



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 122017014535-5 B1



(22) Data do Depósito: 08/01/2010

(45) Data de Concessão: 26/03/2019

(54) Título: MÉTODO PARA PRODUZIR UM ÉSTER DE ÁCIDO CARBOXÍLICO

(51) Int.Cl.: C12P 7/00; C10L 3/10; C10J 1/00; C10J 3/00.

(30) Prioridade Unionista: 26/01/2009 US 61/147,377.

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

(72) Inventor(es): MARSHALL MEDOFF; THOMAS MASTERMAN.

(86) Pedido PCT: PCT US2010020449 de 08/01/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/085380 de 29/07/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 05/07/2017

(62) Pedido Original do Dividido: PI1007197-0 - 08/01/2010

(57) Resumo: A presente invenção refere-se a materiais contendo carbono, tais como biomassa (por exemplo, biomassa de planta, biomassa de animal, biomassa microbiana e resíduos municipais) ou carvão, que são processados para produzir produtos úteis, como combustíveis, ácidos carboxílicos e seus equivalentes (por exemplo, ésteres e sais). Por exemplo, são descritos sistemas que podem usar materiais de matéria prima, tais como materiais celulósicos e/ou lignocelulósicos e/ou materiais de amido, para produzir etanol, butanol ou ácidos orgânicos (por exemplo, ácido acético ou láctico), sais de ácidos orgânicos ou misturas destes. Se desejado, ácidos orgânicos podem ser convertidos em álcoois, tal como por primeiramente convertendo o ácido, sal ou misturas do ácido e de seus sais para éster e, em seguida, hidrogenando o éster formado. Acetógenos ou homoacetógenos, que são capazes de utilizar gás de síntese, proveniente da conversão térmica de carvão ou biomassa, podem ser utilizados para produzir o produto desejado.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MÉTODO PARA PRODUZIR UM ÉSTER DE ÁCIDO CARBOXÍLICO"**.

Dividido do PI1007197-0, depositado em 08/01/2010.

Campo da Técnica

[001] Esta invenção refere-se a processamento de biomassa e a produtos feitos a partir desta biomassa.

Antecedentes da Invenção

[002] Vários carboidratos, tais como materiais celulósicos e lignocelulósicos, por exemplo, em forma fibrosa, são produzidos, processados e usados em grandes quantidades em inúmeras aplicações. Frequentemente, estes materiais são usados uma única vez e, em seguida, descartados como resíduos ou são simplesmente considerados materiais de resíduo, por exemplo, esgoto, bagaço, silagem e sabugo de milho.

[003] Vários materiais celulósicos e lignocelulósicos, seus usos e aplicações foram descritos nas Patentes U.S. N°s 7 307 108, 7 074 918, 6 448 307, 6 258 876, 6 207 729, 5 973 035 e 5 952 105; e em vários pedidos de patente, incluindo "Fibrous Materials and composites" PCT/US2006/010648, depositado em 23 de março de 2006, e "Fibrous Materials and composites," Publicação de Pedido de Patente U.S. N° 2007/0045456.

Sumário da Invenção

[004] Esta invenção refere-se em geral a materiais contendo carbono, tais como materiais contendo carboidratos (por exemplo, materiais de amido e/ou materiais celulósicos ou lignocelulósicos), a métodos de preparo e processamento de tais materiais para alterar sua estrutura e/ou seu nível de recalcitrância e a produtos feitos a partir dos materiais alterados. Por exemplo, muitos dos métodos descritos neste relatório podem fornecer materiais celulósicos e/ou lignocelulósicos com nível de recalcitrância mais baixo, peso molecular mais baixo e

com nível diferente de funcionalização e/ou cristalinidade em relação a um material original. Muitos dos métodos fornecem materiais que podem ser utilizados mais rapidamente por uma variedade de microrganismos, tais como um ou mais homoacetógenos ou heteroacetógenos (com ou sem auxílio de hidrólise enzimática), para produzir produtos úteis, tais como hidrogênio, álcoois (por exemplo, etanol ou butanol), ácidos orgânicos (por exemplo, ácido acético e/ou ácido láctico), hidrocarbonetos, coprodutos (por exemplo, proteínas, tais como proteínas de células isoladas) ou misturas de qualquer um destes.

[005] Muitos dos produtos obtidos, como etanol ou n-butanol, podem ser utilizados diretamente como combustível ou em forma de mistura com outros componentes, como gasolina, para impulsionar carros, caminhões, tratores, navios ou trens, por exemplo, como combustível de combustão interna ou como matéria prima para célula de combustível. Outros produtos descritos neste relatório (por exemplo, ácidos orgânicos, tais como ácido acético e/ou ácido láctico) podem ser convertidos para outros grupos (por exemplo, ésteres ou anidridos) que podem ser convertidos e utilizados como combustível. Muitos dos produtos obtidos podem ser utilizados para impulsionar aeronave, como aviões, por exemplo, com motores a jato, ou helicópteros. Adicionalmente, os produtos descritos neste relatório podem ser utilizados para geração de energia elétrica, por exemplo, em usina convencional de geração de vapor ou em usina de célula de combustível.

[006] Produtos exemplares que podem ser produzidos empregando os métodos aqui descritos incluem hidrocarbonetos, proteínas, álcoois (por exemplo, álcoois mono-hídricos ou álcoois di-hídricos), tais como etanol, n-propanol ou n-butanol, ácidos carboxílicos, tais como ácido acético ou ácido butírico, sais de ácido carboxílico, mistura de ácidos carboxílicos e sais de ácidos carboxílicos e ésteres de ácidos carboxílicos (por exemplo, metil, etil e n-propil ésteres), cetonas,

aldeídos, ácidos alfa, beta insaturados, tais como ácido acrílico e olefinas, como etileno. Exemplos específicos incluem etanol, propanol, propilenoglicol, butanol, 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol, metil ou etil ésteres de qualquer um destes álcoois, acrilato de metila, metilmetacrilato, ácido láctico, ácido propiônico, ácido butírico, ácido succínico, ácido 3-hidroxipropiônico, um sal de qualquer um dos ácidos e uma mistura de qualquer um dos ácidos e respectivos sais.

[007] Em um aspecto, a invenção caracteriza-se por métodos para produzir álcool, ácido carboxílico, um sal de ácido carboxílico, um éster de ácido carboxílico ou misturas destes. Os métodos incluem tratar um material contendo carbono, tal como material de biomassa ou carvão, com qualquer método de tratamento descrito neste relatório, tais como um ou mais de radiação, ultrassom, pirólise, oxidação e explosão a vapor; e converter pelo menos parte do material contendo carbono tratado, com o uso de microrganismo, para produzir um produto que inclua um ou mais de álcool, ácido carboxílico, sal de ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico ou mistura de qualquer um destes. Os métodos podem incluir ainda acidificar, esterificar e/ou hidrogenar o produto. Por exemplo, acetógenos ou homoacetógenos, que sejam capazes de utilizar gás de síntese resultante de processo de conversão termoquímica, podem ser utilizados para aprimorar a eficiência da conversão.

[008] Em outro aspecto, a invenção caracteriza-se por métodos para preparar um ou mais álcoois que incluem tratar um material contendo carbono, tal como material de biomassa e/ou carvão, com um ou mais de radiação, ultrassom, pirólise, oxidação e explosão a vapor; converter pelo menos parte do material contendo carbono tratado, com o uso de microrganismo, tal como um ou mais acetógenos ou homoacetógenos que sejam capazes de utilizar gás de síntese resultante de processo de conversão térmica de carvão ou biomassa, para um pro-

duto que inclua ácido carboxílico, sal de ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico ou uma mistura de qualquer um destes; e hidrogenar o produto para produzir álcool.

[009] Dióxido de carbono gerado e/ou liberado de lignina em qualquer processo descrito neste relatório pode ser capturado. Qualquer dióxido de carbono capturado pode ser sequestrado, por exemplo, injetando o dióxido de carbono capturado em uma formação geológica capaz de manter o dióxido de carbono, por exemplo, por um período de tempo acima de 100 anos, por exemplo, acima de 250 anos, 500 anos, 1.000 anos ou acima de 10.000 anos. Por exemplo, qualquer dióxido de carbono produzido em qualquer processo aqui descrito pode ser sequestrado, por exemplo, fixando o dióxido de carbono com o uso de qualquer microrganismo descrito neste relatório. Por exemplo, o microrganismo pode incluir algas e o dióxido de carbono pode ser sequestrado na forma de carboidrato e/ou lipídio. Se desejado, por exemplo, produzir biodiesel, o lipídio pode ser convertido em éster, por exemplo, metil, etil ou propil éster.

[010] Alterar a estrutura molecular de um material, neste relatório descritivo, significa alterar o arranjo ou conformação resultante de ligações químicas da estrutura. Por exemplo, a alteração na estrutura molecular pode incluir alterar a estrutura supramolecular do material, oxidação do material, alterar peço molecular médio, alterar cristalinidade média, alterar área de superfície, alterar grau de polimerização, alterar porosidade, alterar grau de ramificação, enxerto em outros materiais, alterar tamanho de domínio cristalino ou alterar tamanho global de domínio.

[011] Todas as publicações, pedidos de patentes, patentes e outras referências citados ou anexados a este relatório descritivo são aqui incorporados, em seu conteúdo total, por referência neste pedido de patente.

Descrição dos Desenhos

[012] A figura 1 é um diagrama esquemático ilustrando um processo para reduzir a recalcitrância de um material recalcitrante.

[013] A figura 1A é um diagrama esquemático ilustrando conversão de açúcares derivados de biomassa em etanol.

[014] A figura 1B é um diagrama esquemático ilustrando conversão de açúcares derivados de biomassa em ácido orgânico.

