

(12) PEDIDO INTERNACIONAL PUBLICADO SOB O TRATADO DE COOPERAÇÃO EM MATÉRIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organização Mundial da Propriedade Intelectual
Secretaria Internacional



(10) Número de Publicação Internacional
WO 2017/201598 A1

(43) Data de Publicação Internacional
30 de Novembro de 2017 (30.11.2017) **WIPO | PCT**

(51) Classificação Internacional de Patentes:

C01G 1/04 (2006.01) *C10B 53/02* (2006.01)
C10L 5/44 (2006.01) *C11B 1/04* (2006.01)
C10B 57/08 (2006.01)

(21) Número do Pedido Internacional:

PCT/BR2017/050133

(22) Data do Depósito Internacional:

26 de Maio de 2017 (26.05.2017)

(25) Língua de Depósito Internacional:

Português

(26) Língua de Publicação:

Português

(30) Dados Relativos à Prioridade:

62/341,671 26 de Maio de 2016 (26.05.2016) US
62/490,966 27 de Abril de 2017 (27.04.2017) US

(71) **Requerentes:** FIBRIA CELULOSE S.A. [BR/BR]; Fidêncio Ramos, nº 302, 3º e 4º andares (partes), Edifício Vila Olímpia Corporate, Torre B, Vila Olímpia, São Paulo., 04551-010 São Paulo (BR). ENSYN RENEWABLES, INC. [US/—]; 1521 Concord Pike, Suite 205A, Brandywine Plaza, West Building, Wilmington, Delaware 19803-3645 (US).

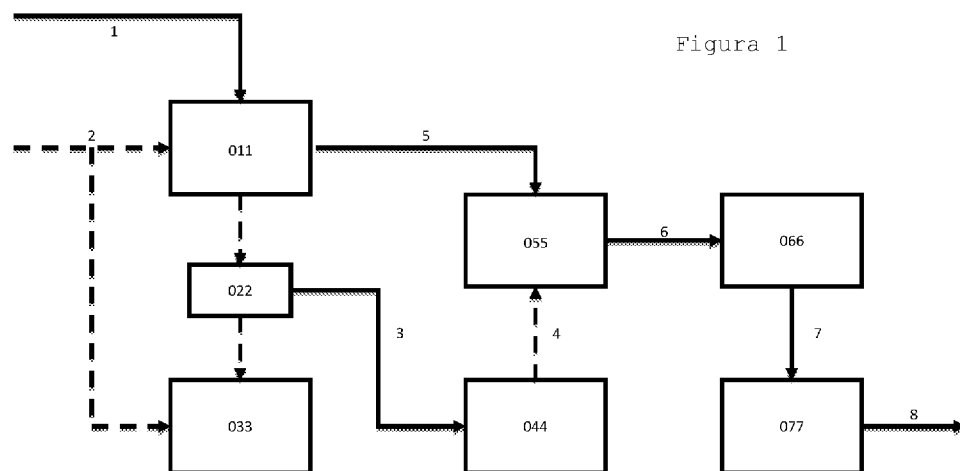
(72) **Inventores:** RIBEIRO DE LIMA, Danilo; Rodovia General Euryale de Jesus Zerbini (SP 66), s/n, Km 84, Jacareí, 12340-010 São Paulo (BR). ANTUNES GUIMARAES, Matheus; Rodovia Aracruz-Barra do Riacho, s/nº, Km 25, Aracruz, 29197-900 Espírito Santo (BR). FREEL, Barry; 6331 Deer Valley Cr., Ottawa, Ontário K4P 0A9 (CA). D. HOPKINS, Geoffrey; Greely, Ontário, Ontário K4P 1N1 (CA).

(74) **Mandatário:** WEGMANN, Ana Cristina Almeida Müller; BM&A Propriedade Intelectual Ltda., Avenida Almirante Barroso, 52, 33º Andar, 20031-000 Rio de Janeiro (BR).

(81) **Estados Designados** (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção nacional existentes): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) **Title:** INTEGRATED PROCESS FOR THE PRE-TREATMENT OF BIOMASS AND PRODUCTION OF BIO-OIL

(54) **Título:** PROCESSO INTEGRADO PARA O PRÉ-TRATAMENTO DE BIOMASSA E PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO



(57) **Abstract:** The present invention is aimed at providing an integrated process for the pre-treatment of biomass and to the use of biomass as the raw material in a process for producing biochemicals and bio-fuels, the present integrated method preferably allowing the production of high-quality bio-oil from biomass such as wood, forestry waste, waste from the sugar and alcohol industries, and energy cane.

(57) **Resumo:** A presente invenção objetiva prover processo integrado para o pré-tratamento de biomassa e seu uso como matéria-prima em processo para produção de bioquímicos e biocombustíveis, o referido processo integrado permite preferencialmente a obtenção de bio-óleo de qualidade a partir de biomassa como madeira, resíduos florestais, resíduos da indústria sucroalcooleira e cana energia.

(Continua na página seguinte)



WO 2017/201598 A1

(84) Estados Designados *(sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção regional existentes):* ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), Europeu (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicado:

— *com relatório de pesquisa internacional (Art. 21(3))*

PROCESSO INTEGRADO PARA O PRÉ-TRATAMENTO DE BIOMASSA E PRODUÇÃO
DE BIO-ÓLEO

Campo da invenção

A presente invenção refere-se a um processo integrado para o
5 pré-tratamento de biomassa e seu uso como matéria-prima de
qualidade superior em processo para produção de bioquímicos e
biocombustíveis. Mais especificamente, o processo da presente
invenção integra unidade fabril existente com a planta de
produção de bio-óleo, o que propicia a utilização de efluentes
10 da primeira no pré-tratamento da biomassa para ser utilizada
como matéria-prima da segunda.

O processo integrado aqui descrito permite a utilização de
biomassa pré-tratada como matéria-prima em processos químicos,
bioquímicos e termoquímicos, incluindo processos de produção de
15 alimentos, ração animal, produtos da indústria de química fina,
bioquímicos e biocombustíveis.

Preferencialmente, o processo integrado aqui descrito permite,
mas não se limita, a utilização de biomassa pré-tratada como
matéria-prima na produção de bio-óleo de elevada qualidade de
20 produto, e rendimento de conversão, e ainda de forma
economicamente viável, já que o tratamento da biomassa é
realizado com efluentes do processo existente.

O processo da presente invenção promove a remoção de metais da
biomassa tais como potássio, sódio, magnésio, cálcio, ferro,
25 zinco, sílica, enxofre e cloro. A biomassa pré-tratada possui
teores reduzidos de metais e outras impurezas inorgânicas, além
de granulometria e umidade variáveis dependendo da aplicação
final do material.

Antecedentes da invenção

30 Existem diferentes processos de conversão de biomassa em
produtos de valor agregado na indústria de papel e celulose,
farmacêutica, alimentícia, química, processos termoquímicos
(pirólise e gaseificação) e hidrólise. Para conversão de

materiais lignocelulósicos em biocombustível líquido é preferencialmente empregada a pirólise rápida. O biocombustível líquido ou bio-óleo produzido na pirólise rápida possui menor poder calorífico comparado com o diesel de petróleo e qualidade inferior, devido a elevada concentração de oxigênio, água e impurezas inorgânicas no meio. O bio-óleo é geralmente corrosivo e deve ser processado ou condicionado em espaço constituído de materiais resistentes à corrosão.

A qualidade do bio-óleo produzido no processo de pirólise rápida é afetada pela quantidade de água e minerais, especialmente metais, presentes na matéria-prima lignocelulósica. Estudo de Patwardhan (2010) apontou que concentrações de metais tão baixas quanto 0,005 mmoles/g de celulose são suficientes para impactar o resultado da pirólise. Foi observado que os metais alcalinos e alcalinos terrosos têm efeito inibidor na pirólise da celulose, na seguinte ordem de relevância decrescente:

Potássio>Sódio>Cálcio>Magnésio.

Em estudo realizado por Trendewicz et al (2015) foi apontado que o rendimento de produção de bio-óleo caiu de 87,9% para 54,0% em celulose avicel após impregnação do material com potássio. A celulose impregnada com potássio também aumentou substancialmente a quantidade de ácidos orgânicos, aldeídos, furanos e água no bio-óleo produzido.

Diversos estudos acadêmicos apontam a vantagem da remoção de impurezas inorgânicas como metais alcalinos e alcalinos terrosos da biomassa anterior ao processo de pirólise. O bio-óleo de elevada qualidade, produzido a partir da biomassa pré-tratada, pode ser empregado em diferentes aplicações industriais por atender especificações técnicas de qualidade. Além disso, o bio-óleo produzido a partir da biomassa pré-tratada possui menos ácidos orgânicos e outros componentes que causam corrosão metálica, o que resulta em líquido mais adequado para processamento, manejo e armazenamento. E ainda, o bio-óleo produzido a partir da biomassa pré-tratada possui menos água,

que é a responsável pelo maior poder calorífico do produto final caracterizado.

Métodos propostos na literatura para o pré-tratamento de biomassa incluem a utilização de ácidos e bases, além de
5 fracionamento mecânico do material. A utilização de ácidos e bases resulta em elevada remoção de impurezas inorgânicas, porém a demanda por insumos químicos inviabiliza a aplicação da tecnologia em escala comercial. Já o emprego de fracionadores e classificadores mecânicos de biomassa exige investimentos
10 consideráveis em equipamentos e a remoção de impurezas minerais não é totalmente efetiva.

Outro método de pré-tratamento reportado emprega condensado aquoso ácido do processo de pirólise na lixiviação da biomassa. Esse pré-tratamento exige necessariamente a remoção do
15 condensado aquoso em grupo de condensadores secundários instalados no sistema de pirólise, resultando em maior investimento na unidade produtora de bio-óleo.

Processos presentes no estado da técnica para a remoção de metais alcalinos da biomassa lignocelulósica utilizam lixiviação
20 com água destilada ou purificada como solvente. Em trabalho realizado por Moreira et al (2008) foi estudado o impacto da lixiviação ácida de cavacos de madeira com água deionizada. Liu & Bi (2011) estudaram a lixiviação de cascos de *pinus* e de gramíneas. No processo foram utilizadas água destilada e também
25 soluções de ácidos diluídos. Liaw et Wu (2013) estudaram a lixiviação aquosa de madeira e gramínea em reatores em batelada e semi-contínuo. A lixiviação utilizou água ultrapura como solvente. Yu et al (2014) estudaram a lixiviação de material inorgânico de diversos tipos de biomassa para redução de
30 problemas de incrustação e corrosão em sistemas de combustão. Para a lixiviação da biomassa foi utilizada água destilada deionizada. Stefanidis et al (2015) investigaram a remoção de impurezas inorgânicas de biomassa florestal, resíduos agrícolas e gramíneas com o objetivo de aumentar o rendimento de bio-óleo

na pirólise rápida. Foi empregada lixiviação com água destilada acidificada.

Os documentos US 2012/0144730 A1 e US 8940060 B2 descrevem métodos para lixiviação da biomassa utilizando condensado aquoso ácido da pirólise como solvente.

Os tratamentos da biomassa conforme os documentos acima mencionados não estão integrados à unidade fabril existente.

O documento US 2009/0084511 A1 descreve um método para processamento de cavacos de madeira, onde tal processo contempla uma etapa de remoção de metais presentes nos cavacos através do uso de uma solução de trabalho contendo agente quelante para formação de complexos com os íons metálicos.

O tratamento dos cavacos conforme o documento acima mencionado não utiliza uma corrente de efluente ou não está integrado à unidade fabril existente.

Embora a realização de uma etapa de tratamento para remoção de metais da biomassa seja conhecida do estado da técnica, mostra-se premente o desenvolvimento de um processo integrado para o pré-tratamento de biomassa com elevado teor de impureza e seu uso como matéria-prima em processo para produção de bio-óleo, de forma a garantir, com o menor custo energético e financeiro, a qualidade da biomassa para produção de bioquímicos e biocombustíveis, preferencialmente bio-óleo, que então poderá ser usado em diversas aplicações como co-processamento, combustão direta, entre outras.

A presente invenção refere-se a um processo integrado para o pré-tratamento de biomassa com elevado teor de impureza para produção de matéria-prima de elevada qualidade utilizando solventes de baixo custo e/ou efluentes descartados em unidades fabris existentes.

Sumário da invenção

A presente invenção objetiva prover processo integrado para o pré-tratamento de biomassa e seu uso como matéria-prima em processo para produção de bioquímicos e biocombustíveis, o referido processo integrado permite preferencialmente a obtenção de bio-óleo de qualidade a partir de biomassa como madeira, resíduos florestais, resíduos da indústria sucroalcooleira e cana energia.

