uma opção mais favorável, mas, somente, se as enzimas puderem ser recicladas, continuamente, ou empregadas com porcentagens de dose baixa. Entretanto, a presença da lignina e da hemicelulose desativa as enzimas celulose, de certo modo. Portanto, a separação desses componentes é importante para um processo eficaz e economicamente viável. Além disso, em seu estado nativo nas plantas fibrosas, a celulose é parcialmente cristalina e esse seu componente cristalino resiste à hidrólise enzimática. Os métodos comerciais atuais para o fracionamento de material lignocelulótico, tais como

o processo Kraft, são insuficientes em termos de separação da lignina da celulose, ou produzem celulose, preservando o seu componente mais cristalino. A celulose resultante desses processos, portanto, não é adequada para a degradação enzimática. Uma desvantagem adicional desses processos comerciais é que eles geram poluentes. Consequentemente, há muito interesse na obtenção de um método viável para a destilação fracionada de material lignocelulótico, que seja ambientalmente aceitável e comercialmente viável.

Reconhecidamente, a celulose se dissolve em líquidos iônicos. Os líquidos iônicos são sais orgânicos que existem na forma de líquido em temperaturas relativamente baixas. Atualmente, o processamento e a química da celulose estão baseados, principalmente, no dissulfeto de carbono e nas bases cáusticas como soluções dissolventes. A eficácia dos métodos existentes para dissolver e derivar a celulose pode ser melhorada, de modo significativo, com acesso aos solventes adequados para a celulose natural ou refinada. As soluções de celulose e os líquidos iônicos são receptivos às técnicas de processamento atuais para a formação de fibras, películas e de grânulos. Por exemplo, os corantes, bem como os agentes complexantes para a coordenação e a ligação de íons metálicos que não são solúveis em água, podem ser rapidamente dissolvidos neste líquido iônico polar em concentrações altas. Deste modo,

Considerando um modo inicial abrangente da invenção, é apresentado um método de fracionamento de material lignocelulótico, o método abrangendo:

- 5 o contato do material lignocelulótico com um líquido iônico e a conseqüente dissolução de tal material lignocelulótico; o fornecimento um segundo líquido que não se mistura com o líquido iônico e, também, opera como não solvente para a celulose;
- 10 a adição desse segundo líquido ao líquido iônico para formar um sistema bifásico que inclui uma fase líquida iônica, essencialmente livre de lignocelulose, e uma segunda fase iônica que inclui uma lignina em solução e a celulose como um precipitado;
- 15 a separação das duas fases; e a recuperação da celulose precipitada a partir da segunda fase líquida separada.

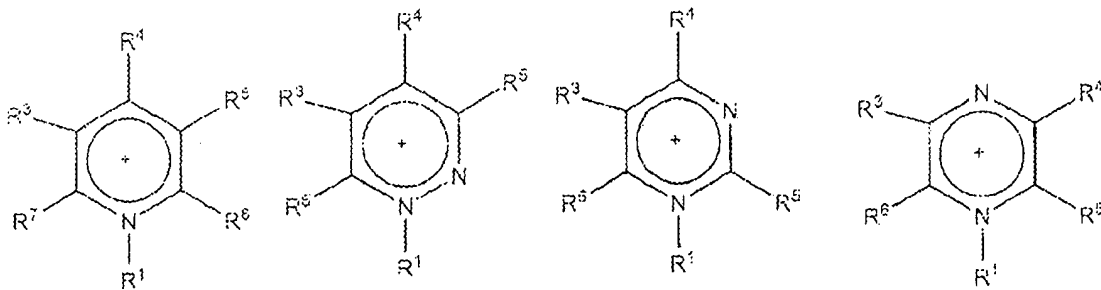
O material lignocelulótico, que pode ser processado pelo método da presente invenção, pode ser qualquer material derivado de uma planta, que contenha celulose e lignina, tal como a madeira, os dejetos de madeira, as aparas de madeira, as grammas, o material de dejetos agrícola, tal como o bagaço, a casca de milho, a casca de semente, a polpa eliminada e os produtos de papel e similares.

A expressão "que não se mistura" é empregada com o significado convencional e se refere a dois líquidos que são menos do que

completamente misturáveis, no sentido de que a mistura de tais dois líquidos resulta em uma mistura que contém mais de uma fase líquida. Deverá ser considerado que alguma transferência de líquido poderá acontecer entre as fases.

O termo "sistema bifásico" é empregado com referência ao sistema resultante da mistura de dois líquidos que não se misturam para a obtenção de um sistema com duas fases líquidas.