[015] A figura 2 é um diagrama esquemático ilustrando um processo para produzir etanol.

[016] A figura 3 é um diagrama esquemático ilustrando outro processo para produzir etanol.

[017] A figura 4 é um diagrama esquemático ilustrando outro processo para produzir etanol.

[018] A figura 5 é um diagrama esquemático ilustrando outro processo para produzir etanol.

[019] A figura 6 é um diagrama esquemático ilustrando outro processo para produzir etanol.

[020] A figura 7 é um diagrama esquemático ilustrando uso de resíduo de conversão biológica em um processo para produzir etanol.

[021] A figura 7A é um diagrama esquemático ilustrando conversão de acetato de cálcio e etanol para acetato de etila.

[022] A figura 8 é um diagrama esquemático ilustrando produção de propilenoglicol.

[023] A figura 9 é um desenho esquemático ilustrando captura de carbono em várias formações geológicas.

[024] A figura 10 é um desenho esquemático ilustrando fotossíntese de carboidratos e lipídios.

[025] A figura 11 é um desenho esquemático ilustrando produção de biodiesel.

[026] A figura 12 é um desenho esquemático de um processo de

produção de combustível usando algas, enquanto a figura 12A é uma visão ampliada região 12.

Descrição Detalhada

[027] Materiais contendo carbono como biomassa (por exemplo, carvão, biomassa de planta, biomassa de animal e resíduos municipais) podem ser processados para nível mais baixo de recalcitrância (se necessário) e convertidos em produtos úteis como ácidos orgânicos, sais de ácidos orgânicos, anidridos, ésteres de ácidos orgânicos e combustíveis, por exemplo, combustíveis para motores de combustão interna ou estoques de alimentação para células de combustível. Neste relatório, são descritos sistemas e processos que usam materiais de fácil abundância, porém frequentemente difíceis de processar, como pré-carvão ou carvão, por exemplo, turfa, linhito, sub-betume, betume e antracito, areia oleosa, xisto oleoso ou materiais celulósicos ou lignocelulósicos. Muitos dos processos aqui descritos podem efetivamente diminuir o nível de recalcitrância de qualquer material contendo carbono, tal como qualquer material contendo carbono aqui descrito, tornando mais fácil processar, como por bioprocessamento (por exemplo, com qualquer microrganismo aqui descrito, como homoacetógeno ou heteroacetógeno, e/ou qualquer enzima aqui descrita), processamento térmico (por exemplo, gaseificação, craqueamento ou pirólise) ou métodos químicos (por exemplo, hidrólise ácida ou oxidação). Em geral, se necessário, os materiais podem ser fisicamente tratados para o processamento e/ou após o processamento, frequentemente por redução de tamanho. Estoques de alimentação processados fisicamente podem ser tratados ou processados por um ou mais dentre quaisquer dos métodos descritos neste relatório, como radiação, ultrassom, oxidação, pirólise ou explosão a vapor. Os vários sistemas e métodos podem ser usados em combinações de duas, três ou mesmo quatro dessas tecnologias ou outras descritas neste relatório ou em outro lu-

gar.

[028] Em alguns casos, para serem fornecidos materiais que incluem carboidrato, tal como celulose ou hemicelulose, que possam ser convertidos por um microrganismo para alguns produtos desejáveis, tais como combustíveis (por exemplo, etanol, butanol ou hidrogênio), ácidos orgânicos ou anidridos, estoques de alimentação que incluem uma ou mais unidades sacarínicas podem ser tratados por um ou mais dos processos aqui descritos. Outros produtos e coprodutos que podem ser produzidos incluem, por exemplo, alimento humano, ração animal, produtos farmacêuticos e natricêuticos. Quando ácidos orgânicos são preparados primeiramente, tais ácidos podem ser convertidos para outros intermediários (por exemplo, ésteres e anidridos) e depois convertidos para álcoois por hidrogenação, por exemplo, hidrogenação em alta pressão, tal como a uma pressão entre 2,5 MPa (25 bar) e 70 MPa (700 bar), por exemplo, 5 a 50 MPa (50 a 500 bar) ou 10 a 40 MPa (100 a 400 bar), na presença de catalisador, como catalisador cromato de cobre, catalisadores de cobalto, catalisadores de zinco ou catalisadores de paládio. A hidrogenação de ésteres é discutida em Wall, R.G., Patente U.S. Nº 4 113 662. Preparar ácidos orgânicos pode ser mais benéfico, em relação a produzir álcoois diretamente em alguns aspectos (por exemplo, em termos de eficiência de utilização de carbono), como será descrito mais detalhadamente a seguir. Em algumas modalidades, acetógenos ou homoacetógenos, que sejam capazes de utilizar gás de síntese resultante de processo de conversão termoquímica, podem ser utilizados para aumentar a eficiência da conversão.

[029] No tocante à figura 1, em algumas situações e quando necessário, um primeiro material, como material lignocelulósico, tendo um primeiro nível de recalcitrância, é processado, tal como por tratamento com feixe de partículas, como elétrons, para produzir um se-

gundo com um segundo nível de recalcitrância mais baixo do que o primeiro nível de recalcitrância. Neste ponto e se necessário, o segundo material pode ser hidrolisado, por exemplo, usando enzimas, para seus açúcares constituintes, como glicose, xilose e arabinose. No tocante às figuras 1A e 1B coletivamente, os açúcares podem ser convertidos diretamente para álcool por um microrganismo, tal como uma ou mais bactérias ou leveduras, como *Saccharomyces cerevisiae* e/ou *Pichia stipitis*, ou os açúcares podem ser convertidos para ácido orgânico, como ácido acético e/ou ácido láctico. Se desejado, o ácido orgânico pode ser convertido para éster e, depois o éster hidrogenado em alta pressão de hidrogênio e na presença de catalisador para liberar álcool.

Exemplos de biomassa

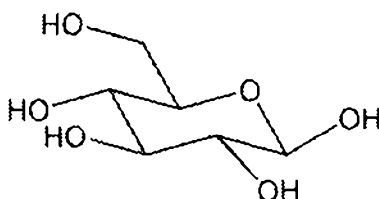
[030] Em geral, qualquer material de biomassa constituído ou incluindo carboidratos, compostos inteiramente por uma ou mais unidades sacarínicas ou que inclua uma ou mais unidades sacarínicas, pode ser processado por qualquer um dos métodos aqui descritos, tal como ser processado para reduzir seu nível de recalcitrância. Por exemplo, o material de biomassa pode incluir um ou mais materiais celulósicos ou lignocelulósicos ou materiais de amido, como grãos de milho, grãos de arroz ou outros alimentos.

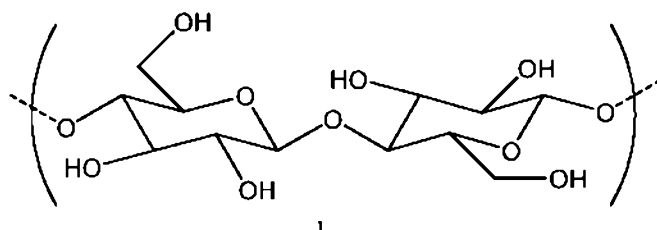
[031] Por exemplo, estes materiais podem incluir papéis, produtos de papel, madeira, materiais relacionados à madeira, aglomerados, gramíneas (*grasses*), cascas de arroz, bagaço, algodão, juta, cânhamo, linho, bambu, sisal, abacá, palha, sabugos de milho, palha de coco, algas, algas marinhas, algodão, celulosas sintéticas ou misturas de qualquer um destes.

[032] Por exemplo, a biomassa pode ser fibrosa por natureza. Fontes de fibras incluem fontes de fibras celulósicas, incluindo papel e produtos de papel (por exemplo, papel poli revestido e papel Kraft) e

fontes de fibras lignocelulósicas, incluindo materiais lenhosos ou relacionados à madeira, por exemplo, aglomerados. Outras fontes adequadas de fibras incluem fontes de fibra natural, por exemplo, gramas, cascas de arroz, bagaço, algodão, juta, cânhamo, linho, bambu, sisal, abacá, palha, sabugos de milho, palha de coco; fontes de fibras com alto teor de α -celulose, por exemplo, algodão. Fontes de fibra podem ser obtidas a partir de restos de materiais têxteis virgens, por exemplo, sobras, resíduos após consumo, por exemplo, retalhos. Quando produtos de papel são usados como fontes de fibras, estes podem ser de materiais virgens, por exemplo, restos de materiais virgens ou podem ser resíduos após o consumo. Aparte matérias-primas virgens, resíduos pós-consumo, resíduos industriais (por exemplo, sobras) e de processamento (por exemplo, efluente de processamento de papel) podem ser também usados como fontes de fibras. Além disso, a fonte de fibras pode ser obtida ou derivada de resíduos humanos (por exemplo, esgoto), animais ou de plantas. Fontes adicionais de fibras foram descritas nas Patentes U.S. N^{os} 6 448 307, 6 258 876, 6 207 729, 5 973 035 e 5 952 105.

[033] Em algumas concretizações, o carboidrato é ou inclui um material com uma ou mais β -1,4-ligações e com massa molar numérica média entre 3.000 e 50.000. Tal carboidrato é ou inclui celulose (I), derivada de (β -glicose 1) através da condensação de ligações β (1,4)-glicosídicas. Esta ligação difere do tipo de ligações α (1,4)-glicosídicas presentes em amido e outros carboidratos.