Uma primeira concretização da presente invenção diz respeito a um processo integrado para conversão de biomassa com elevado teor de impureza através de pré-tratamento da referida biomassa e uso desta como matéria-prima de elevada qualidade em processo para produção de bioquímicos e biocombustíveis, preferencialmente de bio-óleo.

Uma segunda concretização da invenção refere-se à biomassa pré-tratada produzida a partir do processo integrado da presente invenção. Preferencialmente, a biomassa pré-tratada tem concentração de metais alcalinos e alcalinos terrosos entre 100 ppm e 2000 ppm, em que mais preferencialmente a concentração de potássio varia entre 360 ppm e 800 ppm, a concentração de sódio varia entre 200 ppm e 650 ppm, a concentração de cálcio varia entre 1.000 ppm e 2.000 ppm, e ainda, a concentração de magnésio varia entre 400 e 500 ppm. Mais preferencialmente, a biomassa florestal pré-tratada tem preferencialmente a concentração de potássio até 135 ppm, ainda mais preferencialmente de até 100 ppm, a concentração de sódio até 245 ppm, mais preferencialmente a concentração de sódio é de até 210 ppm, a concentração de cálcio é de até 1.000 ppm, mais preferencialmente a concentração de cálcio é de até 900 ppm, e ainda, a concentração de magnésio é de até 250 ppm, mais preferencialmente a concentração de magnésio é de até 220 ppm, a concentração de ferro é de até 90 ppm, mais preferencialmente a concentração de ferro é de até 80 ppm e a concentração de cloro de até 100 ppm, mais preferencialmente a concentração de cloro é de até 90 ppm, e

ainda mais preferencialmente a concentração de cloro é de até 80 ppm.

Uma terceira concretização da invenção diz respeito ao uso da biomassa obtida pelo processo integrado da presente invenção para produção de bioquímicos e biocombustíveis, preferencialmente de bio-óleo, com maior rendimento e elevada qualidade para utilização em diferentes aplicações na indústria.

Breve Descrição dos Desenhos

Figura 1 - é descrita a rota simplificada de produção de bio-óleo na pirólise rápida com sistema de pré-tratamento integrado.

Figura 2 - apresenta fluxograma simplificado mostrando uma concretização do processo integrado da presente invenção, utilizando desaguamento e pós-lavagem da biomassa.

Figura 3 - apresenta fluxograma simplificado com uma segunda forma de concretização do processo integrado da presente invenção.

Figura 4 - apresenta as concentrações de metais alcalinos (sódio e potássio) e alcalinos terrosos (cálcio e magnésio) em biomassa com elevada concentração de cavacos de madeira (91% m/m em mistura) e outra, com elevada concentração de cascas de madeira (90% m/m em mistura).

Figura 5 - apresenta concentrações de metais alcalinos (sódio e potássio) e alcalinos terrosos (cálcio e magnésio) no bio-óleo resultante de biomassa com elevada concentração de cavacos de madeira (91% m/m em mistura) e com elevada concentração de cascas de madeira (90% m/m em mistura).

Figura 6 - apresenta rendimento em base mássica dos produtos líquidos (bio-óleo), sólidos e gasosos da pirólise rápida a partir de biomassa com elevada concentração de cavacos de madeira (91% m/m em mistura) e com elevada concentração de cascas de madeira (90% m/m em mistura).

Figura 7 - apresenta rendimento em base energética dos produtos líquidos (bio-óleo), sólidos e gasosos da pirólise rápida a partir de biomassa com elevada concentração de cavacos de madeira (91% m/m em mistura) e elevada concentração de cascas de madeira (90% m/m em mistura).

Descrição detalhada da invenção

A expressão biomassa ou biomassa vegetal ou biomassa lignocelulósica designa qualquer tipo de planta, a saber: madeira, incluindo cascas e cavacos, folhas e raízes; biomassa arbustiva e herbácea (gramíneas e ervas); cana-de-açúcar, incluindo bagaço resultante do processamento na indústria e palha oriunda da colheita; cana energia em sua integralidade, ou apenas colmos; palha e resíduos agrícolas do processamento do milho (sabugo, folhas); palha de cereais (arroz, trigo, centeio, entre outros). Além disso, serragem, papelão e resíduos orgânicos urbanos podem ser considerados materiais lignocelulósicos.

As biomassas vegetais são compostas de três frações principais, a celulose, a hemicelulose e a lignina. A celulose é um polissacarídeo de cadeia longa, formado exclusivamente por unidades de glicose. A hemicelulose é também um polissacarídeo, porém de cadeia menor que a celulose e formado principalmente por unidades de açúcares de cinco átomos de carbono, que fazem a ligação da celulose com a lignina. A terceira fração da fibra, a lignina, é um polímero complexo formado por unidades de substâncias fenólicas. A lignina funciona como barreira orgânica contra o ataque químico ou biológico da celulose, conferindo rigidez e impermeabilidade, preservando a integridade da fibra. Variações na composição entre diferentes espécies e mesmo entre a mesma espécie se devem a variabilidades ambientais e genéticas, tipo de solo e adubação.

Os elementos mais abundantes da biomassa vegetal em ordem decrescente são: C, O, H, N, Ca, K, Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl e Na, sendo que a quantidade de metais pode variar

significativamente dependendo da espécie, variedade e origem da biomassa. O processo de pré-tratamento pode ser aplicado a qualquer tipo de biomassa que pode ser utilizada como matéria-prima em qualquer processo de transformação. Preferencialmente, para a produção de bio-óleo a partir da pirólise rápida, as 5 matérias-primas de interesse são:

- a) madeira e resíduos florestais e
- b) gramíneas, resíduos agrícolas e agroindustriais.

Para a produção de bio-óleo no processo de pirólise rápida, 10 matérias-primas de interesse são cavacos e cascas de madeira e, não limitado a estes, biomassa de cana-de-açúcar e a cana energia. Utilizado na produção de polpa celulósica em fábricas de celulose, o cavaco de madeira produz bio-óleo de melhor qualidade e rendimento, por possuir alta pureza e baixo teor de 15 cinzas e minerais. Por outro lado, a casca da madeira é um resíduo florestal abundante e não é utilizada na produção de polpa celulósica. A casca possui alto teor de impurezas minerais como cinzas, areia e metais alcalinos e alcalinos terrosos como potássio, sódio, cálcio e magnésio além de elevada concentração 20 de cloro. Por esse motivo, o uso de cascas de madeira como matéria-prima na produção de bio-óleo por pirólise rápida é limitado.

Matérias-primas de madeira incluem araucária (por exemplo, *A. cunninghamii*, *A. angustifolia*, *A. araucana*); cedro de madeira de 25 fibras longas (por exemplo, *Juniperus virginiana*, *Thuja plicata*, *Thuja occidentalis*, *Chamaecyparis thyoides*, *Callitropsis nootkatensis*); cipreste (por exemplo, *Chamaecyparis*, *Cupressus Taxodium*, *Cupressus arizonica*, *Taxodium distichum*, *Chamaecyparis obtusa*, *Chamaecyparis lawsoniana*, *Cupressus sempervirens*); abeto 30 Rocky Mountain Douglas; teixo europeu; abeto (por exemplo, *Abies balsamea*, *Abies alba*, *Abies procera*, *Abies amabilis*); Hemlock (por exemplo, *Tsuga canadensis*, *Tsuga mertensiana*, *Tsuga heterophylla*); Kauri; Kaya; Larch (por exemplo, *Larix decidua*, *Larix kaempferi*, *Larix laricina*, *Larix occidentalis*); pinheiro

(por exemplo, *Pinus nigra*, pinheiro de labrador, *Pinus contorta*, *Pinus radiata*, *Pinus ponderosa*, *Pinus macia*, *Pinus sylvestris*, *Pinus strobus*, *Pinus monticola*, *Pinus lambertiana*, *Pinus taeda*, *Pinus palustris*, *Pinus rigida*, *Pinus echinata*); Redwood; Rimu;

5 Abeto (por exemplo, *Picea abies*, *Picea mariana*, *Picea rubens*, *Picea sitchensis*, *Picea glauca*); Sugi; Acácia; Azaleia; *Synsepalum dulcificum*; Albizia (canela-de-frango); Amieiro (por exemplo *Alnus glutinosa*, *Alnus rubra*); Macieira; Árbuto; Freixo (por exemplo *F. nigra*, *F. quadrangulata*, *F. excelsior*, *F.*

10 *pennsylvanica lanceolata*, *F. latifolia*, *F. profunda*, *F. americana*); Choupo-tremedor (por exemplo *P. grandidentata*, *P. tremula*, *P. tremuloides*); Cedro-vermelho-da-austrália (*Toona ciliata*); Ayna (*Distemonanthus benthamianus*); Pau-de-balsa (*Ochroma pyramidale*); Tília-americana (por exemplo *T. americana*,

15 *T. heterophylla*); Faia (por exemplo *F. sylvatica*, *F. grandifolia*); Birch; (por exemplo *Betula populifolia*, *B. nigra*, *B. papyrifera*, *B. lenta*, *B. alleghaniensis*/*B. lutea*, *B. pendula*, *B. pubescens*); Castanheiro; Ébano; Bocote; Bordo; Buxo; Pau-brasil; Bubinga; Castanheiro-da-índia (por exemplo *Aesculus hippocastanum*,

20 *Aesculus glabra*, *Aesculus flava*/*Aesculus octandra*); Nogueira-branca; Catalpa; Cerejeira (por exemplo *PCorridaus serotina*, *PCorridaus pennsylvanica*, *PCorridaus avium*); Andiroba; Castanheiro-vermelho; *Ceratopeltatum apetalum* (Coachwood); Cocobolo; Sobreiro; Choupo-do-canadá (por exemplo

25 *Populus balsamifera*, *Populus deltoides*, *Populus sargentii*, *Populus heterophylla*); Magnólia; Corniso (por exemplo *Cornus florida*, *Cornus nuttallii*); Ébano (por exemplo *Diospyros kurzii*, *Diospyros melanida*, *Diospyros crassiflora*); Olmeiro (por exemplo

30 *Ulmus americana*, *Ulmus procera*, *Ulmus thomasii*, *Ulmus rubra*, *Ulmus glabra*); Eucalipto; Beberu; Passiflora; Tupelo (por exemplo *Nyssa sylvatica*, *Eucalyptus globulus*, *Liquidambar styraciflua*, *Nyssa aquatica*); Nogueira-pecã (por exemplo *Carya alba*, *Carya glabra*, *Carya ovata*, *Carya laciniosa*); Cárpino; Pau-ferro; Ipê; Iroko; Casuarina (por exemplo Bangkirai, *Carpinus*

35 *caroliniana*, *Casuarina equisetifolia*, *Choricbangarpia*

subargentea, *Copaifera* spp., *Eusideroxylon zwageri*, *Guajacum officinale*, *Guajacum sanctum*, *Hopea odorata*, Ipe, *Krugiodendron ferreum*, *Lyonothamnus lyonii* (*L. floribundus*), *Mesua ferrea*, *Olea* spp., *Olneya tesota*, *Ostrya virginiana*, *Parrotia persica*,
5 *Tabebuia serratifolia*); Jacarandá; Jatobá; Sicômero; Loureiro; Terminália; *Lignum vitae*; Alfarrobeira (por exemplo *Robinia pseudacacia*, *Gleditsia triacanthos*); Mogno; Bordo (por exemplo *Acer saccharum*, *Acer nigrum*, *Acer negundo*, *Acer rubrum*, *Acer saccharinum*, *Acer pseudoplatanus*); Meranti; Mpingo; Carvalho
10 (por exemplo *Quercus macrocarpa*, *Quercus alba*, *Quercus stellata*, *Quercus bicolor*, *Quercus virginiana*, *Quercus michauxii*, *Quercus prinus*, *Quercus muhlenbergii*, *Quercus chrysolepis*, *Quercus lyrata*, *Quercus robur*, *Quercus petraea*, *Quercus rubra*, *Quercus velutina*, *Quercus laurifolia*, *Quercus falcata*, *Quercus nigra*,
15 *Quercus phellos*, *Quercus texana*); Obeche; Okoumé; Murta-do-oregon; Loureiro da Baía da Califórnia; Pereira; Choupo (por exemplo *P. balsamifera*, *P. nigra*, Choupo Híbrido (*Populus × canadensis*)); Ramin; Cedro-vermelho; Pau-rosa; Sal; Sândalo; Sassafrás; Pau-cetim da Índia; Carvalho Sedoso; Acácia-prateada;
20 Raiz de serpente; Azedeira; Cedro-espanhol; Plátano-americano; Teca; Nogueira (por exemplo *Juglans nigra*, *Juglans regia*); Salgueiro (por exemplo *Salix nigra*, *Salix alba*); Tulipeiro (*Liriodendron tulipifera*); Bambu; Palmeira; e combinações /híbridos dos mesmos.