O material lignocelulótico é dissolvido em um líquido iônico. Os cátions do líquido iônico, preferencialmente, são cíclicos e correspondem, estruturalmente, à fórmula selecionada do grupo que abrange:

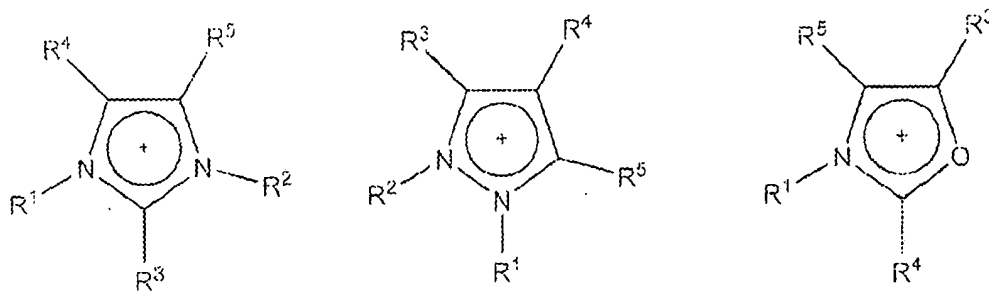


PIRIDÍNIO

PIRIDAZÍNIO

PIRIMIDINA

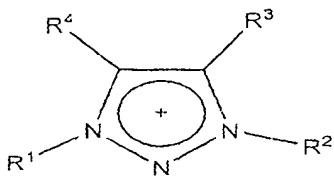
PIRAZINA



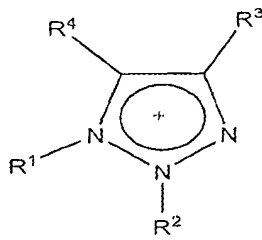
IMADAZÓLIO

PIRAZÓLIO

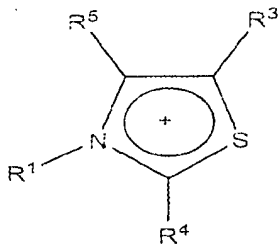
OXAZÓLIO



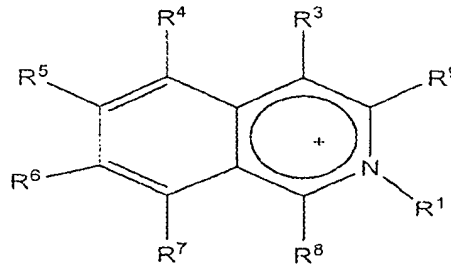
1,2,3 TRIAZÓLIO



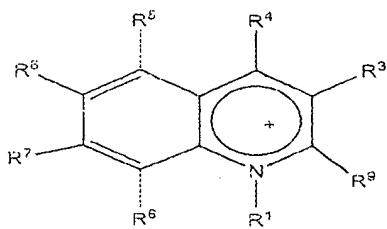
1,2,4 TRIAZÓLIO



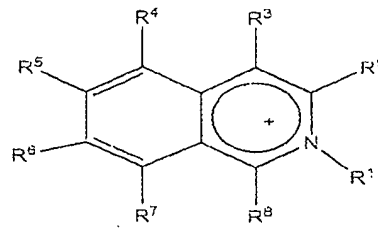
TIAZOLINA



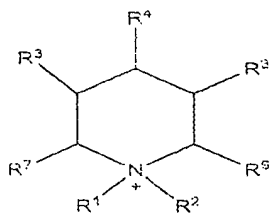
ISOQUINOLINA



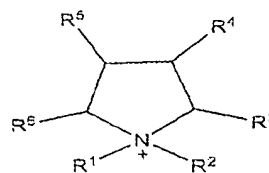
QUINOLONA



ISOQUINOLINO



PIPERIDINIO

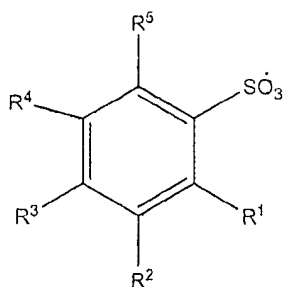


PIRROLIDINA

onde R¹ e R² são, independentemente, um grupo das acilas de C¹ a C⁶ ou um grupo alcoxilo acila de C¹ a C⁶ e R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ e R⁹, quando presentes, são, independentemente, um hidreto, uma acila de C¹ a C⁶, um grupo alcoxilo acila de C¹ a C⁶, ou um grupo alcoxilo de C¹ a C⁶. Nessa fórmula, os grupos acila podem conter uma ou mais ligações duplas, por

exemplo, um grupo aliilo.

Os ânions do líquido iônico incluem os halogênios (por exemplo, o cloreto), os pseudo halogênios (por exemplo, um asido ou um isocianeto), um carboxilato de C¹ a C⁶, ou um sulfonato. Por outro lado, o líquido iônico pode conter uma mistura binária, terciária, ou mais complexa, de cátions, que pode incluir os halogênios, os pseudo halogênios, os carboxilatos de C¹ a C⁶, os sulfonatos ou os sulfonatos de arila da fórmula.



onde os R¹, R², R³, R⁴ e R⁵ são, independentemente, um hidreto, uma acila de C¹ a C⁶, ou um grupo arila. É importante notar que um halogênio, ou um pseudo halogênio, será incluído nessa mistura, em concentração suficiente para romper as ligações de hidrogênio nas fibras de celulose e executar a dissolução da celulose.