[034] Materiais de amido incluem o próprio amido, por exemplo, amido de milho, amido de trigo, amido de batata ou amido de arroz, derivado de amido ou um material que inclua amida, como produto alimentício comestível ou de cultivo. Por exemplo, o material de amido pode ser batata baroa, trigo sarraceno, banana, cevada, mandioca, kudzu, oca, sagu, sorgo, batatas de consumo domiciliar, batata doce, cará, inhame ou um ou mais grãos, como favas, lentilhas ou feijão. Combinações de dois ou mais materiais de amido são também materiais de amido. Em concretizações específicas, o material de amido é derivado de milho. Vários amidos e derivados de milho estão descritos em "Corn Starch," Corn Refiners Association (11^a edição, 2006).

Exemplos de outros materiais contendo carbono e misturas

[035] Pré-carvão ou carvão, por exemplo, turfa, linhito, sub-betume, betume e antracito, areia oleosa, xisto oleoso podem ser usados também como fontes de carbono. Adicionalmente, podem ser utilizadas misturas de quaisquer materiais de biomassa aqui descritos e qualquer outro material contendo carbono aqui descrito para produzir qualquer um dos produtos aqui descritos, como etanol, ácido acético ou acetato de etila.

Preparo físico

[036] Em alguns casos, os métodos podem incluir preparo físico, por exemplo, redução de tamanho de materiais, como por corte, moagem, cisalhamento, pulverização ou fatiamento. Por exemplo, em alguns casos, estoques de alimentação a granel (por exemplo, papel reciclado, materiais de amido, carvão ou switchgrass) são preparados por cisalhamento ou trituração. Por exemplo, em outros casos, o mate-

rial é primeiramente pré-tratado ou processado usando um ou mais de quaisquer métodos aqui descritos, tal como radiação, ultrassom, oxidação, pirólise ou explosão a vapor, e depois seu tamanho é reduzido ou reduzido mais ainda. O tratamento inicial e redução de tamanho subsequente podem ser vantajosos uma vez que materiais tratados tendem a ser mais friáveis e, por conseguinte, é mais fácil de reduzir seu tamanho. Telas e/ou magnetos podem ser usados para retirar objetos maiores ou indesejáveis como, por exemplo, pedras ou pregos da corrente de alimentação.

[037] Os sistemas para preparar alimentação podem ser configurados para produzir correntes com características específicas como, por exemplo, tamanhos máximos específicos, razões entre comprimento e largura específicos ou entre áreas de superfície específicas. O preparo físico pode aumentar a taxa de reações ou reduzir o tempo de processamento necessário para abertura dos materiais e para torná-los mais acessíveis a processos e/ou reagentes, como reagentes em solução. A densidade volumétrica dos estoques de alimentação pode ser controlada (por exemplo, aumentada). Em algumas situações, pode ser desejável preparar um material com baixa densidade volumétrica, aumentar a densidade do material (por exemplo, para facilitar e reduzir o custo de seu transporte para outro lugar) e, depois, reverter o material para um estado de densidade volumétrica mais baixa.

Redução de tamanho

[038] Em algumas concretizações, o material a ser processado está na forma de material fibroso que inclui fibras obtidas por cisalhamento de uma fonte de fibras. Por exemplo, o cisalhamento pode ser realizado com cortador de lâmina rotativa.

[039] Por exemplo, uma fonte de fibra, por exemplo, que é recalcitrante ou que teve seu nível de recalcitrância reduzido, pode ser tritu-

rada, por exemplo, em cortador com lâmina rotativa para fornecer primeiramente um material fibroso. O primeiro material fibroso é passado através de uma primeira tela, por exemplo, com tamanho médio de abertura de 1,59 mm ou menos (1/16 polegada, 0,0625 polegada), para fornecer um segundo material fibroso. Se desejado, a fonte de fibras pode ser cortada antes que o cisalhamento, por exemplo, com triturador. Por exemplo, quando um papel é usado como a fonte de fibras, o papel pode ser primeiramente cortado em tiras com, por exemplo, 6,35 a 12,7 mm ($\frac{1}{4}$ a $\frac{1}{2}$ polegada) de largura, usando um triturador, por exemplo, triturador de parafuso rotativo em sentido oposto, como aqueles fabricados pela Munson (Utica, N.Y.). Em alternativa ao cisalhamento, o papel pode ter o tamanho reduzido pelo corte para um tamanho desejado usando cortador guilhotina. Por exemplo, o cortador guilhotina pode ser usado para cortar o papel em folhas com, por exemplo, 254 mm (10 polegadas) de largura por 305 mm (12 polegadas) de comprimento.

[040] Em algumas concretizações, o cisalhamento da fonte de fibras e a passagem do primeiro material fibroso resultante através de uma primeira tela são realizados simultaneamente. O cisalhamento e a passagem podem ser realizados também por processo tipo batelada.

[041] Por exemplo, um cortador com lâmina rotativa pode ser usado para o cisalhamento da fonte de fibras simultaneamente com a passagem através da tela do primeiro material fibroso. Um cortador com lâmina rotativa inclui um funil que pode ser carregado com fonte de fibras trituradas, preparada por trituração de uma fonte de fibras. A fonte de fibras trituradas é submetida a cisalhamento entre lâminas estacionárias e lâminas rotativas para fornecer um primeiro material fibroso. O primeiro material fibroso passa através de uma tela, e o segundo material fibroso é capturado em uma caixa. Para auxiliar a coleta do segundo material fibroso, a pressão na caixa pode ser abaixo da

pressão atmosférica nominal, por exemplo, pelo menos 10 por cento abaixo da pressão atmosférica nominal, por exemplo, pelo menos 25 por cento abaixo da pressão atmosférica nominal, pelo menos 50 por cento abaixo da pressão atmosférica nominal ou pelo menos 75 por cento abaixo da pressão atmosférica nominal. Em algumas concretizações, uma fonte de vácuo é utilizada para manter a caixa abaixo da pressão atmosférica nominal.

[042] O cisalhamento pode ser vantajoso para "abrir" e "pressionar" os materiais fibrosos, tornando a celulose dos materiais mais suscetível à cisão de cadeias e/ou redução de cristalinidade. Os materiais abertos podem ser também mais suscetíveis à oxidação quando irradiados.

[043] A fonte de fibras pode ser cortada em estado seco (por exemplo, com pouca ou nenhuma água livre em sua superfície), estado hidratado (por exemplo, com até dez por cento em peso de água absorvida) ou em estado úmido, por exemplo, tendo entre aproximadamente 10 por cento e aproximadamente 75 por cento em peso de água. A fonte de fibras pode ser mesmo cortada enquanto parcial ou completamente submersa em líquido, como água, etanol ou isopropanol.

[044] A fonte de fibras pode também ser cortada sob um gás (tal como uma corrente ou atmosfera de gás diferente de ar), por exemplo, oxigênio, nitrogênio ou vapor.

[045] Outros métodos para produzir materiais fibrosos incluem, por exemplo, moedura de pedra, rasgadura ou laceração mecânica, moedura com perfurador ou moagem por atrito com ar.

[046] Se desejado, os materiais fibrosos podem ser separados, por exemplo, continuamente ou em batelada, em frações de acordo com o comprimento, largura, densidade, tipo de material ou alguma combinação desses atributos. Por exemplo, para formar compósitos, é

frequentemente desejável que a distribuição de comprimentos de fibras seja relativamente estreita.

[047] Os materiais fibrosos podem ser separados também, por exemplo, usando gás em alta velocidade, por exemplo, ar. Em tal abordagem, os materiais fibrosos são separados removendo diferentes frações, as quais podem ser caracterizadas fonicamente, se desejado. Tal equipamento de separação é discutido em Lindsey et al., Patente U.S. Nº 6 883 667.

[048] Materiais ferrosos podem ser separados de quaisquer materiais fibrosos pela passagem de um material fibroso que inclua material ferroso próximo de magneto, por exemplo, eletromagneto e, depois passando o material fibroso resultante através de uma série de telas, cada uma com diferentes aberturas de tamanho.

[049] Os materiais fibrosos podem ser irradiados imediatamente após terem sido preparados ou podem ser secos, por exemplo, a aproximadamente 105°C por 4 - 18 horas, de modo que o teor de umidade seja, por exemplo, inferior a em torno de 0,5% antes do uso.

[050] Se desejado, lignina pode ser retirada de quaisquer materiais fibrosos que incluam lignina. Além disso, para auxiliar na decomposição de materiais que incluem celulose, o material pode ser tratado previamente à irradiação com calor, com substância química (por exemplo, ácido mineral, base ou oxidante forte como hipoclorito de sódio) e/ou enzima.

[051] Em algumas concretizações, o tamanho médio de abertura da primeira tela é inferior a 0,79 mm (1/32 polegada, 0,03125 polegada), por exemplo, inferior a 0,51 mm (1/50 polegada, 0,02000 polegada), inferior a 0,40 mm (1/64 polegada, 0,015625 polegada), inferior a 0,23 mm (0,009 polegadas), inferior a 0,20 mm (1/128 polegadas, 0,0078125 polegada), inferior a 0,18 mm (0,007 polegada), inferior a 0,13 mm (0,005 polegada) ou mesmo inferior a 0,10 mm (1/256 pole-

gada, 0,00390625 polegada). A tela pode ser preparada, por exemplo, trançando monofilamentos com diâmetro apropriado para obter o tamanho desejado de abertura. Por exemplo, os monofilamentos podem ser feitos de metal, por exemplo, aço inoxidável. Quanto menores os tamanhos de abertura, maiores podem se tornar as exigências estruturais sobre os monofilamentos. Por exemplo, para tamanhos de abertura inferiores a 0,40 mm, pode ser vantajoso produzir as telas a partir de monofilamentos feitos de um material diferente de aço inoxidável, por exemplo, titânio, de ligas de titânio, metais amorfos, níquel, tungstênio, ródio, rênio, cerâmica ou vidro. Em algumas concretizações, a tela é feita de uma placa, por exemplo, placa de metal, com aberturas, por exemplo, cortadas na placa com laser. Em algumas concretizações, a área aberta da trama é menos de 52%, por exemplo, menos de 41%, menos de 36%, menos de 31% ou menos de 30%.