25 Experimentos realizados com biomassa de eucalipto demonstraram o efeito inibidor de impurezas inorgânicas presentes na casca da madeira na qualidade e rendimento do bio-óleo. Testes realizados em escala de bancada com mistura de 91% cavaco/9% casca de eucalipto e ainda, de 10% cavaco/90% casca de eucalipto
30 demonstraram o efeito nocivo dos metais alcalinos presentes na casca no processo de pirólise rápida, conforme apresentado no Exemplo 1. Quando a mistura com alto teor de casca de madeira era processada nas mesmas condições de operação, o bio-óleo produzido apresentava menor rendimento mássico e energético

comparado com biomassa com maior quantidade de cavacos. A fração de água no bio-óleo aumentou mais que 20% com o emprego de material lignocelulósico com alto teor de cascas, o que é indesejável. O rendimento de produção e qualidade do bio-óleo são afetados pela quantidade de minerais presentes na biomassa processada. No processo de pirólise, a biomassa lignocelulósica é convertida em um líquido reativo intermediário antes de ser evaporado na fração condensável de bio-óleo. Nessa etapa, minerais, mais especificamente metais alcalinos e alcalinos terrosos, catalisam reações indesejadas, reduzindo a fração de bio-óleo e favorecendo a formação de carvão, gases e água. Além de afetar a qualidade e o rendimento de produção de bio-óleo na pirólise rápida, metais alcalinos e alcalinos terrosos resultam na desativação de catalisadores utilizados em unidades de craqueamento catalítico de petróleo, onde o bio-óleo é, posteriormente, co-processado.

Dependendo do tipo de fertilizante adotado e localização de plantio, a biomassa pode apresentar concentrações atípicas de minerais como potássio, sódio, cálcio, magnésio, alumínio, ferro, cloro. Plantio realizado junto à costa oceânica resulta em biomassa com elevada concentração de cloro. A exposição prolongada ao cloro, mais especificamente íons cloreto, pode causar o desgaste da camada passiva do aço, resultando em corrosão alveolar dos equipamentos. Segundo *Garverick, L. (1995)*, a corrosão alveolar é acentuada pela elevada temperatura empregada em processos petroquímicos e concentrações de cloro menores que 100 ppm, de preferência menor que 50 ppm, são desejáveis na indústria. O pré-tratamento da biomassa permite a redução de impurezas minerais do bio-óleo como o cloro, por exemplo, viabilizando seu co-processamento com frações de petróleo em unidade de craqueamento catalítico em refinarias.

Como já citado, é conhecido que a casca da madeira tem maior quantidade de impurezas inorgânicas como o potássio, sódio, cálcio e magnésio que o cavaco da madeira. Quando a mistura com

alto teor de casca era processada nas mesmas condições de operação, o bio-óleo produzido apresentava rendimento pior do que com maior quantidade de cavaco de madeira. Para o aproveitamento de cascas de madeira e outros materiais lignocelulósicos que apresentam elevado teor de impurezas inorgânicas na produção de bio-óleo, é necessária uma etapa de depuração, para remoção de impurezas.

Métodos conhecidos de remoção de impurezas inorgânicas sólidas da biomassa incluem: fracionamento mecânico, sopro do material com gás inerte e lixiviação com solvente. Para a remoção efetiva de impurezas minerais (inclusive de parte dos metais ligados à matéria orgânica na forma cristalina e semicristalina) da biomassa é necessário promover a difusão das substâncias metálicas do interior da biomassa para o ambiente externo. Desse modo, não são considerados métodos de remoção de impurezas inorgânicas principalmente extrínsecas do material lignocelulósico como fracionamento mecânico e sopro do material com gás inerte.

A presente invenção se refere a um processo integrado para o pré-tratamento de biomassa, em que é realizada a limpeza de material lignocelulósico para aumento da qualidade e rendimento dos bioquímicos e biocombustíveis produzidos. A biomassa pré-tratada pelo processo da invenção é usada como matéria-prima em processo para produção de bio-óleo, preferencialmente.

Na etapa de limpeza da biomassa, contatar a biomassa com solvente líquido permite que impurezas inorgânicas migrem da região de maior concentração para a de menor concentração (solvente) favorecendo, assim, a remoção de impurezas extrínsecas e, principalmente, intrínsecas da biomassa. Por esse motivo, a lixiviação da biomassa com solvente líquido é o método de preferência para a remoção de impurezas minerais, mais especificamente, dos metais alcalinos da biomassa. Preferencialmente, o solvente líquido é uma solução aquosa.

A desmineralização de biomassa proposta na presente invenção é realizada nas proximidades da planta de pirólise localizada em espaço adjacente à fábrica de celulose ou usina de cana-de-açúcar existente, unidade processadora de cana energia, ou
5 unidade de produção de açúcar celulósico ou de segunda geração (2G), ou ainda unidade industrial de processamento que possua utilidades e correntes líquidas equivalentes disponíveis. A integração ocorre por compartilhamento de localização, permitindo que a unidade de lixiviação aproveite matérias-
10 primas, co-produtos, utilidades e infraestrutura da unidade convencional existente, resultando em benefícios ou ganhos de sinergia em investimentos e custo operacional, ou por *retrofit* da unidade existente, com a alteração das unidades convencionais para acomodação da planta de pirólise, ou ainda através de
15 remodelagem, onde ocorre a conversão da unidade convencional existente em uma nova biorrefinaria que possui unidade de pirólise da biomassa e outros processos de segunda geração. Preferencialmente, a integração de tecnologias ocorrerá por compartilhamento de localização.

20 A indústria de produção de celulose apresenta consumo intensivo de água e, geralmente, a utilização desse recurso na unidade fabril é racionalizada. Na integração de unidades por compartilhamento de localização com a fábrica de celulose, podem ser empregados, além de água de processo, os efluentes como água
25 de condensação, água da etapa de branqueamento, água da máquina de secagem, entre outros, como solventes no processo de lixiviação da biomassa.

Na Tabela 1 são apresentados os solventes provenientes da unidade fabril de produção de celulose que podem ser utilizadas
30 na integração proposta nesta patente.

Tabela 1:

Solvente id#	Fonte	Temperatura (°C)	pH
--------------	-------	---------------------	----

Efluente do branqueamento 1	Branqueamento	50-60	4,0 - 5,0
Efluente do branqueamento 2	Branqueamento	60-70	<5,0
Efluente do branqueamento 3	Branqueamento	50-70	5,0 - 11,0
Água branca 1	Secagem	40-60	5,0 - 6,0
Água branca 2	Secagem	50-60	2,0 - 5,0
Água branca 3	Secagem	50-60	5,0 - 8,0
Condensado 1	Evaporador	25-30	6,0 - 8,0
Água quente	Utilidades	70-80	6,0-8,0
Água de processo	Utilidades	25-30	6,0-8,0

5 Ao utilizar efluentes da unidade de branqueamento e secagem de celulose, como de evaporação de licor negro, é valorizada corrente residuária da fábrica de celulose, além de dispensar o uso de água destilada ou deionizada, o que inviabilizaria a aplicação comercial da lixiviação.

Na integração de unidades por compartilhamento de localização da usina de cana-de-açúcar, podem ser empregados, além de água de processo, os efluentes flegmaça, condensado vegetal, entre outros, como solventes no processo de lixiviação.

10 Na Tabela 2 são apresentados os solventes provenientes da unidade fabril de processamento de cana-de-açúcar ou cana energia existentes, que podem ser utilizados na integração proposta.

TABELA 2:

Efluente id#	Fonte do Efluente	Temperatura (°C)	pH
Flegmaça 1	Destilação	80-100	4,0-5,0
Flegmaça 2	Destilação	50-80	4,0-7,0
Condensado 1	Fábrica de açúcar	80-100	4,0-6,0
Condensado 2	Fábrica de	50-80	5,0-8,0

	açúcar		
Água de processo	Utilidades	25-30	6,0-8,0

Na integração de unidades por compartilhamento de localização de fábrica de produção de açúcar celulósico ou de segunda geração podem ser empregados, além de água de processo, os efluentes: água de lavagem de gases do pré-tratamento, água de filtragem de torta e condensado da evaporação de licor de açúcar entre outros, como solventes no processo de lixiviação.

Na Tabela 3 são apresentados os solventes provenientes da unidade fabril de produção de açúcar celulósico, que podem ser utilizados na integração proposta.

10 TABELA 3:

Efluente id#	Fonte do Efluente	Temperatura (°C)	pH
Água de lavagem de gases	Pré-tratamento	40-60	2,0-5,0
Água de lavagem dos filtros	Pré-tratamento	30-60	2,0-4,0
Condensado 1	Destilação	70-100	2,0-5,0
Água de processo	Utilidades	25-30	6,0-8,0

Os solventes mencionados nas Tabelas 1, 2 e 3 apresentam diferentes características que podem afetar a qualidade do bio-óleo produzido. Dependendo da aplicação final do bio-óleo, podem ser utilizados solventes diferentes no processo de pré-tratamento da biomassa.

Por exemplo, na combustão direta do bio-óleo, podem ser toleradas quantidades razoáveis de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Entretanto, em processos catalíticos como co-processamento do bio-óleo, deve ser reduzida substancialmente a concentração de impurezas inorgânicas. Assim, dependendo da aplicação final do bio-óleo, deverá ser empregada a desmineralização da biomassa.

A presente invenção propõe um método de lixiviação de fácil integração à fábrica de celulose ou sucroalcooleira ou mesmo processo de segunda geração existente e que promova a desmineralização efetiva e viável da biomassa lignocelulósica.

5 Para isso, são utilizados no processo efluentes de unidades fabris existentes, tamanho de partícula da biomassa compatível com aplicações industriais, tempo de residência reduzido, alta consistência e recuperação máxima de sólidos orgânicos.

A granulometria do material celulósico processado é variável, e
10 depende do ponto de coleta de amostra na unidade fabril que será integrada. O tamanho de partícula influi diretamente na taxa de lixiviação da biomassa (quanto menor o tamanho de partícula, maior a área superficial do material e maior a taxa de lixiviação) e no processamento e transporte de sólidos. A
15 biomassa florestal é constituída principalmente de cascas e cavacos de madeira possui tamanho de partícula entre 0,100 mm e 200 mm. Preferencialmente, o tamanho de partícula da biomassa florestal varia entre 0,150 mm e 80 mm. Mais preferencialmente, o tamanho de partícula da biomassa florestal varia entre 0,100
20 mm e 20 mm, e ainda mais preferencialmente entre 0,250 mm e 10 mm. Biomassa derivada da cana-de-açúcar como palha e bagaço, assim como a cana energia, podem possuir diferentes tamanhos de partículas. De forma geral, a biomassa de cana-de-açúcar e cana energia alimentadas no processo de pré-tratamento possuem
25 tamanho de partícula entre 0,050 mm e 400 mm. Preferencialmente, o tamanho de partícula da biomassa de cana-de-açúcar e de cana energia variam entre 0,050 mm e 50 mm. Mais preferencialmente, o tamanho de partícula da biomassa de cana-de-açúcar e de cana energia variam entre 0,100 mm e 15 mm, mais preferencialmente
30 variam entre 0,100 mm e 10 mm.

A composição da biomassa também é variável e depende da localização de instalação da unidade de pré-tratamento e disponibilidade de diferentes tipos de materiais lignocelulósicos na localidade. O material pode ser constituído

de 100% de cascas de madeira ou 100% de cavacos de madeira ou, preferencialmente, uma mistura de ambos, em concentrações variáveis. Em outra realização, o material pode ser constituído de 50% de cascas de madeira e 50% de cavacos de madeira.

5 Preferencialmente, o material possui quantidade de cascas de madeira menor que 50%.

Em outra realização, o material pode ser constituído de 5% de cascas de madeira e 95% de cavacos de madeira, de 10% de cascas de madeira e 90% de cavacos de madeira, de 15% de cascas de
10 madeira e 85% de cavacos de madeira, de 20% de cascas de madeira e 80% de cavacos de madeira, de 25% de cascas de madeira e 75% de cavacos de madeira, ou mais preferencialmente, de 30% de cascas de madeira e 70% de cavacos de madeira.