O segundo líquido, que não se mistura com o líquido iônico e que é não solvente para a celulose, é uma solução aquosa de base alcalina, tal como KOH, MgOH ou NaOH, uma solução aquosa salina, ou uma mistura das mesmas. O pH da solução está, tipicamente, nas variações usadas nos processos convencionais para a extração da lignina do material lignocelulótico. Tipicamente, as soluções podem ter um pH de, mais ou menos, 8 até, mais ou

menos, 14. Um segundo líquido preferido é um NaOH de 15-25 w/v%, sendo 20% particularmente preferido.

A solução de base alcalina pode, também, incluir um sal haloide. Muito embora não
5 desejemos ser limitados pela teoria, acredita-se que a presença de um sal pode reduzir o nível de uma troca de íons entre as fases. Um sal preferencial é um cloreto de sal com cloreto de sódio, com preferência por uma taxa de 10 a
50g/L.

10 Os inventores, também, de modo inesperado, descobriram que o material lignocelulótico pode ser facilitado pela presença de umidade no material e, em particular, por temperaturas sob as quais a água pode evaporar do material. Muito embora não desejemos ser limitados pela teoria, esses inventores
15 acreditam que, à medida que a água evapora, o líquido iônico pode se mover nos espaços livres que foram deixados pela água, portanto, melhorando a penetração do líquido iônico no material lignocelulótico.

Adicionalmente, descobrimos
20 que a solução pode ser facilitada, se a solução iônica for aquecida até uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea da lignina. A temperatura de transição vítrea pode variar de acordo com a fonte de lignina, porém, tipicamente, está entre 125 e, mais ou menos, 145°C.
25 Preferencialmente, o líquido é aquecido a pelo menos, aproximadamente 120°C e, tipicamente, entre 130 e 190°C. Preferencialmente, o líquido iônico não é aquecido acima de 200, mais preferencialmente a 190°C.

Devemos considerar que a dissolução pode ser facilitada por outros métodos, além do/em vez do aquecimento. Tais métodos alternativos incluem a agitação, a irradiação de microondas ou o pré-tratamento físico da lignina, tal como o refino ou a ultra moagem. Os indivíduos capacitados na arte também considerarão que a dissolução depende da fonte da lignina.

A água pode ser inerente ao material, por exemplo, o bagaço, tipicamente, contém umidade com conteúdo entre 40 e, mais ou menos, 70% ou a mesma pode ser adicionada, ou absorvida pelo material.

O sistema bifásico pode ser separado por qualquer técnica de separação adequada. Após a separação, a celulose precipitada é recuperada da segunda fase líquida. Essa separação, também, pode ser conduzida por qualquer método adequado conhecido pela arte, tal como a filtração, a centrifugação, ou similares. Preferencialmente, antes da separação, a fase aquosa é agitada para dispersar a celulose nela precipitada.

Os inventores, de modo surpreendente e inesperado, observaram que o resíduo do líquido iônico está em forma relativamente pura e que pode ser usado, novamente, com pouco ou nenhum tratamento subsequente.

A presente invenção pode fornecer celulose, essencialmente, livre de contaminação por hemicelulose. Além disso, foi relatado que a hidrólise enzimática da celulose novamente precipitada das soluções

iônicas (usando não solventes misturáveis de celulose) é amorfa e a hidrólise enzimática ocorre a uma taxa mais rápida do que a da celulose não tratada. O método da presente invenção pode, portanto, fornecer celulose amorfa, que pode ser imediatamente suscetível à hidrólise enzimática.

Um processamento downstream, particularmente preferido, de celulose isolada pelo método da presente invenção é o de produção de etanol.

De acordo com uma forma adicional mais ampla desta invenção, há o fornecimento de etanol, método caracterizado por:

contato do material lignocelulótico com um líquido iônico e consequente dissolução de tal material lignocelulótico; fornecimento de um segundo líquido que não se mistura com o líquido iônico e, também, opera como não solvente para a celulose;

adição desse segundo líquido ao líquido iônico para formar um sistema bifásico que inclui uma fase líquida iônica, essencialmente livre de lignocelulose, e uma segunda fase líquida que inclui lignina em solução e celulose como um precipitado;

separação das duas fases; recuperação da celulose precipitada a partir da segunda fase líquida separada e sujeição da celulose recuperada à hidrólise e à fermentação.

Os métodos de hidrólise e de fermentação da celulose para produzir o etanol são conhecidos por aqueles capacitados na arte e não precisam

modo que a celulose se precipita, é conhecida. Os líquidos iônicos podem ser recuperados por métodos como a troca iônica, a osmose reversa e a dessalinização. A celulose assim regenerada é amorfa, em vez de cristalina, o que é mais adequado para determinados processamentos de downstream. Entretanto, a recuperação do líquido iônico do não solvente misturável é difícil e cara.

De acordo com uma forma adicional mais ampla desta invenção, é estabelecido um método para regenerar a celulose, tal método incluindo o contato da celulose com um líquido iônico de tal modo a dissolver a celulose:

- o fornecimento de um segundo líquido, que não se mistura com o líquido iônico e que, também, é um não solvente para a celulose;
- a adição do segundo líquido ao líquido iônico para formar um sistema bifásico que inclui uma fase de líquido iônico essencialmente livre de lignocelulose e uma segunda fase líquida, que inclui a lignina em solução e a celulose como um precipitado;
- a recuperação da celulose precipitada da segunda fase líquida separada.