[052] Um terceiro material fibroso pode ser preparado a partir do segundo material fibroso por cisalhamento do segundo material fibroso e passagem do material resultante através de uma segunda tela com tamanho médio de abertura menor do que o da primeira tela.

[053] Em geral, as fibras dos materiais fibrosos podem ter uma razão média relativamente grande de comprimento para diâmetro (por exemplo, maior do que 20 para 1), mesmo se já tenham sido cortadas mais de uma vez. Adicionalmente, a distribuição de comprimento e/ou razão de comprimento para diâmetro das fibras dos materiais fibrosos aqui descritos pode ser relativamente estreita.

[054] Neste relatório descritivo, larguras médias de fibras (por exemplo, diâmetros) são aquelas determinadas opticamente por seleção aleatória de aproximadamente 5.000 fibras. Comprimentos médios de fibras são comprimentos ponderados por comprimento corrigidos. Áreas de superfície BET (Brunauer, Emmet e Teller) são áreas de superfície de múltiplos pontos, e porosidades são aquelas determinadas

por porosimetria por injeção de mercúrio.

[055] A razão média de comprimento para diâmetro do segundo material fibroso 14 pode ser, por exemplo, maior do que 8/1, por exemplo, maior do que 10/1, maior do que 15/1, maior do que 20/1, maior do que 25/1 ou maior do que 50/1. Um comprimento médio do segundo material fibroso 14 pode ser, por exemplo, entre em torno de 0,5 mm e 2,5 mm, por exemplo, entre em torno de 0,75 mm e 1,0 mm, e uma largura média (por exemplo, diâmetro) do segundo material 14 pode ser, por exemplo, entre em torno de 5 μm e 50 μm , por exemplo, entre em torno de 10 μm e 30 μm .

[056] Em algumas concretizações, um desvio padrão do comprimento do segundo material fibroso 14 é menos de 60 por cento de um comprimento médio do segundo material fibroso 14, por exemplo, menos de 50 por cento do comprimento médio, menos de 40 por cento do comprimento médio, é menos de 25 por cento do comprimento médio, é menos de 10 por cento do comprimento médio, é menos de 5 por cento do comprimento médio ou mesmo é menos de 1 por cento do comprimento médio.

[057] Em algumas concretizações, uma área de superfície BET do segundo material fibroso é maior do que 0,1 m^2/g , por exemplo, maior do que 0,25 m^2/g , maior do que 0,5 m^2/g , maior do que 1,0 m^2/g , maior do que 1,5 m^2/g , maior do que 1,75 m^2/g , maior do que 5,0 m^2/g , maior do que 10 m^2/g , maior do que 25 m^2/g , maior do que 35 m^2/g , maior do que 50 m^2/g , maior do que 60 m^2/g , maior do que 75 m^2/g , maior do que 100 m^2/g , maior do que 150 m^2/g , maior do que 200 m^2/g ou mesmo maior do que 250 m^2/g .

[058] Uma porosidade do segundo material fibroso pode ser, por exemplo, maior do que 20 por cento, maior do que 25 por cento, maior do que 35 por cento, maior do que 50 por cento, maior do que 60 por cento, maior do que 70 por cento, maior do que 80 por cento, maior do

que 85 por cento, maior do que 90 por cento, maior do que 92 por cento, maior do que 94 por cento, maior do que 95 por cento, maior do que 97,5 por cento, maior do que 99 por cento ou mesmo maior do que 99,5 por cento.

[059] Em algumas concretizações, uma razão da razão média do comprimento para diâmetro do primeiro material fibroso para a razão média do comprimento para diâmetro do segundo material fibroso é, por exemplo, menos de 1,5, menos de 1,4, menos de 1,25, menos de 1,1, menos de 1,075, menos de 1,05, menos de 1,025 ou mesmo substancialmente igual a 1.

[060] Em concretizações específicas, o segundo material fibroso é cortado novamente e o material fibroso resultante é passado através de uma segunda tela com tamanho médio de abertura menor do que o da primeira tela para fornecer um terceiro material fibroso. Em tais circunstâncias, uma razão da razão média do comprimento para diâmetro do segundo material fibroso para a razão média do comprimento para diâmetro do terceiro material fibroso pode ser, por exemplo, menos de 1,5, por exemplo, menos de 1,4, menos de 1,25 ou mesmo menos de 1.1.

[061] Em algumas concretizações, o terceiro material fibroso é passado através de uma terceira tela para produzir um quarto material fibroso. O quarto material fibroso pode ser, por exemplo, passado através de uma quarta tela para produzir um quinto material. Processos semelhantes de passagens através da tela podem ser repetidos tantas vezes como desejado para produzir o material fibroso exibindo as propriedades desejadas.

Densificação

[062] Materiais densificados podem ser processados por qualquer um dos métodos aqui descritos, ou qualquer material processado por quaisquer dos métodos aqui descritos pode ser subsequentemente

densificado.

[063] Um material, por exemplo, material fibroso processado ou não processado, com uma densidade volumétrica pode ser densificado para um produto com densidade volumétrica mais alta. Por exemplo, uma composição de material com densidade volumétrica de $0,05 \text{ g/cm}^3$ pode ser densificado vedando o material fibroso em uma estrutura relativamente impermeável a gás, por exemplo, bolsa feita de polietileno, bolsa feita de camadas alternadas de polietileno e nylon ou bolsa feita de material dissolúvel como película à base de amido e, então, evacuando o gás preso, por exemplo, ar, da estrutura. Após a evacuação de ar da estrutura, a densidade volumétrica do material fibroso pode ser, por exemplo, maior do que $0,3 \text{ g/cm}^3$, $0,5 \text{ g/cm}^3$, $0,6 \text{ g/cm}^3$, $0,7 \text{ g/cm}^3$ ou more, por exemplo, $0,85 \text{ g/cm}^3$. Antes e/ou após a densificação, o produto pode ser processado por qualquer um dos métodos aqui descritos, tal como irradiado, por exemplo, com radiação gama. Isso pode ser vantajoso quando se quiser transportar o material para outro lugar, por exemplo, uma unidade industrial à distância, onde a composição do material fibroso pode ser adicionada a uma solução, por exemplo, para produzir etanol. Após cortar ou perfurar a estrutura substancialmente impermeável a gás, a densidade volumétrica do material fibroso densificado pode reverter para quase a sua inicial, por exemplo, mais de 60 por cento de sua densidade volumétrica inicial, por exemplo, 70 por cento, 80 por cento, 85 por cento ou mais, por exemplo, 95 por cento de sua densidade volumétrica inicial. Para reduzir a eletricidade estática no material fibroso, um agente antiestática pode ser adicionado ao material.

[064] Em algumas concretizações, a estrutura, por exemplo, bolsa, é formada de um material que se dissolve em líquido, tal como água. Por exemplo, a estrutura pode ser formada de álcool polivinílico de modo a se dissolver quando em contato com um sistema à base de

água. Tais concretizações permitem que estruturas densificadas sejam adicionadas diretamente a soluções que incluem um microrganismo, sem liberar primeiramente o conteúdo da estrutura, por exemplo, por corte ou perfuração.

[065] Qualquer material, por exemplo, material de biomassa, pode ser combinado com quaisquer aditivos desejados e um aglutinante e, subsequentemente, densificada por aplicação de pressão, por exemplo, passando material através de uma mordedura definida entre rolos de pressão rotativos em sentido oposto ou passando o material através de um moinho de pelota. Durante a aplicação de pressão, calor pode ser opcionalmente aplicado para auxiliar a densificação do material fibroso. O material densificado pode ser então irradiado.

[066] Em algumas concretizações, a densidade volumétrica do material antes da densificação é inferior a $0,25 \text{ g/cm}^3$, por exemplo, $0,20 \text{ g/cm}^3$, $0,15 \text{ g/cm}^3$, $0,10 \text{ g/cm}^3$, $0,05 \text{ g/cm}^3$ ou menos, por exemplo, $0,025 \text{ g/cm}^3$. A densidade volumétrica é determinada de acordo com a norma ASTM D1895B. Resumidamente, o método envolve encher um cilindro medidor de volume conhecido com uma amostra e obter o peso da amostra. A densidade volumétrica é calculada dividindo o peso da amostra em gramas pelo volume conhecido do cilindro em centímetros cúbicos.

[067] Os aglutinantes preferidos incluem aqueles solúveis em água, aqueles com expansão em água ou com temperatura de transição vítrea inferior a 25°C , conforme determinado por calorimetria exploratória diferencial. Aglutinantes solúveis em água, neste relatório descritivo, significam aglutinantes com solubilidade de pelo menos em torno de 0,05 por cento do peso em água. Aglutinantes capazes de se expandir em água, neste relatório descritivo, significam aqueles cujo volume aumenta em mais de 0,5 por cento quando expostos à água.