Também podem ser empregadas gramíneas ou resíduos agrícolas da
15 indústria canavieira. Preferencialmente, o material é constituído de palha e bagaço de cana-de-açúcar, além de cana energia. Biomassa da indústria florestal pode ser misturada também com outras da indústria sucroalcooleira e cana energia em concentrações variáveis.

20 O processo integrado de pré-tratamento de biomassa e seu uso como matéria-prima em processo para produção de bioquímicos e biocombustíveis, preferencialmente bio-óleo, da presente invenção compreende as seguintes etapas:

- 25 a) alimentar pelo menos uma biomassa ou mistura de biomassas a um tanque com sistema de mistura;
- b) adicionar ao menos um solvente à biomassa da etapa (a);
- c) ajustar a consistência do meio reacional;
- d) agitar a mistura sólido/solvente;
- e) descarregar o material obtido da etapa (d) para
30 separação das fases líquida e sólida;
- f) enviar a fase líquida para sistema de recuperação de finos de biomassa;
- g) alimentar o material sólido a um sistema secundário de desaguamento;

h) transportar a biomassa pré-tratada de elevada qualidade com o teor de umidade desejado para a unidade de produção de bioprodutos, preferencialmente para a unidade de produção de bio-óleo.

5 A biomassa alimentada na etapa (a) pode ser definida a partir do grupo que consiste de: madeira, incluindo cascas e cavacos, folhas e raízes; biomassa arbustiva e herbácea, incluindo gramíneas e ervas; cana-de-açúcar, incluindo bagaço resultante do processamento na indústria e palha oriunda da colheita; cana
10 energia em sua integralidade, ou apenas colmos; palha e resíduos agrícolas do processamento do milho, incluindo sabugo e folhas; palha de cereais como arroz, trigo, centeio, entre outros, e ainda, serragem, papelão e resíduos orgânicos urbanos; ou uma mistura destes.

15 De acordo com a Figura 1, preferencialmente, é utilizada parte do efluente de unidade fabril existente e anexa como solvente (2) no pré-tratamento (011) da biomassa (1) antes do seu descarte na estação de tratamento de efluentes (033). A biomassa recuperada no efluente líquido da lixiviação (3) em recuperador
20 (022) após a etapa de pré-tratamento é utilizada para geração de calor (4) na caldeira de biomassa da unidade fabril existente (044), sendo que parcela dessa energia pode ser utilizada no secador (055) de biomassa pré-tratada (5). A biomassa pré-tratada seca (6) é classificada em equipamento (066) e o
25 material seco com especificações de tamanho de partícula adequado (7) é convertido em unidade de pirólise rápida (077) em bio-óleo (8).

De acordo com a Figura 2, em uma concretização do processo integrado, um tanque com sistema de agitação acoplado ou tambor
30 rotativo (101) é alimentado com biomassa (1) através de uma esteira, rosca alimentadora, caçamba ou alimentador pneumático. O solvente (2) é adicionado ao sistema antes ou depois da adição da biomassa. O solvente é adicionado até que a consistência do meio seja ajustada entre 1% e 30% (teor de sólidos, base

mássica). Preferencialmente, a consistência do meio está entre 2% e 15%. Mais preferencialmente, a consistência do meio está entre 5% e 15%. Ainda mais preferencialmente, a consistência do meio é de 5%.

5 Com a consistência do meio ajustada, é iniciada a agitação da mistura sólido e solvente. O tambor rotativo se movimenta com rotação entre 5 a 300 rpm, preferencialmente entre 10 e 100 rpm, entre 5 e 50 rpm. Mais preferencialmente, o tambor rotativo se movimenta com rotação entre 10 a 50 rpm, ainda mais
10 preferencialmente entre 10 e 30 rpm. Em sistema de tanque agitado, o impelidor possui rotação entre 30 e 1000 rpm, entre 100 e 750 rpm, preferencialmente entre 100 e 600 rpm. Mais preferencialmente, a rotação do impelidor está entre 200 e 500 rpm. A rotação ou agitação durante a lixiviação é ajustada
15 levando em conta a homogeneização da amostra, a viscosidade do meio e o consumo de energia elétrica, assegurando a viabilidade do sistema proposto em escala comercial.

A lixiviação da biomassa ocorre em tanque com sistema de agitação acoplado ou tambor rotativo (101) com conformação
20 simples em uma etapa, ou em múltiplas etapas com tanques e tambores em série ou paralelo, podendo ocorrer e batelada ou modo contínuo.

A temperatura do meio varia de acordo com o efluente empregado (Tabela 1, Tabela 2 e Tabela 3). Preferencialmente, a
25 temperatura do meio varia entre 25 °C e 100 °C, mais preferencialmente entre 25 °C e 80 °C, ainda mais preferencialmente a temperatura do meio é de 50 °C.

O pH do meio varia de acordo com o efluente empregado (Tabela 1, Tabela 2 e Tabela 3). Preferencialmente, o pH do meio varia
30 entre 2,0 e 11,0, mais preferencialmente entre 3,0 e 8,0, ainda mais preferencialmente, o pH do meio é 5,0.

O tempo de lixiviação varia entre 1 e 60 minutos. Preferencialmente o tempo de lixiviação varia entre 2 e 30

minutos. Mais preferencialmente, o tempo de lixiviação varia entre 3 e 15 minutos, e ainda mais preferencialmente, o tempo de lixiviação é de 5 minutos. São utilizados baixos tempos de lixiviação, assegurando a viabilidade do sistema proposto em
5 escala comercial.

Após a mistura da biomassa com o solvente, é realizada a descarga do material (3) em uma peneira para desaguamento de biomassa (102). Nessa etapa pode ocorrer o enxague ou pós-extração de impurezas inorgânicas da biomassa com solvente (4)
10 aplicado diretamente na peneira desaguadora com o auxílio de jatos ou *spray*. Na saída do desaguador (102), a fase líquida (8) é reciclada para o sistema de lixiviação ou enviada para sistema de recuperação de finos da biomassa (104), que pode ser constituído de uma máquina centrífuga, filtro ou decantador. A
15 fase líquida recuperada (10) da mistura também é reciclada para o sistema de lixiviação ou enviada para a estação de tratamento de efluentes da fábrica existente e adjacente. Preferencialmente, a fase líquida é enviada para o campo para propósitos de fertirrigação. O fino de biomassa recuperado da
20 fase líquida (9) é desaguado em máquina de desaguamento ou enviado para o pátio de madeira ou pilha de bagaço da fábrica existente e adjacente para secagem e posterior uso na caldeira para geração de calor e energia elétrica. A biomassa separada
(5) é alimentada por gravidade em sistema secundário de
25 desaguamento (103). O sistema secundário de desaguamento (103) pode ser constituído de filtro prensa, filtro de correias, filtro a vácuo, filtro de membrana ou desaguador de rosca. A fração de biomassa recuperada (6) tem umidade (teor de solvente, preferencialmente de solução aquosa) final entre 30% e 60%,
30 entre 40% e 80%. Preferencialmente a umidade final varia entre 40% e 70%. Mais preferencialmente, a umidade final da biomassa varia entre 40% e 60%. Ainda mais preferencialmente a umidade final é de 60%.

A fração líquida (7) obtida no sistema secundário de desaguamento (103) é enviada para o sistema de recuperação de finos de biomassa (104) para aproveitamento de sólidos finos ainda presentes no meio.

- 5 De acordo com a Figura 3, em outra concretização da presente invenção, um tanque com sistema de agitação acoplado ou tambor rotativo (201) é alimentado com biomassa (11) através de uma esteira, rosca alimentadora, caçamba ou alimentador pneumático. O solvente (12) é adicionado ao sistema antes ou depois da
- 10 adição da biomassa. O solvente é adicionado até que a consistência do meio seja ajustada entre 1% e 30% (teor de sólidos, base mássica). Preferencialmente, a consistência do meio está entre 2% e 15%, entre 2% e 10%. Mais preferencialmente, a consistência do meio está entre 5% e 15%.
- 15 Ainda mais preferencialmente, a consistência do meio é de 5%.

Com a consistência do meio ajustada, é iniciada a agitação da mistura sólido e solvente. O tambor rotativo se movimenta com rotação entre 5 a 300 rpm, preferencialmente entre 10 e 100 rpm, entre 5 e 50 rpm. Mais preferencialmente, o tambor rotativo se

20 movimenta com rotação entre 10 a 50 rpm, ainda mais preferencialmente entre 10 e 30 rpm. Em sistema de tanque agitado, o impelidor possui rotação entre 30 e 1000 rpm, entre 100 e 750 rpm, preferencialmente entre 100 e 600 rpm. Mais preferencialmente, a rotação do impelidor está entre 200 e 500

25 rpm. A rotação ou agitação durante a lixiviação é ajustada levando em conta a homogeneização da amostra, a viscosidade do meio e o consumo de energia elétrica, assegurando a viabilidade do sistema proposto em escala comercial.

A lixiviação da biomassa ocorre em tanque com sistema de

30 agitação acoplado ou tambor rotativo (201) com conformação simples em uma etapa, ou em múltiplas etapas com tanques e tambores em série ou paralelo, podendo ocorrer e batelada ou modo contínuo.

A temperatura do meio varia de acordo com o efluente empregado (Tabela 1, Tabela 2 e Tabela 3). Preferencialmente, a temperatura do meio varia entre 25 °C e 100 °C, mais preferencialmente entre 25 °C e 80 °C, ainda mais preferencialmente a temperatura do meio é de 50 °C.

O pH do meio varia de acordo com o efluente empregado (Tabela 1, Tabela 2 e Tabela 3). Preferencialmente, o pH do meio varia entre 2,0 e 11,0, mais preferencialmente entre 3,0 e 8,0, ainda mais preferencialmente, o pH do meio é 5,0.

O tempo de lixiviação varia entre 1 e 60 minutos. Preferencialmente o tempo de lixiviação varia entre 2 e 30 minutos. Mais preferencialmente, o tempo de lixiviação varia entre 3 e 15 minutos, e ainda mais preferencialmente, o tempo de lixiviação é de 5 minutos. São utilizados baixos tempos de lixiviação, assegurando a viabilidade do sistema proposto em escala comercial.

Após a mistura da biomassa com o solvente, é realizada a descarga do material (13) em sistema de desaguamento (202). O sistema de desaguamento pode ser constituído de filtro prensa, filtro de correias, filtro a vácuo, filtro de membrana ou desaguador de rosca. A fase líquida resultante do desaguamento (15) é enviada para sistema de recuperação de finos de biomassa (203) que pode ser constituído de uma máquina centrífuga, filtro ou decantador. A fase líquida recuperada (17) da mistura é reciclada para o sistema de lixiviação ou enviada para a estação de tratamento de efluentes da fábrica existente e adjacente. Preferencialmente, a fase líquida é enviada para o campo para propósitos de fertirrigação. O fino de biomassa recuperado da fase líquida (16) é desaguado em máquina de desaguamento enviado para o pátio de madeira da fábrica existente e adjacente para secagem e posterior uso na caldeira para geração de calor e energia elétrica. A biomassa separada (14) tem umidade final entre (teor de solvente, preferencialmente de solução aquosa) 30% e 60%, entre 40% e 80%. Preferencialmente a umidade final

varia entre 40% e 70%. Mais preferencialmente, a umidade final da biomassa varia entre 40% e 60%. Ainda mais preferencialmente a umidade final é de 60%.

Após a secagem da biomassa, ela poderá ser picada, classificada
5 ou utilizada diretamente do processo de pirólise rápida.

O bio-óleo produzido a partir da biomassa desmineralizada possui características superiores àquelas do bio-óleo produzido a partir da biomassa não-desmineralizada.

Resultados são mostrados em mais detalhes nos exemplos.

10 Exemplos

Os exemplos a seguir vão melhor ilustrar a presente invenção. As condições e parâmetros particulares descritos representam concretizações preferidas, mas não limitantes da presente invenção.