Breve Descrição da Figura

a figura 1 ilustra um fluxograma do método preferido.

De conformidade com o quanto ilustram a figura 1, pode ser visto um fluxograma que representa um método preferido da presente invenção.

A biomassa é levada de um depósito de armazenamento de biomassa 1 para um reator de pré-tratamento 2, onde é misturada com um líquido iônico. O líquido

iônico é armazenado em um tanque de armazenagem 3 e passa por um aquecedor de alimentação 4, em seu caminho para o reator de pré-tratamento 2, no qual a biomassa se dissolve no líquido iônico. O líquido iônico é aquecido até, mais ou menos, 5 170°C. Após a dissolução da biomassa, a solução líquida/de biomassa passa por um filtro 5 para a retirada de qualquer matéria não dissolvida e é levada ao tanque de precipitação de celulose 6. É adicionada soda cáustica 7 ao tanque de precipitação de celulose 6 para produzir um sistema bifásico. A celulose se precipita e a lignina e as 10 hemiceluloses migram para a fase cáustica. A mistura bifásica passa por um filtro de celulose 8.

Os sólidos obtidos do filtro de celulose são adicionalmente processados em um reator hidrolítico 9, no qual o ácido ou as enzimas 10 são 15 adicionados de tal modo que a celulose esteja sujeita à hidrólise enzimática ou ácida. Os produtos da hidrólise são, então, sujeitos à fermentação 11, com a adição de levedura 12. Após a fermentação, os sólidos 9 são retirados por separação centrífuga de sólidos 13, seguida de armazenamento 20 14 e a destilação 15 produz o etanol 16 e o resíduo aquoso 17.

A filtração do filtro de celulose 8 é sujeita à centrifugação 18, para a separação do líquido iônico e da fase cáustica. O líquido iônico é, novamente, concentrado 19 para a retirada de água 20 e reciclado para o tanque 25 de armazenagem de líquido iônico 3. A fase cáustica, que contém lignina e hemicelulose, é passada para um reator adicional 21, no qual o pH é diminuído até que os precipitados de lignina sejam separados 22. A solução remanescente contém hemicelulose dissolvida.

A hemicelulose é retirada 23, por filtração de membrana. A cáustica é, novamente, concentrada e reciclada para o tanque de armazenamento de cáustica 5.

Exemplos

5 No exemplo, a presente invenção é ilustrada com relação aos seguintes exemplos não limitantes.

Exemplo 1: Dissolução de bagaço úmido e desidratado em cloreto de 1-butil-3-metilimidazol.

10 0,0982 g de bagaço normal (com nível típico ou intrínseco de 58,48% de massa de água) foram adicionados a 6,9440 g de cloreto de 1-butil-3-metilimidazol, e 0,0411 g de bagaço desidratado foi adicionado a 6,8905 g de cloreto de 1-butil-3-metilimidazol em tubos de vidro de dimensões idênticas, de tal modo que os tubos contivessem a mesma proporção de bagaço desidratado:solvente (cloreto de 1-butil-3-metilimidazol). Os
15 conteúdos de ambos os tubos foram agitados, à mesma velocidade, e submersos em um banho de óleo aquecido de 175°C a 178°C. As observações qualitativas do processo de dissolução estão relatadas na tabela a seguir:

Tempo (minutos)	Bagaço normal	Bagaço desidratado
2	Condensação de umidade no gargalo do tubo Escurecimento de líquido	Sem alteração
10	Pequenas partículas completamente dissolvidas, somente as fibras maiores ($\geq 0,3$ cm) permanecem	Algum escurecimento do líquido, partículas pequenas permanecem não dissolvidas
15	As fibras maiores estão notadamente inchadas	Algumas das partículas menores ainda permanecem
20	Somente 10%, mais ou menos, das fibras maiores permanecem visíveis	As partículas pequenas estão dissolvidas, algumas das partículas maiores começam a inchar
25	Bagaço completamente dissolvido	80%, mais ou menos, das fibras maiores permanecem, mas estão notadamente inchadas
35		Algumas das fibras maiores permanecem visíveis
42		Bagaço quase que completamente dissolvido. Somente 3 ou 4 fibras recalcitrantes permanecem visíveis

20 Exemplo 2: Dissolução de lignocelulose e recuperação da

celulose em cloreto de 1-butil-3-metilimidazol.

2,72g de bagaço normal (com nível de umidade típico de 58,48% de massa de água) foram adicionado a 43,18 g de cloreto de 1-butil-3-metilimidazol.