[068] Em algumas concretizações, os aglutinantes que são solú-

veis ou se expandem na água incluem um grupo funcional que é capaz de formar uma ligação, por exemplo, uma ligação de hidrogênio, com as fibras do material fibroso, por exemplo, material fibroso celulósico. Por exemplo, o grupo funcional pode ser grupo de ácido carboxílico, grupo carboxilato, grupo carbonila, por exemplo, de aldeído ou cetona, grupo de ácido sulfônico, grupo sulfonato, grupo de ácido fosfórico, grupo fosfato, grupo amida, grupo amina, grupo hidroxila, por exemplo, de álcool e combinações destes grupos, por exemplo, grupo de ácido carboxílico e grupo hidroxila. Exemplos monoméricos específicos incluem glicerina, glioxal, ácido ascórbico, ureia, glicina, pentaeritritol, monossacarídeo ou dissacarídeo, ácido cítrico e ácido tartárico. Sacarídeos adequados incluem glicose, sacarose, lactose, ribose, frutose, manose, arabinose e eritrose. Exemplos poliméricos incluem poliglicóis, óxido de polietileno, ácidos policarboxílicos, poliamidas, poliaminas e ácidos polissulfônicos e polissulfonatos. Exemplos poliméricos específicos incluem polipropilenoglicol (PPG), polietilenoglicol (PEG), óxido de polietileno, por exemplo, POLYOX[®], copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno, ácido poliacrílico (PAA), poliacrilamida, polipeptídeos, polietilenimina, polivinilpiridina, poli(4-estirenosulfonato de sódio) e poli(ácido 2-acrilamido-metil-1-propanossulfônico).

[069] Em algumas concretizações, o aglutinante inclui um polímero com temperatura de transição vítrea inferior a 25 °C. Exemplos de tais polímeros incluem elastômeros termoplásticos (TPEs). Exemplos de TPEs incluem amidas em bloco de poliéter, tais como aquelas disponibilizadas sob a marca registrada PEBAX[®], elastômeros de poliéster, tais como aqueles disponibilizados sob a marca registrada HYTREL[®] e copolímeros estirênicos em bloco, tais como aqueles disponibilizados sob a marca registrada KRATON[®]. Outros polímeros adequados com temperatura de transição vítrea inferior a 25°C incluem copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA), poliolefinas, por

exemplo, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno e copolímeros de etileno e alfa olefinas, por exemplo, 1-octeno, tais como aqueles disponibilizados sob a marca registrada ENGAGE®.

[070] Em uma concretização específica, o aglutinante é lignina, por exemplo, lignina natural ou modificada sinteticamente.

[071] Uma quantidade adequada de aglutinante adicionada ao material, calculada em base de peso seco, é, por exemplo, de aproximadamente 0,01 por cento a aproximadamente 50 por cento, por exemplo, 0,03 por cento, 0,05 por cento, 0,1 por cento, 0,25 por cento, 0,5 por cento, 1,0 por cento, 5 por cento, 10 por cento ou mais, por exemplo, 25 por cento, com base em peso total do material densificado. O aglutinante pode ser adicionado ao material em forma de líquido limpo, puro, em líquido com o aglutinante ali dissolvido, em pó seco do ligante ou em grânulos do ligante.

[072] O material fibroso pode ser densificado em moinho de pelota. O material, após a densificação, pode estar convenientemente na forma de grânulos ou de lascas com uma variedade de formas. Os grânulos podem então ser irradiados ou, de outra forma, tratados por qualquer método descrito neste relatório. Em algumas concretizações, os grânulos ou lascas têm forma cilíndrica, por exemplo, com dimensão transversal máxima de, por exemplo, 1 mm ou mais, por exemplo, 2 mm, 3 mm, 5 mm, 8 mm, 10 mm, 15 mm ou mais, por exemplo, 25 mm. Os grânulos podem ser produzidos de modo a conterem um espaço vazio no interior. O espaço vazio pode estar alinhado ao centro do grânulo, ou fora de linha com o centro do grânulo. A presença do espaço vazio no interior do grânulo pode a taxa de dissolução em líquido.

[073] O grânulo pode ter, por exemplo, uma forma transversal multi-lobular, por exemplo, trilobular como mostrado, ou tetralobular, pentalobular, hexalobular ou decalobular. Os grânulos produzidos em

tais formas transversais podem aumentar também a taxa de dissolução em uma solução.

Tratamento para solubilização, redução de recalcitrância ou funcionalização

[074] Materiais preparados fisicamente ou não podem ser tratados para uso em qualquer processo de produção descrito neste relatório. Os processos de tratamento podem incluir um ou mais daqueles aqui descritos, tais como irradiação, ultrassom, oxidação, pirólise ou explosão a vapor. Os métodos de tratamento podem ser usados em combinações de duas, três, quatro ou mesmo todas essas tecnologias (em qualquer ordem).

Tratamento por radiação

[075] Uma ou mais sequências de processamento por radiação podem ser usadas para processar materiais de uma ampla variedade de diferentes fontes para extrair substâncias úteis dos estoques de alimentação, e para fornecer material orgânico parcialmente degradado, que atua como insumo para etapas e/ou sequências posteriores de processamento. A irradiação pode reduzir o peso molecular e/ou cristalinidade e/ou recalcitrância de uma matéria prima. Em algumas concretizações, a energia depositada em um material que libera um elétron de seu orbital atômico é usada para irradiar os materiais. A radiação pode ser fornecida por (1) partículas carregadas pesadas, tais como partículas alfa ou prótons, (2) elétrons produzidos, por exemplo, em aceleradores de decaimento beta ou de feixe de elétrons ou (3) radiação eletromagnética, por exemplo, raios gama, raios x ou raios ultravioletas. Em uma abordagem, a radiação produzida por substâncias radioativas pode ser usada para irradiar a matéria prima. Em algumas concretizações, qualquer combinação em qualquer ordem ou simultaneamente de (1) a (3) pode ser utilizada. Em outra abordagem, radiação eletromagnética (por exemplo, produzida usando emissores

de feixes de elétrons) pode ser usada para irradiar a matéria prima.

[076] As doses aplicadas dependem do efeito desejado e da matéria prima em particular. Por exemplo, altas doses de radiação podem romper ligações químicas dentro de componentes da matéria prima. Em algumas circunstâncias em que a cisão de cadeias é desejável e/ou a funcionalização da cadeia polimérica é desejável, partículas mais pesadas do que elétrons, tais como prótons, núcleo de hélio, íons de argônio, íons de silicone, íons de neon, íons de carbono, íons de fósforo, íons de oxigênio ou íons de nitrogênio podem ser utilizados. Quando a cisão de cadeias abrindo o anel é desejada, partículas com cargas positivas podem ser utilizadas por suas propriedades de ácidos de Lewis podem ser utilizadas para aumentar a cisão de cadeias para abertura de anel. Por exemplo, quando oxidação máxima é desejada, íons de oxigênio podem ser utilizados e, quando nitratação máxima é desejada, íons de nitrogênio podem ser utilizados.

[077] Em um método, um primeiro material que é ou inclui celulose tendo uma primeira massa molar numérica média (M_{N1}) é irradiado, por exemplo, por tratamento com radiação ionizante (por exemplo, na forma de radiação gama, radiação de raios X, luz ultravioleta (UV) de 100 nm a 280 nm (UV), feixe de elétrons ou de outras partículas com carga) para fornecer um segundo material que inclui celulose tendo uma segunda massa molar numérica média (M_{N2}) mais baixa do que a primeira massa molar numérica média. O segundo material (ou o primeiro e o segundo material) pode ser combinado com um microrganismo (com ou sem tratamento enzimático) que pode utilizar o segundo e/ou o primeiro material ou seus açúcares constituintes ou lignina para produzir um combustível ou outro produto útil que é ou inclui hidrogênio, álcool (por exemplo, etanol ou butanol, tal como n, sec ou t-butanol), ácido orgânico, hidrocarboneto ou misturas de qualquer um destes.

[078] Por conter celulose tendo menor peso molecular em relação ao primeiro material e, em algumas circunstâncias, menor cristalinidade também, o segundo material é geralmente mais dispersível, expansível e/ou solúvel em uma solução contendo um microrganismo e/ou enzima. Essas propriedades tornam o segundo material mais suscetível a ataque químico, enzimático e/ou biológico, relativamente ao primeiro material, o que pode aumentar em grande medida a taxa de produção e/ou o nível de produção de um produto desejado, por exemplo, etanol. A radiação pode também esterilizar os materiais ou qualquer meio necessário para bioprocessar o material.

[079] Em algumas concretizações, a segunda massa molar numérica média (M_{N2}) é mais baixa do que a primeira massa molar numérica média (M_{N1}) em mais de aproximadamente 10 por cento, por exemplo, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 por cento, 60 por cento ou mesmo mais de aproximadamente 75 por cento.

[080] Em algumas circunstâncias, o segundo material contém celulose tendo cristalinidade (C_2) inferior à cristalinidade (C_1) da celulose do primeiro material. Por exemplo, (C_2) pode ser mais baixa do que (C_1) em mais de aproximadamente 10 por cento, por exemplo, 15, 20, 25, 30, 35, 40 ou mesmo mais de aproximadamente 50 por cento.

[081] Em algumas concretizações, o índice inicial de cristalinidade (antes da irradiação) é de aproximadamente 40 a aproximadamente 87,5 por cento, por exemplo, de aproximadamente 50 a aproximadamente 75 por cento ou de aproximadamente 60 a aproximadamente 70 por cento, e o índice de cristalinidade após a irradiação é de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 por cento, por exemplo, de aproximadamente 15 a aproximadamente 45 por cento ou de aproximadamente 20 a aproximadamente 40 por cento. Contudo, em algumas concretizações, por exemplo, após irradiação intensa, é possível obter um índice de cristalinidade mais baixo do que 5 por cento. Em

algumas concretizações, o material após a irradiação é substancialmente amorfo.