15 **Exemplo 1 - Efeito da casca - e suas impurezas - na pirólise**

Experimentos realizados com biomassa de eucalipto demonstraram o efeito inibidor de impurezas inorgânicas na qualidade e rendimento do bio-óleo. Amostras com a composição a) 91% cavaco/9% casca de eucalipto e b) 10% cavaco/90% casca de
20 eucalipto foram submetidas a pirólise rápida para análise do efeito de metais alcalinos e alcalinos terroso na qualidade e rendimento do bio-óleo produzido (Figuras 4 e 5). Quando a mistura com alto teor de casca de madeira era processada nas mesmas condições de operação, o bio-óleo produzido apresentava
25 menor rendimento mássico e energético comprado com biomassa com maior quantidade de cavacos (Figuras 6 e 7). A fração de água no bio-óleo aumentou mais que 20% com o emprego de material lignocelulósico com alto teor de cascas, o que é indesejável. Os resultados apontam, portanto, a necessidade de utilizar biomassa
30 com baixo teor de impurezas inorgânicas na pirólise rápida para produção de bio-óleo. Dessa forma, para a utilização de biomassa com elevado teor de impurezas, como cascas de madeira ou mesmo resíduos agrícolas e agroindustriais, é necessário um pré-

tratamento ou remoção de impurezas do material lignocelulósico utilizado.

Exemplo 2:

Amostra de 50% cavaco e 50% casca de eucalipto foi lixiviada em 5 tanque agitado com solvente água em três níveis de pH: 7,5, 5 e 4. A distribuição normal de partículas é assimétrica, sendo que maior fração de biomassa vegetal possui granulometria menor ou igual que 6 mm. A temperatura do solvente empregado variou de 30 a 70°C e não foi realizado o controle de temperatura durante o 10 processo de desmineralização. A consistência da lixiviação foi de 5% (relação sólido/solvente em base mássica). O período de tempo do processo variou de 5 a 30 minutos e a agitação foi mantida de forma a entregar uma potência ao sistema entre 3 e 10 kW por m³. Após a desmineralização, a biomassa foi desaguada e 15 enviada para análise. A Tabela 4 mostra a concentração de metais antes e depois da desmineralização da biomassa florestal. Os dados apresentados mostram redução média no potássio de 69%, 66% de sódio, 15% de magnésio e 35% de cálcio no material sólido pré-tratado. A biomassa pré-tratada apresenta os seguintes 20 ganhos potenciais em relação a biomassa não pré-tratada: aumento do rendimento em base mássica do bio-óleo entre 5% e 20% e redução do teor de água do bio-óleo entre 20% e 40%.

Tabela 4:

ID#	Potássio (ppm)	Sódio (ppm)	Magnésio (ppm)	Cálcio (ppm)
Biomassa "as is"	1331,6	760,9	539,9	2595,1
LIX1	436,0	218,0	458,6	1674,3
LIX2	364,8	268,8	408,9	1512,4
LIX3	438,4	297,5	497,0	2138,6
LIX4	362,3	234,7	406,2	1412,1

LIX5	446,1	300,6	515,6	1734,8
LIX6	408,0	255,7	430,3	1458,6
LIX7	398,2	214,3	405,0	1515,3
LIX8	393,5	238,3	433,1	1441,7
LIX9	419,7	246,9	484,5	1777,4
LIX10	403,7	265,3	498,5	2141,6
LIX11	425,7	283,8	484,3	1608,1

Exemplo 3:

Amostra com um teor de 70% cavaco e 30% casca de eucalipto foi lixiviada em tanque agitado com solvente proveniente de unidade fabril de produção de celulose, mais especificamente uma mistura de efluentes do pátio de lavagem de toras de madeira e da evaporação de licor negro. O solvente possui temperatura de 30°C e pH 6. Não foi necessário o controle de temperatura e nem de pH durante o processo de desmineralização. A distribuição normal de partículas é assimétrica, sendo que maior fração de biomassa vegetal possui granulometria menor ou igual que 6 mm. A consistência da lixiviação foi de 5% (relação sólido/solvente em base mássica). O período de tempo do processo de lixiviação foi de 5 minutos e a agitação foi mantida de forma a entregar uma potência ao sistema entre 3 e 10 kW por m³. Após a desmineralização, a biomassa foi desaguada e enviada para análise. Na Tabela 5 são mostradas as concentrações de metais antes e depois da desmineralização da biomassa florestal. Os dados apresentados mostram redução média de potássio de 65%, e de cloro de 85% no material sólido pré-tratado. A biomassa pré-tratada apresenta os seguintes ganhos potenciais em relação a biomassa não pré-tratada: aumento do rendimento em base mássica do bio-óleo entre 1% e 5% e redução de cloro no bio-óleo entre 50% e 65%.

25 Tabela 5:

ID#	Potássio (ppm)	Cloro (ppm)
Biomassa não-tratada	1.164	1.307
Biomassa tratada	412	224

Exemplo 4:

Amostra com 30% cavaco e 70% casca de eucalipto foi lixiviada em tanque agitado com solvente água em três níveis de pH: 7, 5,5 e 4. A amostra de biomassa não foi condicionada (picada, classificada ou secada) e foi tomada tal qual fornecida por fábrica de celulose existente. A temperatura do solvente empregado variou de 30 a 70°C e não foi realizado o controle de temperatura durante o processo de desmineralização. A consistência da lixiviação foi de 5% (relação sólido/solvente em base mássica). O período de tempo do processo variou de 5 a 30 minutos e a agitação foi mantida de forma a entregar uma potência ao sistema entre 3 e 10 kW por m³. Após a desmineralização, o material lignocelulósico foi desaguado e enviado para análise. A Tabela 6 mostra a concentração de metais antes e depois da desmineralização da biomassa florestal. Os dados apresentados mostram redução média no potássio e sódio de 57% e 46%, respectivamente. Foram conseguidas remoções de até aproximadamente 30% de cálcio e magnésio. A biomassa pré-tratada apresenta os seguintes ganhos potenciais em relação a biomassa não pré-tratada: aumento do rendimento em base mássica do bio-óleo entre 1% e 5% e redução do teor de água do bio-óleo entre 5% e 20%.

25 Tabela 6:

ID#	Potássio (ppm)	Sódio (ppm)
Biomassa	1598,0	799,0

"as is"		
LIX21	792,8	574,1
LIX22	816,4	478,1
LIX23	791,7	442,1
LIX24	479,6	409,9
LIX25	912,6	648,7
LIX26	640,0	420,2
LIX27	810,6	520,9
LIX28	682,6	401,5
LIX29	589,4	304,4
LIX30	495,2	257,6
LIX31	554,9	256,1

Exemplo 5:

Amostra com teor de 70% cavaco e 30% casca de eucalipto foi lixiviada em tanque agitado com diferentes solventes provenientes da unidade fabril de produção de celulose, mais especificamente efluentes de máquinas de secagem de celulose. O solvente A possui temperatura de 45°C e pH 4,6. O solvente B possui temperatura de 50°C e pH 5,0. Não foi necessário o controle de temperatura e nem de pH durante o processo de desmineralização. A distribuição normal de partículas é assimétrica, sendo que maior fração de biomassa vegetal possui granulometria menor ou igual que 6 mm. A consistência da lixiviação foi de 5% (relação sólido/solvente em base mássica). O período de tempo do processo de lixiviação foi de 5 minutos e a agitação foi mantida de forma a entregar uma potência ao sistema entre 3 e 10 kW por m³. Após a desmineralização, a biomassa foi desaguada e enviada para análise. Na Tabela 7 são mostradas as concentrações de metais antes e depois da desmineralização da biomassa florestal. Os dados apresentados mostram redução de potássio de 82% e de cloro de 93% no material sólido pré-tratado com o solvente A. Para o solvente B, a redução de potássio foi de 77% e de cloro foi de 93% no material

sólido pré-tratado. Biomassas pré-tratadas com o solvente A e solvente B apresentam os seguintes ganhos potenciais em relação a biomassas não pré-tratadas: aumento do rendimento em base mássica do bio-óleo entre 1% e 10% e redução de cloro no bio-
5 óleo entre 75% e 95%.

Tabela 7:

ID#	Potássio (ppm)	Sódio (ppm)	Cálcio (ppm)	Magnésio (ppm)	Ferro (ppm)	Cloro (ppm)	Cinzas Totais (ppm)
Biomassa não-tratada	1.164	582	1.518	475	423	1.307	25.800
Biomassa pré-tratada solvente A	209	397	1.040	257	190	93	12.000
Biomassa pré-tratada solvente B	269	517	1.441	325	267	97	14.300

Exemplo 6:

Amostras com teor de 30% cavaco e 70% casca de eucalipto foram
10 lixiviadas em tanque agitado com diferentes tipos de solventes. Foram utilizados água de processo (solvente S1) e dois outros solventes ácidos (designados S2 e S3) com o objetivo de aproveitar correntes aquosas provenientes da fábrica de celulose. O solvente S1 possui pH = 7 e temperatura de 30°C.
15 Outros solventes possuem pH entre 7,0 e 4,0 e temperatura entre 30°C e 70°C. A amostra de biomassa não foi condicionada (picada, classificada ou secada) e foi tomada tal qual fornecida por fábrica de celulose existente. A consistência da lixiviação foi de 5% (relação sólido/solvente em base mássica). O período de
20 tempo de lixiviação foi de 5 minutos para solventes S1 e S2, e de 18 minutos para o solvente S3. A agitação foi mantida de

forma a entregar uma potência ao sistema entre 3 e 10 kW por m³. Não foi realizado o controle de temperatura ou pH durante o processo de desmineralização. Após a desmineralização, o material lignocelulósico foi desaguado e enviado para análise. A

5 Tabela 8 mostra a concentração de metais antes e depois da desmineralização da biomassa florestal. Os dados apresentados mostram redução de potássio entre 43% e 69%, respectivamente. A redução de sódio observada foi entre 19% e 68%, enquanto que a remoção de cloro entre 59% e 80%. Não foi observada redução

10 significativa de cálcio e magnésio nas condições estudadas. A biomassa pré-tratada apresenta os seguintes ganhos potenciais em relação a biomassa não pré-tratada: aumento do rendimento em base mássica do bio-óleo entre 1% e 10% e redução de cloro no bio-óleo entre 55% e 80%.

15 Tabela 8:

ID#	Potássio (ppm)	Sódio (ppm)	Cloro (ppm)
Biomassa não-tratada	1.598	799	799
Água de processo S1	913	649	743
Solvente Ácido S2	816	478	607
Solvente Ácido S3	495	258	358

Exemplo 7:

Cana energia picada e moída foi lixiviada em tambor rotativo em escala piloto com solvente água de processo (S1) e água acidificada com pH=4 (S2) com o objetivo de aproveitar correntes

20 aquosas provenientes da fábrica de celulose, de produção de açúcar e álcool e mesmo destilados ácidos da produção de etanol celulósico. A temperatura do solvente empregado foi inferior a 90°C. A consistência da lixiviação foi de aproximadamente 7% (relação sólido/solvente em base mássica) e o período de tempo

25 do processo inferior a 60 minutos. Após a desmineralização em tambor rotativo, a cana energia foi submetida a uma etapa de pós-extração com água de processo a temperatura inferior de 65°C. A Tabela 9 mostra a concentração de metais antes e depois

da desmineralização da cana energia. Os dados apresentados mostram significativa redução na quantidade de potássio, sódio, magnésio e sódio no material sólido pré-tratado.

Tabela 9:

Elemento	Cana energia (ppm)	Cana energia, lixiviação com S1 (ppm)	Cana energia, lixiviação com S2 (ppm)
Potássio	21.200	1.200	1.130
Sódio	1.360	490	570
Magnésio	17.000	11.300	9.560
Cálcio	43.400	36.300	34.700

5

A cana energia sem pré-tratamento e a cana energia lixiviada foram pirolisadas. Resultados mostram que o rendimento de produção de bio-óleo aumentou entre 1 e 10%, o poder calorífico do bio-óleo aumentou entre 15% e 30% e a concentrações de impurezas minerais como potássio e cloro reduziram entre 90% e 99% após a lixiviação da cana energia.

10

Como resultado, foi observado que a biomassa tratada de acordo com o processo integrado da presente invenção apresentou redução na concentração de metais, com eficiência e viabilidade, mantendo a qualidade e o rendimento na produção de bio-óleo de acordo com o processo de pirólise rápida, garantindo assim, sua aplicabilidade em processo de combustão direta, co-processamento, entre outros.