5 A mistura foi agitada e aquecida a 170°C. Após, mais ou menos, 30 minutos, o bagaço estava completamente dissolvido. O bagaço na solução iônica foi resfriado para, mais ou menos, 100° C, com a adição de uma solução aquosa de NaOH (20 mL de 114 g/L). A mistura resultante incluiu duas fases
10 líquidas: uma fase de líquido iônico e uma fase aquosa. A agitação das misturas levou a fase aquosa a turvar-se e a escurecer, e a fase de líquido iônico clareou tanto que lembrou o material inicial de líquido iônico em vez do bagaço na solução de líquido iônico. Além disso, um
15 precipitado se formou na fase aquosa, no limite das duas fases líquidas. Esse precipitado poderia ser suspenso de modo uniforme na fase aquosa, com a agitação leve. As duas
fases líquidas foram separadas por decantação.

O ¹H NMR da fase de líquido
20 iônico indicou conter cloreto de 1-butil-3-metilimidazol (e, também, algum hidróxido), mas nenhum resíduo mensurável de bagaço (lignocelulótico). O líquido iônico recuperado (44,36 g) continha alguma água, mas foi considerando como estando livre de bagaço residual, pois nenhum precipitado adicional
25 foi obtido quando mais água foi adicionada a uma porção desse líquido iônico. Adicionalmente, o líquido iônico recuperado poderia ser usado, novamente, para dissolver o bagaço.

O precipitado (0,54g) foi separado da fase aquosa por centrifugação e, via análise, foi considerado que continha celulose sem resíduos de lignina ou de hemicelulose. A lignina que permaneceu em solução no NaOH aquoso foi precipitada (para resultar em 0,22g) com a adição de ácido mineral (ou seja, H_2SO_4 ou HCl , mas o CO_2 efervescente teria um efeito acidificante semelhante).

Exemplo 3: Sistemas bifásicos de hidróxido líquido/aquoso iônico com e sem um sal de haloide

1 mL de solução aquosa contendo hidróxido de sódio, ou misturas de hidróxido de sódio e cloreto de sódio, foi adicionado aos frascos contendo, aproximadamente, 0,7g de cloreto de 1-butil-3-metilimidazol. Além disso, os frascos foram ou agitados ou deixados inalterados e, então, observados por até 70 minutos. As observações qualitativas do processo de dissolução estão relatadas na tabela a seguir. As concentrações são mostradas em porcentagens de peso/volume.

Solução aquosa	tratamento	observação
10% NaOH + 10% NaCl	Agitado	Formação vagarosa de sistema bifásico com interface obscura após 70 minutos
10% NaOH + 10% NaCl	Inalterado	Formação rápida de sistema bifásico com interface clara após 5 minutos
5% NaOH + 5% NaCl	Agitado	Sem formação de sistema bifásico após 70 minutos
5% NaOH + 5% NaCl	Inalterado	Formação vagarosa de sistema bifásico sem interface clara após 25 minutos e instável
20% NaOH	Agitado	Formação de sistema bifásico com interface clara em menos de 1 minuto*
20% NaOH	Inalterado	Formação rápida de sistema bifásico com interface clara em menos de 2 minutos

* Ambas as camadas do sistema bifásico estavam anuviadas após 1 minuto, porém, clarearam após 2,5 minutos.

Em todos os casos de formação de sistema bifásico, o volume da camada de cloreto de 1-butil-3-metilimidazol era maior do que o volume original do líquido

iônico. A análise de ambas as camadas, via espectrometria infravermelha e cromatografia iônica, confirmou que, enquanto a água migrou para a camada de cloreto de 1-butil-3-metilimidazol, os sais de sódio permaneceram na camada aquosa e o líquido iônico não permeou a camada aquosa. Consequentemente, as concentrações salinas na camada aquosa foram mais altas do que na adição.

Esse exemplo mostra que sistemas bifásicos estáveis podem ser obtidos com níveis variados de NaOH e, além disso, que o sistema bifásico tolera a presença do sal de haloide.

Exemplo 4: Dissolução de lignocelulose em acetato de 1-etil-3-metilimidazol

0,199g de bagaço moído e desidratado (2 mm peneirados com nível de umidade de 6% de massa de água) foram adicionados a 15,494g de acetato de 1-etil-3-metilimidazol. A mistura foi agitada e aquecida a 170°C. Após, mais ou menos, 50 minutos, o bagaço estava completamente dissolvido.

Exemplo 5: Dissolução de lignocelulose e recuperação de celulose de cloreto de 1-butil-3-metilimidazol em alto soluto para solvente rácio.

60,0g de bagaço moído e desidratado (1mm peneirado com nível de umidade de 6% de massa de água) foram adicionados a 400,0g de cloreto de 1-butil-3-metilimidazol. A mistura foi agitada e aquecida a 170°C. Após, mais ou menos, 3 horas, o bagaço estava completamente dissolvido. O bagaço na solução de líquido

iônico foi dividido em duas porções aproximadamente iguais, com uma das porções sendo separada para outros fins. A porção remanescente (1989,85g) foi resfriada a, mais ou menos, 100°C e uma solução aquosa de NaOH (290,9g de 20% w/v) foi adicionada. A mistura foi agitada e, então, a sua separação em duas fases líquidas foi permitida, sendo de tais fases uma fase líquida iônica (camada superior) e uma fase aquosa (camada inferior). A fase aquosa continha um precipitado que se concentrou na interface com a camada de líquido iônico. A camada aquosa provou ser de difícil filtração, sob as condições laboratoriais, de tal modo que uma porção foi filtrada e desidratada para resultar em 4,50 g de material celulósico.