[082] Em algumas concretizações, a massa molar numérica média (antes da irradiação) é de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 3.200.000, por exemplo, de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 1.000.000 ou de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 700.000, e a massa molar numérica média após a irradiação é de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 200.000, por exemplo, de aproximadamente 60.000 a aproximadamente 150.000 ou de aproximadamente 70.000 a aproximadamente 125.000. Contudo, em algumas concretizações, por exemplo, após irradiação intensa, é possível obter uma massa molar numérica média de menos de aproximadamente 10.000 ou mesmo menos de aproximadamente 5.000.

[083] Em algumas concretizações, o segundo material pode ter um nível de oxidação (O_2) mais alto do que o nível de oxidação (O_1) do primeiro material. Nível mais alto de oxidação do material pode auxiliar sua dispersabilidade, expansibilidade e/ou solubilidade, aumentando mais ainda a suscetibilidade do material a ataque químico, enzimático ou biológico. Em algumas concretizações, para aumentar o nível da oxidação do segundo material em relação ao primeiro material, a irradiação é realizada em ambiente oxidante, por exemplo, sob um colchão de ar ou de oxigênio, produzindo um segundo material mais oxidado que o primeiro material. Por exemplo, o segundo material pode conter mais grupos hidroxila, grupos aldeído, grupos cetona, grupos éster ou grupos de ácido carboxílico, que podem aumentar sua hidrofilicidade.

Radiação ionizante

[084] Cada forma de radiação ioniza o material contendo carbono via interações específicas, conforme determinadas pela energia da radiação. Partículas pesadas com carga ionizam a material primariamen-

te por espalhamento de Coulomb; além disso, estas interações produzem elétrons energéticos que podem ionizar mais ainda a matéria. Partículas alfa são idênticas ao núcleo de um átomo de hélio e são produzidas pelo decaimento alfa de vários núcleos radioativos, tais como isótopos de bismuto, polônio, astatínio, radônio, frâncio, rádio, vários actínídeos, tais como actínio, tório, urânio, netúnio, cúrio, califórnio, amerício e plutônio.

[085] Quando utilizadas, as partículas podem ser neutras (sem carga) carregadas positivamente ou negativamente. Quando carregadas, as partículas carregadas podem carrear uma única carga positiva ou negativa, ou múltiplas cargas, por exemplo, uma, duas, três ou mesmo quatro ou mais cargas. Em circunstâncias em que a cisão de cadeias é desejada, partículas carregadas positivamente podem ser desejáveis, em parte devido à sua natureza ácida. Quando utilizadas, a massa das partículas pode ser a massa de um elétron em repouso, ou maior, por exemplo, 500, 1000, 1500, 2000, 10.000 ou mesmo 100.000 vezes a massa de um elétron em repouso. Por exemplo, a massa das partículas pode ser de aproximadamente 1 unidade atômica a aproximadamente 150 unidades atômicas, por exemplo, aproximadamente 1 unidade atômica a aproximadamente 50 unidades atômicas ou de aproximadamente 1 a aproximadamente 25, por exemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12 ou 15 amu. Aceleradores usados para acelerar as partículas podem ser DC eletrostático, DC eletrodinâmico, RF linear, onda de indução magnética linear ou contínua. Por exemplo, aceleradores tipo ciclotron são disponibilizados pela IBA, Bélgica, tal como o sistema Rhodatron[®], enquanto aceleradores tipo DC são disponibilizados pela RDI, atual IBA Industrial, tal como o Dynamitron[®]. Íons e aceleradores de íons são discutidos em *Introductory Nuclear Physics*, Kenneth S. Krane, John Wiley & Sons, Inc. (1988), Krsto Prelec, *FIZIKA B* 6 (1997) 4, 177–206, Chu, William T., "Overview of Light-Ion

Beam Therapy" Columbus-Ohio, ICRU-IAEA Meeting, 18-20 March 2006, Iwata, Y. et al., "Alternating-Phase-Focused IH-DTL for Heavy-Ion Medical Accelerators" Proceedings of EPAC 2006, Edinburgo, Escócia, e Leaner, C.M. et al., "Status of the Superconducting ECR Ion Source Venus" Proceedings of EPAC 2000, Viena, Áustria.

[086] A radiação gama tem a vantagem de penetrar significativamente em profundidade em uma variedade de materiais. Fontes de raios gama incluem núcleos radioativos, tais como isótopos de cobalto, cálcio, tecnécio, crômio, gálio, índio, iodo, ferro, kriptônio, samário, selênio, sódio, tálio e xenônio.

[087] Fontes de raios x incluem colisão de feixes de elétrons com alvos metálicos, tal como tungstênio ou molibdênio ou ligas, ou fontes compactas de luz, como aquelas produzidas comercialmente pela Lyncean.

[088] Fontes para radiação ultravioleta incluem lâmpadas de deutério ou cádmio.

[089] Fontes para radiação infravermelha incluem lâmpadas com janela de cerâmica de safira, zinco ou seleneto.

[090] Fontes para micro-ondas incluem radares, fontes de RF tipo Slevin ou fontes de feixes atômicos que empregam os gases hidrogênio, oxigênio ou nitrogênio.

[091] Em algumas concretizações, é usado feixe de elétrons como a fonte de radiação. Um feixe de elétrons tem a vantagem de altas taxas de dose (por exemplo, 1, 5 ou mesmo 10 Mrad por segundo), alto rendimento, menos contenção e menos equipamento para confinamento. Elétrons podem também ser mais eficientes em causar cisão de cadeias. Adicionalmente, elétrons com energias de 4-10 MeV podem penetrar em profundidade de 5 a 30 mm ou mais, tais como 40 mm.

[092] Feixes de elétrons podem ser gerados, por exemplo, por

geradores eletrostáticos, geradores em cascata, geradores transformadores, aceleradores de baixa energia com sistema de varredura, aceleradores de baixa energia com catodo linear, aceleradores lineares e aceleradores pulsados. Elétrons como fonte de radiação ionizante podem ser úteis, por exemplo, para pilhas relativamente finas de materiais, por exemplo, com menos de 12,7 mm (0,5 polegada), por exemplo, menos de 10,2 mm (0,4 polegada), 7,6 mm (0,3 polegada), 5,1 mm (0,2 polegada) ou menos de 2,5 mm (0,1 polegada). Em algumas concretizações, a energia de cada elétrons do feixe de elétrons é de aproximadamente 0,3 MeV a aproximadamente 2,0 MeV (milhões de elétrons-volt), por exemplo, de aproximadamente 0,5 MeV a aproximadamente 1,5 MeV ou de aproximadamente 0,7 MeV a aproximadamente 1,25 MeV.

[093] Os equipamentos para irradiação com feixes de elétrons podem ser supridos comercialmente pela Ion Beam Applications, Louvain-la-Neuve, Bélgica ou a Titan Corporation, San Diego, CA. Energias típicas de elétrons podem ser de 1 MeV, 2 MeV, 4,5 MeV, 7,5 MeV ou 10 MeV. A energia típica do equipamento para irradiação com feixes de elétrons pode ser de 1 kW, 5 kW, 10 kW, 20 kW, 50 kW, 100 kW, 250 kW ou 500 kW. O nível de despolimerização da matéria prima depende da energia do elétron utilizada e da dose aplicada, enquanto o tempo de exposição depende da energia e da dose. Doses típicas podem ter os valores de 1 kGy, 5 kGy, 10 kGy, 20 kGy, 50 kGy, 100 kGy ou 200 kGy.

Feixes de partículas iônicas

[094] Partículas mais pesadas do que elétrons podem ser utilizadas para irradiar materiais, tais como carboidratos ou materiais que incluem carboidratos, por exemplo, materiais celulósicos, materiais lignocelulósicos, materiais de amido ou misturas de qualquer um destes e outros descritos neste relatório. Por exemplo, prótons, núcleos de

hélio, íons de argônio, íons de silicone, íons de neon, íons de carbono, íons de fósforo, íons de oxigênio ou íons de nitrogênio podem ser utilizados. Em algumas concretizações, partículas mais pesadas do que elétrons podem induzir valores mais altos de cisão de cadeias (em relação a partículas mais leves). Em algumas circunstâncias, partículas com carga positiva podem induzir valores maiores altos de cisão de cadeia do que partículas com carga negativa devido à sua acidez.

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

[096] Em certas concretizações, os feixes de íons para irradiar materiais contendo carbono, por exemplo, materiais de biomassa, podem incluir mais de um tipo de íon. Por exemplo, os feixes de íons podem incluir misturas de dois ou mais (por exemplo, três, quatro ou mais) diferentes tipos de íons. Misturas exemplares podem incluir íons de carbono e prótons, íons de carbono e íons de oxigênio, íons de nitrogênio e prótons e íons de ferro e prótons. Mais geralmente, misturas de qualquer um dos íons discutidos acima (ou quaisquer outros íons) podem ser usadas para formar feixes de íons irradiantes. Em especial, misturas de íons relativamente leves e relativamente pesados podem ser usadas em um único feixe de íons.

[097] Em algumas concretizações, os feixes de íons para irradiar materiais incluem íons carregados positivamente. Os íons carregados positivamente podem incluir, por exemplo, íons de hidrogênio carregados positivamente (por exemplo, prótons), íons de gás nobre (por

exemplo, hélio, néon, argônio), íons de carbono, íons de nitrogênio, íons de oxigênio, átomos de silicone, íons de fósforo e íons de metal, tais como íons de sódio, íons de cálcio e/ou íons de ferro. Sem desejar estar preso a qualquer teoria, acredita-se que tais íons carregados positivamente se comportem quimicamente como grupos do tipo ácido de Lewis quando expostos a materiais, iniciando e sustentando reações de cisão de cadeia com abertura de anel em ambiente oxidante.