15

Exemplo 8:

20 Amostra de palha de cana picada foi lixiviada em tanque agitado com diferentes solventes provenientes da unidade fabril de produção de açúcar e álcool, mais especificamente efluentes flegmaça proveniente da coluna de destilação de álcool (C) e condensado vegetal da etapa de concentração e cristalização de

açúcar (D). O solvente C possui temperatura de 50-60°C e pH entre 4,0 e 5,0. O solvente D possui temperatura de 50-60°C e pH entre 5,0 e 6,0. Não foi necessário o controle de temperatura e nem de pH durante o processo de desmineralização. A distribuição normal de partículas é assimétrica, sendo que elevada fração de biomassa vegetal possui granulometria menor ou igual que 50 μm , preferencialmente menor que 10 μm . A consistência da lixiviação foi superior a 4% (relação sólido/solvente em base mássica). O período de tempo do processo de lixiviação foi entre 5 e 15 minutos e a agitação foi mantida de forma a entregar uma potência ao sistema entre 3 e 10 kW por m^3 . Após a desmineralização, a biomassa foi desaguada e considerada para análise. A biomassa pré-tratada apresenta redução significativa de cinzas, assim como de metais alcalinos e alcalinos terrosos, além de cloro. A redução do teor de metais solúveis em água (sódio, potássio) e de cloretos é elevada. A biomassa pré-tratada com o solvente C e solvente D apresenta ganhos potenciais em relação a biomassa de cana-de-açúcar não pré-tratada como aumento do rendimento de produção de bio-óleo entre 1% e 10%, redução de cloro e ferro no bio-óleo entre 70% e 90% e redução de água no bio-óleo entre 5% e 20%.

Referências:

- Patwardhan, P. R. Understanding the product distribution from biomass fast pyrolysis. 160 (2010).
- Moreira, E. et al. Effect of Acid Leaching of Eucalyptus Wood on Kraft Pulping and Pulp Bleachability. J. Wood Chem. Technol. 28, 137-152 (2008).
- Liu, X. & Bi, X. T. Removal of inorganic constituents from pine barks and switchgrass. Fuel Process. Technol. 92, 1273-1279 (2011).
- Liaw, S. B. & Wu, H. Leaching characteristics of organic and inorganic matter from biomass by water: Differences between

batch and semi-continuous operations. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 4280-4289 (2013).

Yu, C. et al. Influence of leaching pretreatment on fuel properties of biomass. *Fuel Process. Technol.* 128, 43-53 (2014).

- 5 Stefanidis, S. D. et al. Biomass and Bioenergy Optimization of bio-oil yields by demineralization of low quality biomass. *Biomass and Bioenergy* 83, 105-115 (2015).

Garverick, L., Corrosion in the petrochemical industry, *British Corrosion Journal* 30, (1995).

REIVINDICAÇÕES

1. Processo integrado para conversão de biomassa com elevado teor de impureza **caracterizado** pelo fato de que compreende pré-tratar a referida biomassa para convertê-la em matéria-prima de
5 qualidade e com um teor de umidade desejado; e transportar a referida biomassa pré-tratada e convertida para produção de bioquímicos e biocombustíveis, mais preferencialmente de bio-óleo.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1 **caracterizado** por o
10 referido pré-tratamento ser uma lixiviação.
3. Processo de acordo qualquer uma das reivindicações de 1 a 2, **caracterizado** pelo fato de que a etapa de pré-tratamento da biomassa compreende as seguintes fases:
- a. alimentar pelo menos uma biomassa ou mistura de
15 biomassas a um tanque com sistema de mistura;
 - b. adicionar ao menos um solvente à biomassa da etapa (a);
 - c. ajustar a consistência do meio reacional;
 - d. agitar a mistura sólido/solvente;
 - 20 e. descarregar o material obtido na etapa (d) para separação das fases líquida e sólida;
 - f. enviar a fase líquida para sistema de recuperação de finos de biomassa;
 - g. alimentar o material sólido a um sistema
25 secundário de desaguamento;
 - h. transportar a biomassa pré-tratada de elevada qualidade com o teor de umidade desejado para a unidade de produção de bioprodutos, preferencialmente para a unidade de produção de
30 bio-óleo.
4. Processo de acordo com as reivindicação 3, **caracterizado** pelo fato de que a biomassa é biomassa vegetal definida a partir do grupo que consiste de: madeira, incluindo cascas e cavacos,

folhas e raízes; biomassa arbustiva e herbácea, incluindo gramíneas e ervas; cana-de-açúcar, incluindo bagaço resultante do processamento na indústria e palha oriunda da colheita; cana energia em sua integralidade, ou apenas colmos; palha e resíduos agrícolas do processamento do milho, incluindo sabugo e folhas; palha de cereais como arroz, trigo, centeio, entre outros, e ainda, serragem, papelão e resíduos orgânicos urbanos; ou uma mistura destes.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo fato de que a madeira pode ser selecionada a partir de um grupo que consiste de araucária; cedro de madeira de fibras longas; cipreste; abeto Rocky Mountain Douglas; teixo europeu; Hemlock; Kauri; Kaya; Larch; pinheiro; Redwood; Rimu; Abeto; Sugi; Acácia; Azaleia; Albízia (canela-de-frango); Amieiro; Macieira; Árbuto; Freixo; Choupo-tremedor; Cedro-vermelho-da-austrália; Ayna; Pau-de-balsa; Tília-americana; Faia; Birch; Castanheiro; Ébano; Bocote; Bordo; Buxo; Pau-brasil; Bubinga; Castanheiro-da-índia; Nogueira-branca; Catalpa; Cerejeira; Andiroba; Castanheiro-vermelho; *Ceratopelatum apetalum* (Coachwood); Cocobolo; Sobreiro; Choupo-do-canadá; Magnólia; Corniso; Ébano; Olmeiro; Eucalipto; Beberu; Passiflora; Tupelo; Nogueira-pecã; Cárpino; Pau-ferro; Ipê; Iroko; Casuarina; Jacarandá; Jatobá; Sicômoro; Loureiro; Terminália; *Lignum vitae*; Alfarrobeira; Mogno; Bordo; Meranti; Mpingo; Carvalho; Obeche; Okoumé; Murta-do-oregon; Loureiro da Baía da Califórnia; Pereira; Choupo; Ramin; Cedro-vermelho; Pau-rosa; Sal; Sândalo; Sassafrás; Pau-cetim da Índia; Carvalho Sedoso; Acácia-prateada; Raiz de serpente; Azedeira; Cedro-espanhol; Plátano-americano; Teca; Nogueira; Salgueiro; Tulipeiro; Bambu; Palmeira; e combinações /híbridos dos mesmos.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato de que a madeira é eucalipto.

7. Processo de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo fato de que a biomassa é cana energia.

8. Processo de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo fato de que a biomassa é constituída por cavacos e cascas de madeira em diferentes proporções.
9. Processo de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo
5 fato de que a biomassa é constituída de casca de madeira em quantidade entre 5% e 100%.
10. Processo de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato de que a biomassa é constituída, mais preferencialmente, de casca de madeira em quantidade entre 30% e 100%.
- 10 11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 3 a 10, **caracterizado** pelo fato de que o solvente da etapa (b) é constituído parcialmente ou totalmente de efluentes de unidade fabril existente.
12. Processo de acordo com reivindicação 11, **caracterizado** pelo
15 fato de que o efluente pode ser definido a partir do grupo que consiste de: efluentes provenientes de unidade fabril de produção de celulose, efluentes provenientes da unidade fabril de processamento de cana-de-açúcar ou cana energia, ou efluentes provenientes da unidade fabril de produção de açúcar celulósico.
- 20 13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 3 a 12, **caracterizado** pelo fato de que o ajuste da consistência do meio na etapa (c) é realizado pela adição de solvente até que a referida consistência esteja entre 1 e 30% de teor de sólidos em base mássica.
- 25 14. Processo de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato de que o solvente é adicionado ao meio até que a consistência esteja preferencialmente entre 2% e 15% de teor de sólidos em base mássica, mais preferencialmente entre 5% e 15% de teor de sólidos em base mássica.
- 30 15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 3 a 14, **caracterizado** pelo fato de que a temperatura do meio reacional varia entre 25 °C e 100 °C.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 3 a 15, **caracterizado** pelo fato de que o pH do meio reacional varia entre 2,0 e 11,0.
17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 3 a 16, **caracterizado** pelo fato de que a faixa de agitação na etapa (d) varia entre 5 e 1000 rpm.
18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 3 a 17, **caracterizado** pelo fato de que o tempo de lixiviação varia entre 1 e 60 minutos.
- 10 19. Processo de acordo com a reivindicação 18, **caracterizado** pelo fato de que o tempo de lixiviação varia entre 2 e 30 minutos, mais preferencialmente, entre 3 e 15 minutos.
20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 3 a 19, **caracterizado** pelo fato de que a faixa de umidade da biomassa pré-tratada varia entre 40% e 80%.
- 15 21. Processo de acordo com a reivindicação 20, **caracterizado** pelo fato de que a faixa de umidade da biomassa pré-tratada varia preferencialmente entre 40% e 70%, mais preferencialmente entre 40% e 60%.
- 20 22. Biomassa pré-tratada **caracterizada** por ser produzida de acordo com o processo conforme reivindicado em qualquer uma das reivindicações de 1 a 21.
23. Biomassa de acordo com a reivindicação 22, **caracterizada** pelo fato de que apresenta teor de cloro até 100 ppm.
- 25 24. Biomassa de acordo com a reivindicação 22, **caracterizada** pelo fato de que apresenta teor de potássio que varia entre 209 e 1200 ppm.
25. Biomassa de acordo com a reivindicação 22, **caracterizada** pelo fato de que apresenta teor de sódio que varia entre 200 e 650 ppm.
- 30 26. Uso da biomassa de acordo com qualquer uma das reivindicações de 22 a 25, **caracterizado** pelo fato de que é para

produção de bioquímicos e biocombustíveis, preferencialmente de bio-óleo.

Figura 1

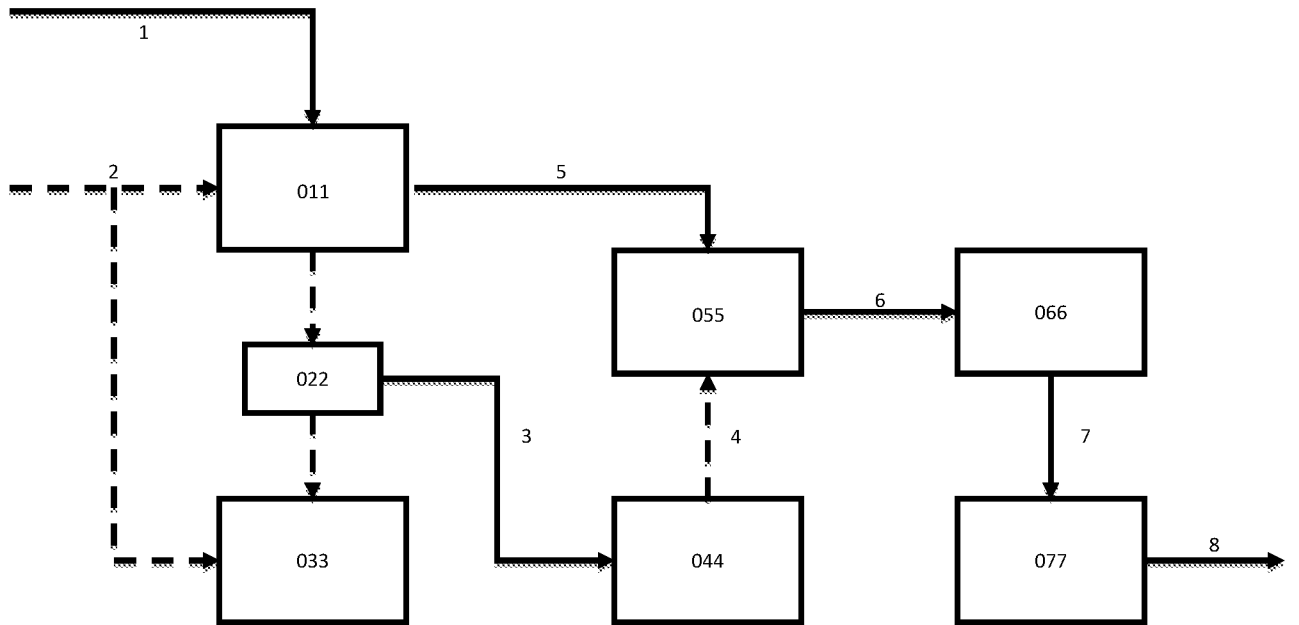
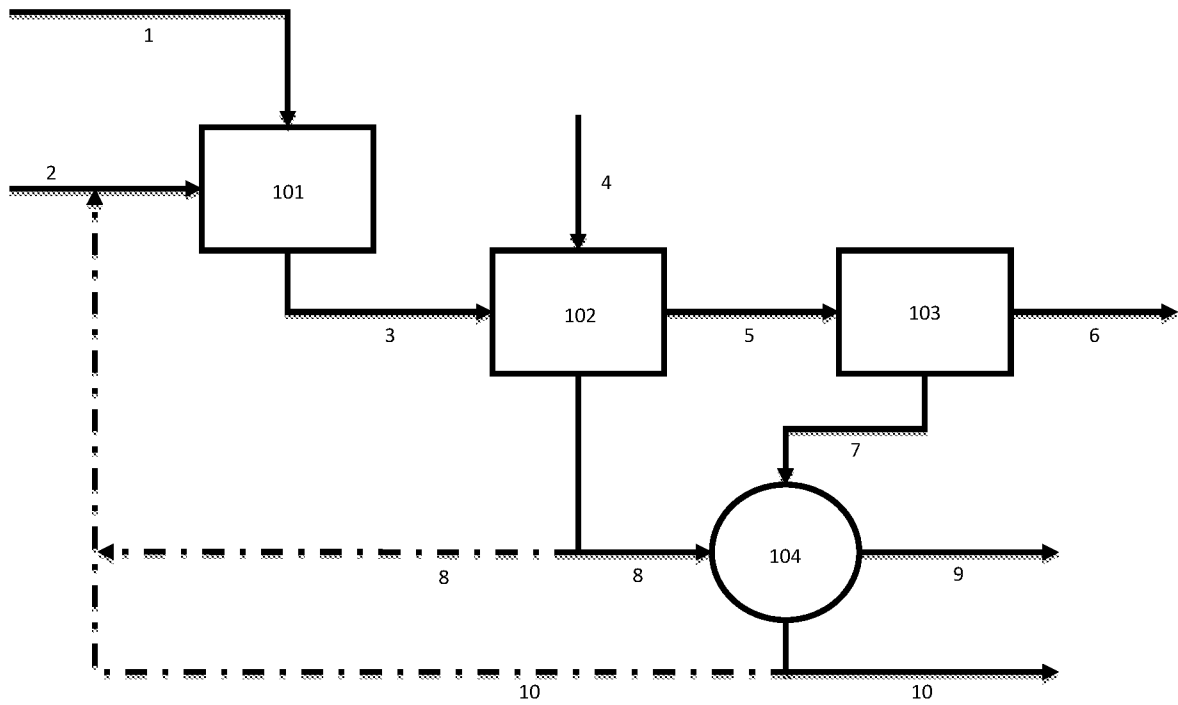