Exemplo 6: Determinação da temperatura mínima para a dissolução significativa da lignocelulose em cloreto de 1-butiril-3-metilimidazol

45,24g de bagaço moído e desidratado (1mm peneirado com nível de umidade de 6% de massa de água) foram adicionados a 445,5g de cloreto de 1-butiril-3-metilimidazol. A mistura foi agitada e aquecida a 90°C por 1 hora. A temperatura, então, foi aumentada em gradações de 10°C e mantida em cada temperatura por até 20 minutos. A espectrografia de refletância total atenuada infravermelha foi empregada para monitorar o início da dissolução. A dissolução da lignina, com número de onda 1510 cm^{-1} foi específica e continuamente monitorada para determinar o ponto no qual quantidades mensuráveis de lignina se dissolviam no líquido iônico. A temperatura do

início da dissolução da lignina foi 122°C. A temperatura em 2 horas era de 130°C. Muito embora não desejemos ser limitados pela teoria, os inventores acreditam que o líquido iônico tem dois efeitos possíveis sobre a lignina, a saber:

5 romper o carbono para ligações de oxigênio e atuar como um plastificador. Ambos diminuem a temperatura de transição vítrea da lignina (que pode de outro modo ser de, mais ou menos, 135°C, mas que já foi relatada na literatura como entre 120°C e 140°C). Esse experimento de dissolução

10 confirmou que o aquecimento até, mais ou menos, a transição vítrea da lignina no sistema de reação facilitou a dissolução.

Exemplo 7: Hidrólise enzimática e fermentação do material celulósico recuperado da lignocelulose dissolvido em cloreto

15 de 1-butil-3-metilimidazol

0,27g de levedura desidratada e 0,1mL de um coquetel de enzima celulótica foram adicionados a frascos contendo, mais ou menos, 1,0g de material celulósico recuperado sob as condições descritas no

20 exemplo D. A mistura foi pesada e colocada em uma incubadora bate-deira e mantida à temperatura de 37°C. De modo similar, os frascos foram preparados com 1g de floco de Solka, Avicel ou glicose. O Floco de Solka e o Avicel são materiais de celulose comercialmente disponíveis. O Avicel é uma celulose

25 microcristalina.

Os frascos contendo a glicose estavam fermentando, ativamente, após 15 minutos. Os frascos contendo o material celulósico recuperado ou os flocos de

Solka estavam fermentando, ativamente, após 75 minutos. Os frascos contendo o Avicel pareciam estar começando a fermentar após 75 minutos. Após 18,5 horas, os frascos foram novamente pesados e a extensão da produção de etanol foi determinada pela perda de peso resultante da produção concorrente de dióxido de carbono. Os valores de perda de peso foram corrigidos com relação à evaporação da água por mensurações similares, em um frasco contendo água levedura e enzima, somente. Os resultados são relatados na tabela a seguir, como as porcentagens de conversão teórica dos fermentáveis que foram adicionados a cada um dos frascos e demonstram que o material recuperado dos processos de dissolução do líquido iônico passa por hidrólise enzimática mais rapidamente do que as preparações comerciais de celulose e podem ser fermentados por levedura convencional para resultar em etanol.

Substrato	Conversão a etanol (% de rendimento teórico)
Floco de Solka	43,6
Avicel	23,6
Glicose	103,0
Material celulósico recuperado	72,3

Pode ser verificado que o método da presente invenção permite que a celulose seja separada do material lignocelulótico para fornecer a celulose sob forma que possa ser hidrolisada e fermentada eficazmente. O método usa um líquido iônico que pode ser facilmente reciclado, sem requerer os passos complexos e caros da separação de um líquido iônico de um solvente misturável, como na técnica anterior.

Na especificação e nas reivindicações, o termo "abrangendo" deverá ser interpretado com

um significado amplo, similar ao do termo "incluindo" e será entendido que ele implica na inclusão de um número inteiro, ou um passo, ou um grupo de números inteiros ou de passos declarados, mas que não exclui qualquer outro número
5 inteiro, ou passo, ou grupo de números inteiros ou de passos. Essa definição, também, se aplica as variações do termo "abrangendo", tais como "abrange" e "abrangem".

Será considerado que várias alterações e modificações podem ser feitas à invenção aqui
10 descrita e reivindicada, sem que haja afastamento do seu espírito e escopo.

REIVINDICAÇÕES

1. "MÉTODO DE FRACIONAMENTO DE UM MATERIAL LIGNOCELULÓTICO", caracterizado pelo fato de abranger: contato do material lignocelulótico com um líquido iônico e a conseqüente dissolução de tal material lignocelulótico; fornecimento de um segundo líquido que não se mistura com o líquido iônico e, também, opera como não solvente para a celulose; adição desse segundo líquido ao líquido iônico para formar um sistema bifásico que inclui uma fase líquida iônica, essencialmente livre de lignocelulose, e uma segunda fase líquida que inclui uma lignina em solução e a celulose como um precipitado; separação das duas fases; e recuperação da celulose precipitada a partir da segunda fase líquida separada.