[098] Em certas concretizações, os feixes de íons para irradiar materiais incluem íons carregados negativamente. Os íons carregados negativamente podem incluir, por exemplo, íons de hidrogênio carregados negativamente (por exemplo, íons hidreto) e íons carregados negativamente de vários núcleos relativamente eletronegativos (por exemplo, íons de oxigênio, íons de nitrogênio, íons de carbono, íons de silicone e íons de fósforo). Sem desejar estar preso a qualquer teoria, acredita-se que tais íons carregados negativamente se quando expostos a materiais, causando reações de cisão de cadeia com abertura de anel em ambiente redutor.

[099] Em algumas concretizações, os feixes para irradiar materiais podem incluir átomos neutros. Por exemplo, qualquer um ou mais de átomos de hidrogênio, átomos de hélio, átomos de carbono, átomos de nitrogênio, átomos de oxigênio, átomos de néon, átomos de silicone, átomos de fósforo, átomos de argônio e átomos de ferro podem ser incluídos em feixes que são usados irradiação de materiais de biomassa. Em geral, misturas de quaisquer dois ou mais dos tipos acima de átomos (por exemplo, três ou mais, quatro ou mais ou mesmo mais) podem estar presentes nos feixes.

[0100] Em certas concretizações, os feixes de íons usados para irradiar materiais incluem íons com carga única, tais como um ou mais de H^+ , H^- , He^+ , Ne^+ , Ar^+ , C^+ , C^- , O^+ , O^- , N^+ , N^- , Si^+ , Si^- , P^+ , P^- , Na^+ , Ca^+ e Fe^+ . Em algumas concretizações, os feixes de íons podem incluir

íons com múltiplas cargas como um ou mais de C^{2+} , C^{3+} , C^{4+} , N^{3+} , N^{5+} , N^{3-} , O^{2+} , O^{2-} , O_2^{2-} , Si^{2+} , Si^{4+} , Si^{2-} e Si^{4-} . Em geral, os feixes de íons podem incluir também íons polinucleares mais complexos que carregam múltiplas cargas positivas ou negativas. Em certas concretizações, em virtude da natureza do íon polinuclear, as cargas positivas ou negativas podem estar eficientemente distribuídas sobre substancialmente toda a estrutura dos íons. Em algumas concretizações, as cargas positivas ou negativas podem estar situadas, de certa forma, sobre partes da estrutura dos íons.

Radiação eletromagnética

[0101] Em concretizações nas quais a irradiação é realizada com radiação eletromagnética, a energia por fóton (em elétrons-volt) da radiação eletromagnética pode ser, por exemplo, maior do que 10^2 eV, por exemplo, maior do que 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 ou mesmo maior do que 10^7 eV. Em algumas concretizações, a energia por fóton da radiação eletromagnética é entre 10^4 e 10^7 , por exemplo, entre 10^5 e 10^6 eV. A frequência da radiação eletromagnética pode ser, por exemplo, maior do que 10^{16} Hz, maior do que 10^{17} Hz, 10^{18} , 10^{19} , 10^{20} ou mesmo maior do que 10^{21} Hz. Em algumas concretizações, a frequência da radiação eletromagnética é entre 10^{18} e 10^{22} Hz, por exemplo, entre 10^{19} e 10^{21} Hz.

Doses

[0102] Em algumas concretizações, a irradiação (com qualquer fonte de radiação ou combinação de fontes) é realizada até que o material receba uma dose de pelo menos 0,25 Mrad, por exemplo, pelo menos 1,0 Mrad, pelo menos 2,5 Mrad, pelo menos 5,0 Mrad ou pelo menos 10,0 Mrad. Em algumas concretizações, a irradiação é realizada até que o material seja exposto a uma dose entre 1,0 Mrad e 6,0 Mrad, por exemplo, entre 1,5 Mrad e 4,0 Mrad.

[0103] Em algumas concretizações, a irradiação é realizada em

uma taxa de exposição entre 5,0 e 1500,0 quilorad/hora, por exemplo, entre 10,0 e 750,0 quilorad/hora ou entre 50,0 e 350,0 quilorad/horas.

[0104] Em algumas concretizações, duas ou mais fontes de radiação são usadas, tais como duas ou mais fontes de radiação ionizante. Por exemplo, amostras podem ser tratadas, em qualquer ordem, com um feixe de elétrons, seguido por radiação gama e luz UV com comprimentos de onda de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 280 nm. Em algumas concretizações, amostras podem ser tratadas com três fontes de radiação ionizante, tais como feixe de elétrons, radiação gama e luz UV energética.

Ultrassom

[0105] Uma ou mais sequências de processamento por ultrassom podem ser usadas para processar materiais de uma ampla variedade de diferentes fontes para extrair substâncias úteis dos materiais e para fornecer material orgânico parcialmente degradado (quando materiais orgânicos são empregados) que atuam como insumo para etapas e/ou sequências posteriores de processamento. Ultrassom pode reduzir o peso molecular e/ou cristalinidade dos materiais, tal como um ou mais dos materiais descritos neste relatório, por exemplo, uma ou mais fontes de carboidratos, como materiais celulósicos ou lignocelulósicos ou de amido.

[0106] Em um método, um primeiro material que inclui celulose tendo uma primeira massa molar numérica média (M_{N1}) é disperso em um meio, como água, e sonicado e/ou de outra forma cavitado, para fornecer um segundo material que inclui celulose tendo uma segunda massa molar numérica média (M_{N2}) mais baixa do que a primeira massa molar numérica média. O segundo material (ou o primeiro e o segundo material em certas concretizações) pode ser combinado com um microrganismo (com ou sem tratamento enzimático) que pode utilizar o segundo e/ou o primeiro material para produzir um combustível

que é ou inclui hidrogênio, álcool, ácido orgânico, hidrocarboneto ou misturas de qualquer um destes.

[0107] Por conter celulose tendo menor peso molecular em relação ao primeiro material, e em algumas circunstâncias, menor cristalinidade também, o segundo material é geralmente mais dispersível, expansível e/ou solúvel em uma solução contendo o microrganismo, por exemplo, em concentração acima de 10^6 microrganismos/mL. Essas propriedades fazem com que o segundo material seja mais suscetível a ataque químico, enzimático e/ou microbiano relativamente ao primeiro material, o que pode melhorar em grande medida a taxa de produção e/ou o nível de produção de um produto desejado, por exemplo, etanol. O ultrassom pode também esterilizar os materiais, porém não deve ser usado enquanto os microrganismos estão supostamente vivos.

[0108] Em algumas concretizações, a segunda massa molar numérica média (M_{N2}) é mais baixa do que a primeira massa molar numérica média (M_{N1}) em mais de aproximadamente 10 por cento, por exemplo, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 por cento, 60 por cento ou mesmo em mais de aproximadamente 75 por cento.

[0109] Em algumas circunstâncias, o segundo material contém celulose tendo cristalinidade (C_2) mais baixa do que a cristalinidade (C_1) da celulose do primeiro material. Por exemplo, (C_2) pode ser mais baixa do que (C_1) em mais de aproximadamente 10 por cento, por exemplo, 15, 20, 25, 30, 35, 40 ou mesmo em mais de aproximadamente 50 por cento.

[0110] Em algumas concretizações, o índice de cristalinidade inicial (antes do ultrassom) é de aproximadamente 40 a aproximadamente 87,5 por cento, por exemplo, de aproximadamente 50 a aproximadamente 75 por cento ou de aproximadamente 60 a aproximadamente 70 por cento, e o índice de cristalinidade após o ultrassom é de aproxi-

madamente 10 a aproximadamente 50 por cento, por exemplo, de aproximadamente 15 a aproximadamente 45 por cento ou de aproximadamente 20 a aproximadamente 40 por cento. Contudo, em certas concretizações, por exemplo, após ultrassom intenso, é possível obter um índice de cristalinidade mais baixo do que 5 por cento. Em algumas concretizações, o material após o ultrassom é substancialmente amorfo.

[0111] Em algumas concretizações, a massa molar numérica média inicial (antes do ultrassom) é de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 3.200.000, por exemplo, de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 1.000.000 ou de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 700.000, e a massa molar numérica média após o ultrassom é de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 200.000, por exemplo, de aproximadamente 60.000 a aproximadamente 150.000 ou de aproximadamente 70.000 a aproximadamente 125.000. Contudo, em algumas concretizações, por exemplo, após ultrassom intenso, é possível obter uma massa molar numérica média de menos de aproximadamente 10.000 ou mesmo menos de aproximadamente 5.000.

[0112] Em algumas concretizações, o segundo material tem um nível de oxidação (O_2) mais alto do que o nível de oxidação (O_1) do primeiro material. Nível mais alto de oxidação do material pode auxiliar sua dispersabilidade, expansibilidade e/ou solubilidade, aumentando mais ainda a suscetibilidade do material a ataque químico, enzimático ou microbiano. Em algumas concretizações, para aumentar o nível de oxidação do segundo material em relação ao primeiro material, o ultrassom é realizado em meio oxidante, produzindo um segundo material mais oxidado do que o primeiro material. Por exemplo, o segundo material pode conter mais grupos hidroxila, grupos aldeído, grupos cetona, grupos éster ou grupos de ácido carboxílico, o que pode aumen-

tar sua hidrofilicidade.

[0113] Em algumas concretizações, o meio do ultrassom é aquoso. Se desejado, o meio pode incluir oxidante, tal como peróxido (por exemplo, peróxido de hidrogênio), agente dispersante e/ou tampão. Exemplos de agentes dispersantes incluem agentes dispersantes iônicos, por exemplo, lauril sulfato de sódio, e agentes dispersantes não iônicos, por exemplo, poli(etilenoglicol).