Figura 2



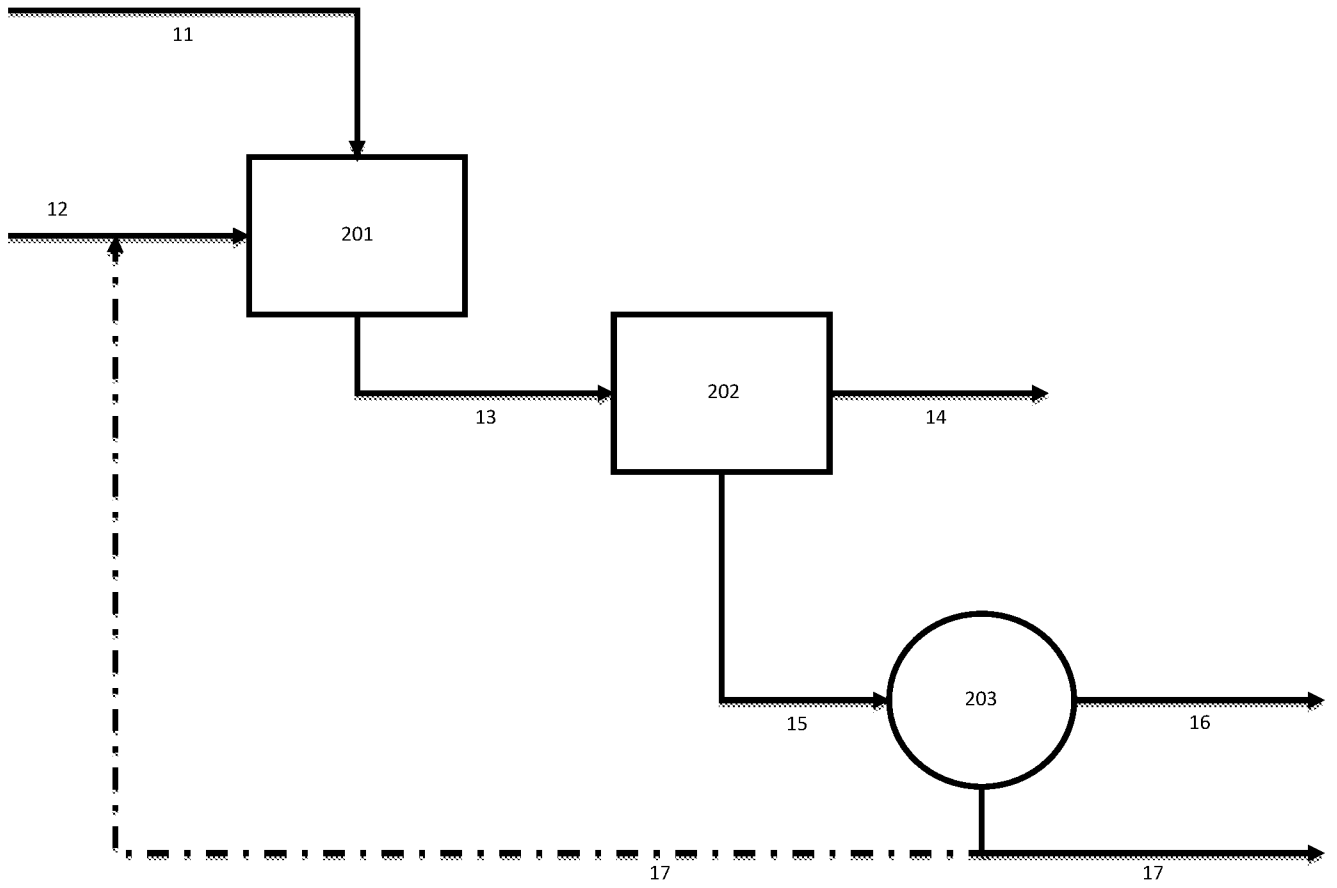


Figura 4

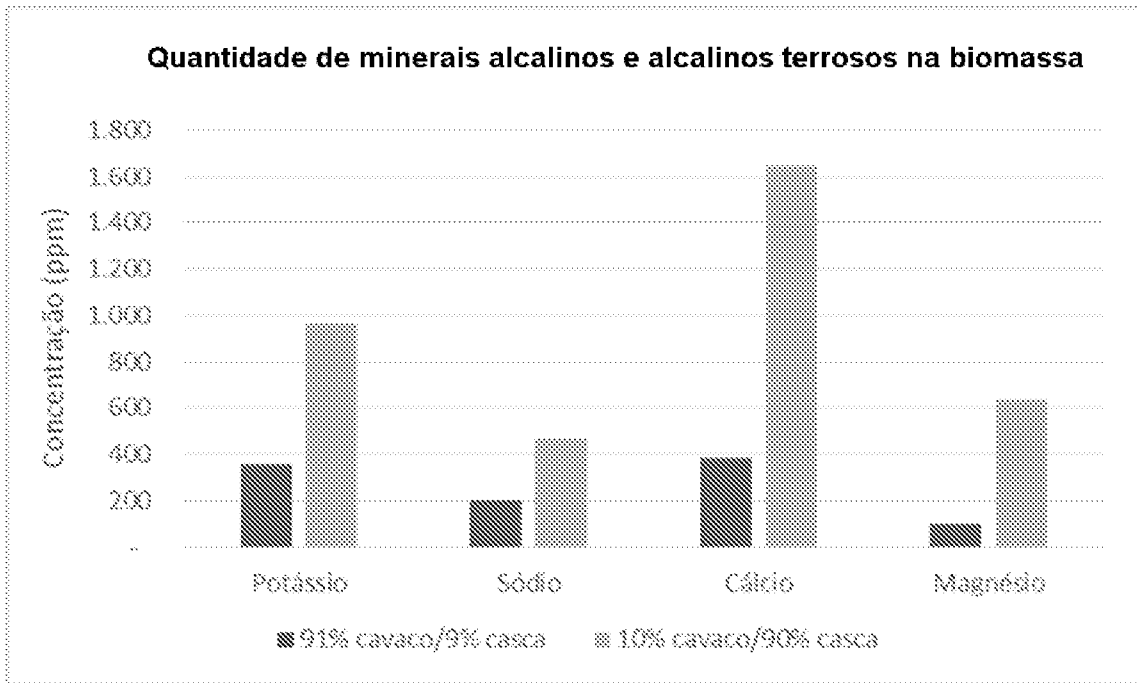


Figura 5

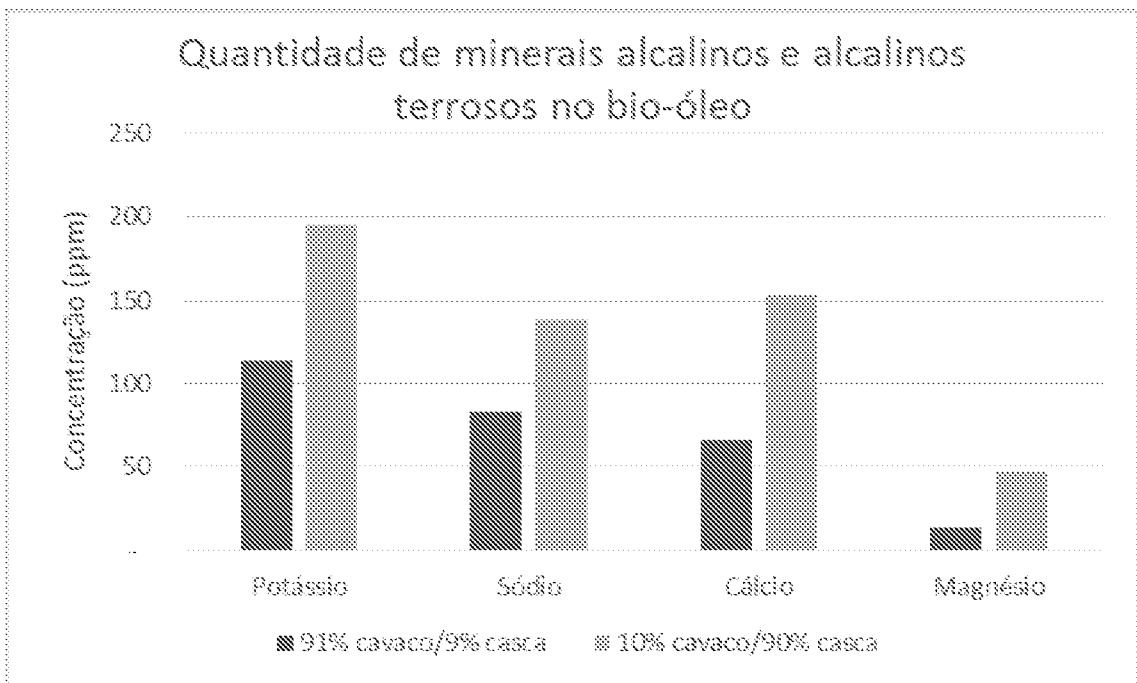


Figura 6

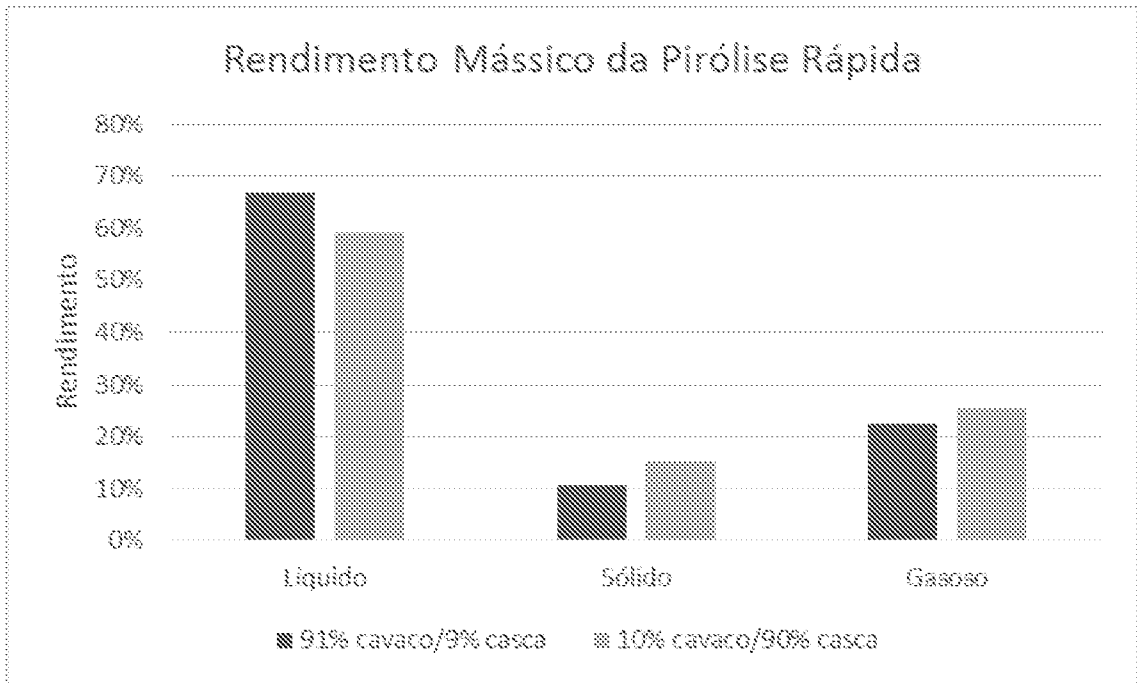
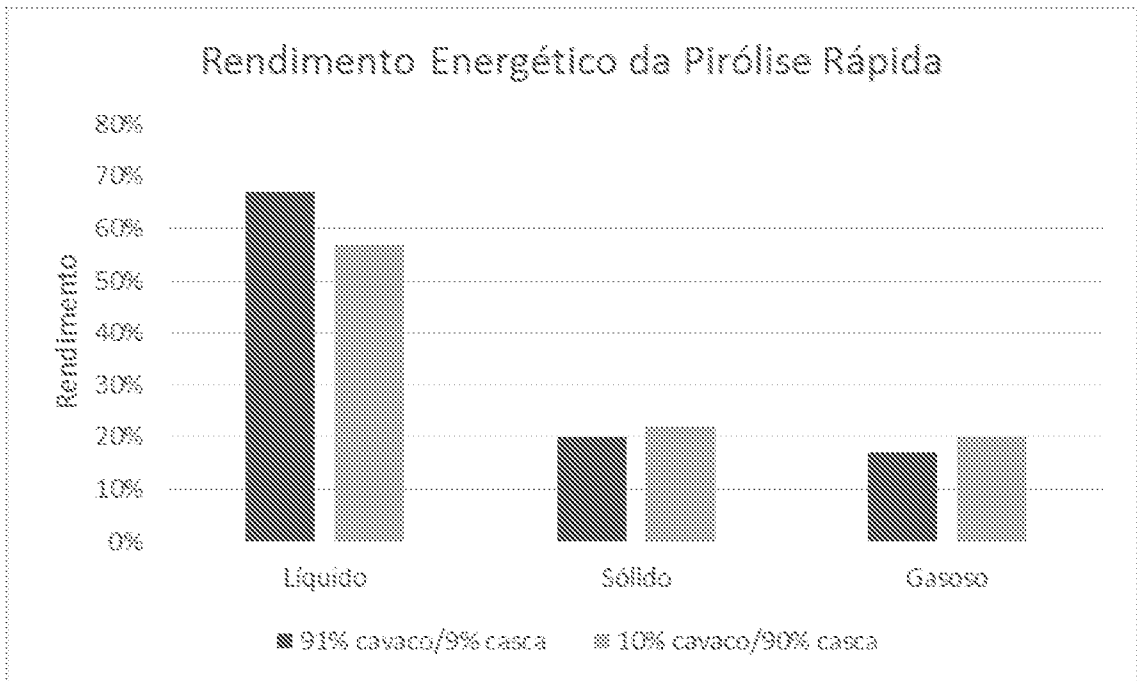


Figura 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2017/050133

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: C10G 1/04 (2006.01), C10L 5/44 (2006.01), C10B 57/08 (2006.01), C10B 53/02 (2006.01), C11B 1/04 (2006.01) CPC: C10G 1/04, C10L 5/442, C10L 5/445, C10B 53/02, C11B 1/02 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C10G, C10L, C10B, C11B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched GOOGLE SCHOLAR		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPODOC, SCIEDIRECT		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2012144730 AI (KIOR INC [US]) 14 June 2012 (2012-06- 14) The whole document. -----	1-7; 22-26 8-21 -----
X Y	Stefanidis, S.D.; Heracleous, E.; Patiaka, D.Th.; Kalogiannis, K.G.; Michailof, C.M.; Lappas, A. A. "Optimization of bio-oil yields by demineralization of low quality biomass" Biomass and Bioenergy, v. 83, pp. 105-115 21 September 2015 (2015-09-21) The whole document. -----	1-7; 22-26 8-21 -----
Y	US 2013263501 AI (COTTER CHARLES HAWK [US]) 10 October 2013 (2013-10-10) The whole document. -----	1-26 -----
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 09/08/2017	Date of mailing of the international search report 22/08/2017	
Name and mailing address of the ISA / INPI Facsimile No. INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL Rua Sao Bento n° 1, 17° andar cep: 20090-010, Centro - Rio de Janeiro/RJ +55 21 3037-3663	Authorized officer Rosana Marques Amorim Telephone No. +55 21 3037-3493/3742	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.


PCT/BR2017/050133

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>Carpenter, D.; Westover, T.L.; Czernik, S.; Jablonski, W. "Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors" Green Chemistry, v. 16, pp. 384-406 11 November 2013 (2013-11-11) The whole document.</p> <p>-----</p>	1-26
A	<p>WO 2009003920 AI (KOUKIOS EMMANOUIL [GR]) 08 January 2009 (2009-01-08) The whole document.</p> <p>-----</p>	1-26
A	<p>WO 2012089744 AI (KOUKIOS EMMANOUIL [GR]) 05 July 2012 (2012-07-05) The whole document.</p> <p>-----</p>	1-26
A	<p>WO 2010075429 AI (O CONNOR PAUL [NL]) 01 July 2010 (2010-07-01) The whole document.</p> <p>-----</p>	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/BR2017/050133

US 2012144730 A1	2012-06-14	CA 2754165 A1 CN 102361963 A EP 2411490 A1 WO 2010111396 A1	2010-09-30 2012-02-22 2012-02-01 2010-09-30
US 2013263501 A1	2013-10-10	WO 2013152289 A1	2013-10-10
WO 2009003920 A1	2009-01-08	CA 2692442 A1 EP 2167611 A1 GR 1007108 B GR 20070100416 A US 2010181183 A1 US 8471080 B2	2009-01-08 2010-03-31 2008-12-29 2009-01-20 2010-07-22 2013-06-25
WO 2012089744 A1	2012-07-05	GR 20100100743 A US 2014014592 A1 US 9320987 B2	2012-07-13 2014-01-16 2016-04-26
WO 2010075429 A1	2010-07-01	BR PI0922426 A2 CA 2747512 A1 CN 102300958 A DK 2376599 T3 US 2012137571 A1 US 8876925 B2	2015-12-15 2010-07-01 2011-12-28 2017-07-24 2012-06-07 2014-11-04

A. CLASSIFICAÇÃO DO OBJETO		
IPC: C10G 1/04 (2006.01), C10L 5/44 (2006.01), C10B 57/08 (2006.01), C10B 53/02 (2006.01), C11B 1/04 (2006.01) CPC: C10G 1/04, C10L 5/442, C10L 5/445, C10B 53/02, C11B 1/02		
De acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC) ou conforme a classificação nacional e IPC		
B. DOMÍNIOS ABRANGIDOS PELA PESQUISA		
Documentação mínima pesquisada (sistema de classificação seguido pelo símbolo da classificação)		
C10G, C10L, C10B, C11B		
Documentação adicional pesquisada, além da mínima, na medida em que tais documentos estão incluídos nos domínios pesquisados		
GOOGLE SCHOLAR		
Base de dados eletrônica consultada durante a pesquisa internacional (nome da base de dados e, se necessário, termos usados na pesquisa)		
EPODOC, SCIEDIRECT		
C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