2. "MÉTODO DE FRACIONAMENTO DE UM MATERIAL LIGNOCELULÓTICO", segundo o reivindicado em 1, caracterizado pelo fato do segundo líquido ser uma solução aquosa de hidróxido.

3. "MÉTODO DE FRACIONAMENTO DE UM MATERIAL LIGNOCELULÓTICO", segundo o reivindicado em 2, caracterizado pelo fato do hidróxido ser um hidróxido de sódio.

4. "MÉTODO DE FRACIONAMENTO DE UM MATERIAL LIGNOCELULÓTICO", segundo o reivindicado em 2, caracterizado pelo fato da solução de hidróxido de sódio estar entre, mais ou menos, 15% até, mais ou menos, 25 w/v%.

5. "MÉTODO DE FRACIONAMENTO DE UM MATERIAL LIGNOCELULÓTICO", segundo o reivindicado em 1,

2, 3 ou 4, caracterizado pelo fato do líquido iônico ser aquecido até uma temperatura entre 120°C até, mais ou menos, 190°C.

6. "MÉTODO DE FRACIONAMENTO DE
5 UM MATERIAL LIGNOCELULÓTICO", segundo o reivindicado em 1, 2, 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que há a inclusão dos passos de redução de pH da segunda fase líquida separada até que a lignina se precipite.

7. "MÉTODO DE FRACIONAMENTO DE
10 UM MATERIAL LIGNOCELULÓTICO", segundo o reivindicado em 6, caracterizado pelo fato de abranger a recuperação da lignina precipitada.

8. "MÉTODO DE FRACIONAMENTO DE
15 UM MATERIAL LIGNOCELULÓTICO", segundo o reivindicado em 6 ou 7, caracterizado por adicionalmente abranger o passo de recuperação da hemicelulose da segunda fase líquida separada, após a recuperação da ligninas.

9. "MÉTODO DE FRACIONAMENTO DE
20 UM MATERIAL LIGNOCELULÓTICO", segundo o reivindicado em 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, caracterizado pelo fato do material lignocelulótico abranger, pelo menos, alguma água.

10. "MÉTODO DE FRACIONAMENTO
25 DE UM MATERIAL LIGNOCELULÓTICO", segundo o reivindicado em 9, caracterizado pelo fato do material lignocelulótico abranger até 70% de água.

11. "MÉTODO DE FRACIONAMENTO
DE UM MATERIAL LIGNOCELULÓTICO", segundo o reivindicado em 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caracterizado pelo fato do

material lignocelulótico abranger o bagaço.

12. "MÉTODO DE FRACIONAMENTO DE UM MATERIAL LIGNOCELULÓTICO", segundo o reivindicado em 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11, caracterizado pelo fato de, após a separação das fases líquidas, o líquido iônico ser reciclado para entrar em contato com material lignocelulótico fresco.

13. "CELULOSE RECUPERADA", caracterizada por ser obtida pelo método de qualquer das reivindicações de 1 a 12.

14. "MÉTODO PARA OBTENÇÃO DE GLICOSE", sendo o método caracterizado pelo fornecimento de celulose da reivindicação 13 e pela sujeição da celulose à hidrólise enzimática ou ácida.

15. "MÉTODO PARA OBTENÇÃO DE GLICOSE", segundo o reivindicado em 14, caracterizado por adicionalmente abranger o passo de sujeição da glicose ao passo de fermentação para o fornecimento do etanol.

16. "LIGNINA RECUPERADA", caracterizada por ser obtida pelo método da reivindicação 7.

17. "HEMICELULOSE RECUPERADA", caracterizada por ser obtida pelo método da reivindicação 8.

18. "MÉTODO PARA REGENERAR CELULOSE", caracterizado por abranger o contato da celulose com um líquido iônico de tal modo a dissolver a celulose; o contato da celulose com um líquido iônico e a dissolução do material lignocelulótico; o fornecimento de um segundo líquido, que não se mistura com o líquido iônico e que é,

também, um não solvente para a celulose; a adição do segundo líquido ao líquido iônico de tal modo a formar um sistema bifásico, que abrange o líquido iônico essencialmente livre de celulose e a celulose como um precipitado no segundo líquido; a separação das duas fases; e a recuperação da celulose precipitada da segunda fase líquida recuperada.

19. "MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE ETANOL", caracterizado por abranger: o contato de um material lignocelulótico com um líquido iônico de tal modo a dissolver o material lignocelulótico; o fornecimento de um segundo líquido que não se mistura com o líquido iônico e que, também, e um não solvente para a celulose; a adição do segundo líquido ao líquido iônico de tal modo a formar um sistema bifásico, que abrange o líquido iônico essencialmente livre de lignocelulose e a celulose e uma segunda fase líquida abrangendo a lignina em solução e a celulose como um precipitado; a separação das duas fases; a recuperação da celulose precipitada da segunda fase líquida separada e a sujeição da celulose recuperada à hidrólise e à fermentação.