X Y	US 2012144730 A1 (KIOR INC [US]) 14 junho 2012 (2012-06-14) Todo o documento.	1-7; 22-26 8-21
X Y	Stefanidis, S.D.; Heracleous, E.; Patiaka, D.Th.; Kalogiannis, K.G.; Michailof, C.M.; Lappas, A.A. "Optimization of bio-oil yields by demineralization of low quality biomass" <i>Biomass and Bioenergy</i> , v. 83, pp. 105-115 21 Setembro 2015 (2015-09-21) Todo o documento.	1-7; 22-26 8-21
Y	US 2013263501 A1 (COTTER CHARLES HAWK [US]) 10 outubro 2013 (2013-10-10) Todo o documento.	1-26
<input checked="" type="checkbox"/> Documentos adicionais estão listados na continuação do quadro C <input checked="" type="checkbox"/> Ver o anexo de famílias das patentes		
<p>* Categorias especiais dos documentos citados:</p> <p>"A" documento que define o estado geral da técnica, mas não é considerado de particular relevância.</p> <p>"E" pedido ou patente anterior, mas publicada após ou na data do depósito internacional</p> <p>"L" documento que pode lançar dúvida na(s) reivindicação(ões) de prioridade ou na qual é citado para determinar a data de outra citação ou por outra razão especial</p> <p>"O" documento referente a uma divulgação oral, uso, exibição ou por outros meios.</p> <p>"P" documento publicado antes do depósito internacional, porém posterior a data de prioridade reivindicada.</p> <p>"T" documento publicado depois da data de depósito internacional, ou de prioridade e que não conflita com o depósito, porém citado para entender o princípio ou teoria na qual se baseia a invenção.</p> <p>"X" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada nova e não pode ser considerada envolver uma atividade inventiva quando o documento é considerado isoladamente.</p> <p>"Y" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada envolver atividade inventiva quando o documento é combinado com um outro documento ou mais de um, tal combinação sendo óbvia para um técnico no assunto.</p> <p>"&" documento membro da mesma família de patentes.</p>		
Data da conclusão da pesquisa internacional		Data do envio do relatório de pesquisa internacional:
09/08/2017		22/08/2017
Nome e endereço postal da ISA/BR		Funcionário autorizado
 INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL Rua Sao Bento nº 1, 17º andar cep: 20090-010, Centro - Rio de Janeiro/RJ +55 21 3037-3663		Rosana Marques Amorim
Nº de fax:		Nº de telefone: +55 21 3037-3493/3742

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações N°
Y	<p>Carpenter, D.; Westover, T.L.; Czernik, S.; Jablonski, W. "Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors" Green Chemistry, v. 16, pp. 384-406 11 Novembro 2013 (2013-11-11) Todo o documento.</p>	1-26
A	<p>----- WO 2009003920 A1 (KOUKIOS EMMANOUIL [GR]) 08 janeiro 2009 (2009-01-08) Todo o documento.</p>	1-26
A	<p>----- WO 2012089744 A1 (KOUKIOS EMMANOUIL [GR]) 05 julho 2012 (2012-07-05) Todo o documento.</p>	1-26
A	<p>----- WO 2010075429 A1 (O CONNOR PAUL [NL]) 01 julho 2010 (2010-07-01) Todo o documento.</p> <p>-----</p>	1-26

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Informação relativa a membros da família de patentes

Depósito internacional N°

PCT/BR2017/050133

Documentos de patente citados no relatório de pesquisa	Data de publicação	Membro(s) da família de patentes	Data de publicação
US 2012144730 A1	2012-06-14	CA 2754165 A1 CN 102361963 A EP 2411490 A1 WO 2010111396 A1	2010-09-30 2012-02-22 2012-02-01 2010-09-30
-----	-----	-----	-----
US 2013263501 A1	2013-10-10	WO 2013152289 A1	2013-10-10
-----	-----	-----	-----
WO 2009003920 A1	2009-01-08	CA 2692442 A1 EP 2167611 A1 GR 1007108 B GR 20070100416 A US 2010181183 A1 US 8471080 B2	2009-01-08 2010-03-31 2008-12-29 2009-01-20 2010-07-22 2013-06-25
-----	-----	-----	-----
WO 2012089744 A1	2012-07-05	GR 20100100743 A US 2014014592 A1 US 9320987 B2	2012-07-13 2014-01-16 2016-04-26
-----	-----	-----	-----
WO 2010075429 A1	2010-07-01	BR PI0922426 A2 CA 2747512 A1 CN 102300958 A DK 2376599 T3 US 2012137571 A1 US 8876925 B2	2015-12-15 2010-07-01 2011-12-28 2017-07-24 2012-06-07 2014-11-04
-----	-----	-----	-----