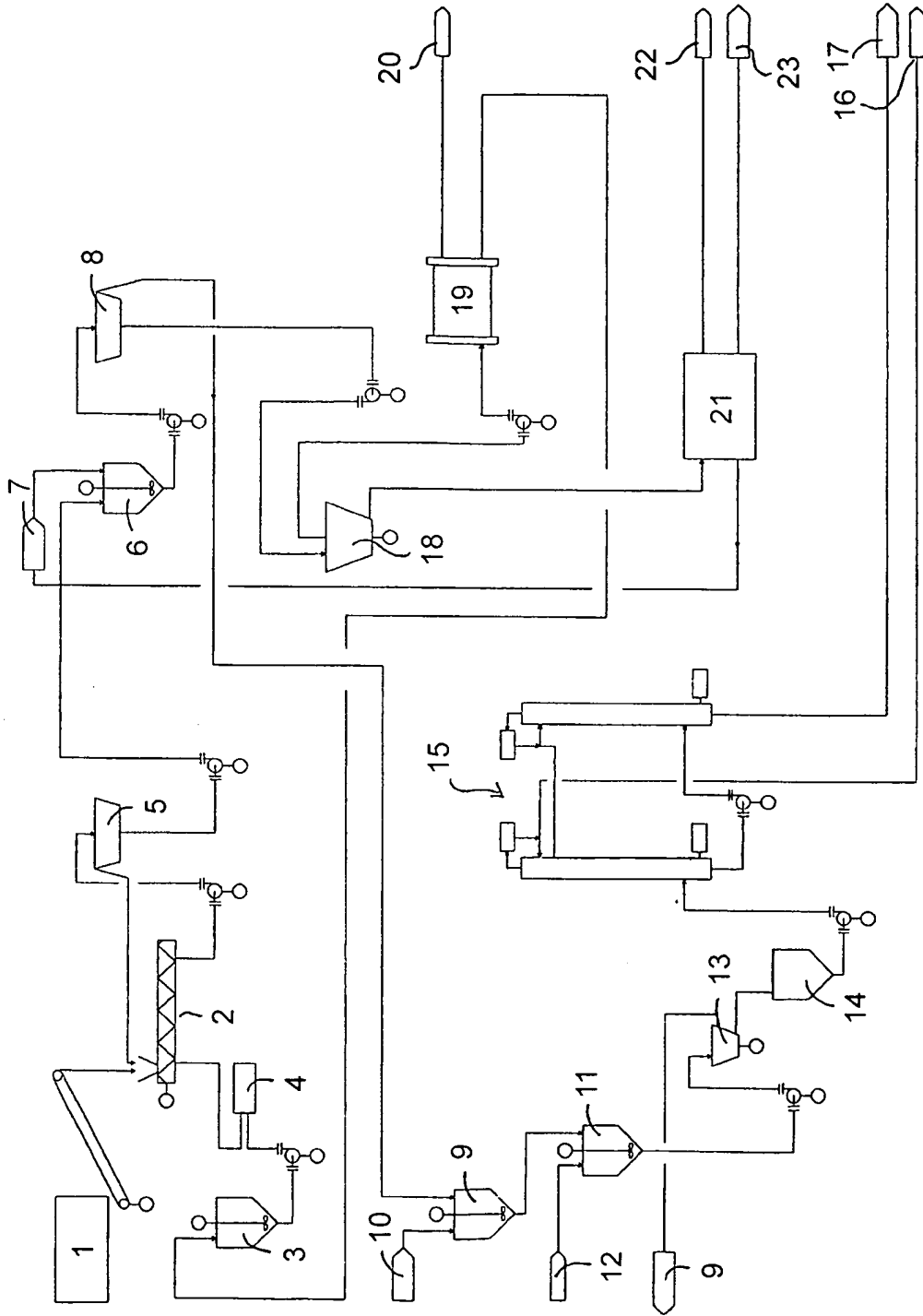


FIG.1

RESUMO

MATERIAL LIGNOCELULÓTICO, CELULOSE RECUPERADA, MÉTODO PARA
OBTENÇÃO DE GLICOSE, LIGNINA RECUPERADA, HEMICELULOSE
5 RECUPERADA, MÉTODO PARA REGENERAR CELULOSE E MÉTODO PARA
PRODUÇÃO DE ETANOL", um método de fracionamento de um
material lignocelulótico, que abrange: o contato do material
lignocelulótico com um líquido iônico e a consequente
dissolução de tal material para formar um segundo líquido
10 que não se mistura com o líquido iônico e, também, opera
como não solvente para a celulose, com a adição desse
segundo líquido ao líquido iônico para formar um sistema
bifásico que inclui uma fase líquida iônica, essencialmente
livre de lignocelulose, e uma segunda fase iônica que inclui
15 uma lignina em solução e a celulose como um precipitado, com
a separação das duas fases e a recuperação da celulose
precipitada a partir da segunda fase líquida separada.