[0114] Em outras concretizações, o meio do ultrassom não é aquoso. Por exemplo, o ultrassom pode ser realizado em hidrocarboneto, por exemplo, tolueno ou heptano, éter, por exemplo, dietil éter ou tetrahidrofurano, ou mesmo em gás liquefeito tal como argônio, xenônio ou nitrogênio.

[0115] Sem desejar estar preso a qualquer teoria, acredita-se que ultrassom rompa ligações no material contendo carbono, ao criar bolhas no meio contendo a celulose, as quais aumentam de volume e, em seguida, colapsam violentamente. Durante o colapso da bolha, que pode ocorrer em menos de um nanossegundo, as forças de implosão elevam a temperatura local dentro da bolha para aproximadamente 5100 K (mesmo mais alta em algumas circunstâncias; consultar, por exemplo, Suslick et al., Nature 434, 52-55) e gera pressões desde poucas mil atmosferas até mais de 1000 atmosferas ou mais. Acredita-se que sejam estas altas temperaturas e pressões que rompam as ligações.

[0116] Adicionalmente, sem desejar estar preso a qualquer teoria específica, acredita-se que a cristalinidade reduza, pelo menos em parte, das taxas extremamente altas de resfriamento durante o colapso das bolhas, que podem ser maiores do que em torno de 10^{11} K/segundos. As altas taxas de resfriamento geralmente não permitem que a celulose se organize e cristalize, resultando em materiais cuja cristalinidade foi reduzida. Sistemas ultrassônicos e sonoquímica são

discutidos em, por exemplo, Olli et al., Patente U.S. Nº 5 766 764; Roberts, Patente U.S. Nº 5 828 156; Mason, Chemistry with Ultrasound, Elsevier, Oxford, (1990); Suslick (editor), Ultrasound: its Chemical, Physical and Biological Effects, VCH, Weinheim, (1988); Price, "Current Trends in Sonochemistry" Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1992); Suslick et al., Ann. Rev. Mater. Sci. 29, 295, (1999); Suslick et al., Nature 353, 414 (1991); Hiller et al., Phys. Rev. Lett. 69, 1182 (1992); Barber et al., Nature, 352, 414 (1991); Suslick et al., J. Am. Chem. Soc., 108, 5641 (1986); Tang et al., Chem. Comm., 2119 (2000); Wang et al., Advanced Mater., 12, 1137 (2000); Landau et al., J. of Catalysis, 201, 22 (2001); Perkash et al., Chem. Comm., 988 (2001); Nikitenko et al., Angew. Chem. Inter. Ed. (December 2001); Shafi et al., J. Phys. Chem B 103, 3358 (1999); Avivi et al., J. Amer. Chem. Soc. 121, 4196 (1999); e Avivi et al., J. Amer. Chem. Soc. 122, 4331 (2000).

Pirólise

[0117] Uma ou mais sequências de processamento por pirólise podem ser usadas para processar materiais contendo carbono de uma ampla variedade de diferentes fontes para extrair substâncias úteis dos materiais e para fornecer materiais parcialmente degradados que atuam como insumo para etapas e/ou sequências posteriores de processamento.

[0118] Em um exemplo, um primeiro material que inclui celulose tendo uma primeira massa molar numérica média (M_{N1}) é pirolisado, por exemplo, aquecendo o primeiro material em forno de tubo (na presença ou ausência de oxigênio), para fornecer um segundo material que inclui celulose tendo uma segunda massa molar numérica média (M_{N2}) mais baixa do que a primeira massa molar numérica média. O segundo material (o primeiro e o segundo material em certas concretizações) é combinado com um microrganismo (com ou sem hidrólise

ácida ou enzimática) que pode utilizar o segundo e/ou o primeiro material para produzir um combustível que é ou inclui hidrogênio, álcool (por exemplo, etanol ou butanol, tal como n, sec ou t-butanol), ácido orgânico, hidrocarboneto ou misturas de qualquer um destes.

[0119] Por conter celulose tendo menor peso molecular em relação ao primeiro material, e em algumas circunstâncias, menor cristalinidade também, o segundo material é geralmente mais dispersível, expansível e/ou solúvel em uma solução contendo o microrganismo, por exemplo, em concentração acima de 10^6 microrganismos/mL. Essas propriedades fazem com que o segundo material seja mais suscetível a ataque químico, enzimático e/ou microbiano em relação ao primeiro material, o que melhora em grande medida a taxa de produção e/ou o nível de produção de um produto desejado, por exemplo, etanol. A pirólise pode também esterilizar o primeiro e o segundo material.

[0120] Em algumas concretizações, a segunda massa molar numérica média (M_{N2}) é mais baixa do que a primeira massa molar numérica média (M_{N1}) em mais de aproximadamente 10 por cento, por exemplo, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 por cento, 60 por cento ou mesmo em mais de aproximadamente 75 por cento.

[0121] Em algumas circunstâncias, o segundo material contém celulose tendo cristalinidade (C_2) inferior à cristalinidade (C_1) da celulose do primeiro material. Por exemplo, (C_2) pode ser mais baixa do que (C_1) em mais de aproximadamente 10 por cento, por exemplo, 15, 20, 25, 30, 35, 40 ou mesmo em mais de aproximadamente 50 por cento.

[0122] Em algumas concretizações, a cristalinidade inicial (antes da pirólise) é de aproximadamente 40 a aproximadamente 87,5 por cento, por exemplo, de aproximadamente 50 a aproximadamente 75 por cento ou de aproximadamente 60 a aproximadamente 70 por cento, e o índice de cristalinidade após a pirólise é de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 por cento, por exemplo, de aproximadamen-

te 15 a aproximadamente 45 por cento ou de aproximadamente 20 a aproximadamente 40 por cento. Contudo, em certas concretizações, por exemplo, após pirólise intensa, é possível obter um índice de cristalinidade abaixo de 5 por cento. Em algumas concretizações, o material após a pirólise é substancialmente amorfo.

[0123] Em algumas concretizações, a massa molar numérica média inicial (antes da pirólise) é de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 3.200.000, por exemplo, de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 1.000.000 ou de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 700.000, e massa molar numérica média após a pirólise é de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 200.000, por exemplo, de aproximadamente 60.000 a aproximadamente 150.000 ou de aproximadamente 70.000 a aproximadamente 125.000. Contudo, em algumas concretizações, por exemplo, após pirólise intensa, é possível obter uma massa molar numérica média de menos de aproximadamente 10.000 ou mesmo menos de aproximadamente 5.000.

[0124] Em algumas concretizações, o segundo material pode ter um nível de oxidação (O_2) mais alto do que o nível de oxidação (O_1) do primeiro material. Nível mais alto de oxidação do material pode auxiliar sua dispersabilidade, expansibilidade e/ou solubilidade, aumentando mais ainda a suscetibilidade dos materiais a ataque químico, enzimático ou microbiano. Em algumas concretizações, para aumentar o nível da oxidação do segundo material em relação ao primeiro material, a pirólise é realizada em meio oxidante, produzindo um segundo material mais oxidado do que o primeiro material. Por exemplo, o segundo material pode conter mais grupos hidroxila, grupos aldeído, grupos cetona, grupos éster ou grupos de ácido carboxílico, o que pode aumentar sua hidrofilicidade.

[0125] Em algumas concretizações, a pirólise dos materiais é contínua. Em outras concretizações, o material é pirolisado por um tempo

predeterminado e, em seguida, permitido que resfrie por um segundo tempo predeterminado antes de ser submetido novamente à pirólise.

Oxidação

[0126] Uma ou mais sequências de processamento por oxidação podem ser usadas para processar materiais contendo carbono de uma ampla variedade de diferentes fontes para extrair substâncias úteis dos materiais e para fornecer um material parcialmente degradado e/ou alterado que atua como insumo para etapas ou sequências posteriores de processamento.

[0127] Em um método, um primeiro material que inclui celulose tendo uma primeira massa molar numérica média (M_{N1}) e tendo um primeiro teor de oxigênio (O_1) é oxidado, por exemplo, aquecendo o primeiro material em uma corrente de ar ou ar enriquecido com oxigênio, para fornecer um segundo material que inclui celulose tendo uma segunda massa molar numérica média (M_{N2}) e tendo um segundo teor de oxigênio (O_2) mais alto do que o primeiro teor de oxigênio (O_1).

[0128] Estes materiais podem ser também combinados com um sólido e/ou um líquido. O líquido e/ou o sólido podem incluir um microrganismo, por exemplo, bactéria e/ou enzima. Por exemplo, bactéria e/ou enzima podem atuar sobre o material celulósico ou lignocelulósico para produzir um combustível, tal como etanol, ou um coproduto, como uma proteína. Combustíveis e coprodutos estão descritos em "Fibrous materials and composites," USSN 11/453 951, depositado em 15 de junho de 2006. O conteúdo de cada um dos pedidos de patentes precedentes é aqui incorporado, em sua totalidade, por referência neste pedido de patente.

[0129] Em algumas concretizações, a segunda massa molar numérica média não é mais baixa em mais de 97 por cento da primeira massa molar numérica média, por exemplo, não é mais baixa em mais de 95 por cento, 90; 85; 80; 75; 70; 65; 60; 55; 50; 45; 40; 30; 20; 12,5;

10,0; 7,5; 5,0; 4,0; 3,0; 2,5; 2,0 ou não é mais baixa em mais de 1,0 por cento da primeira massa molar numérica média. O valor de redução do peso molecular dependerá da aplicação. Por exemplo, em algumas concretizações preferidas nas quais são providos compósitos, a segunda massa molar numérica média é substancialmente a mesma que a primeira massa molar numérica média. Em outras aplicações, tal como produção de etanol ou de outro combustível ou coproduto, um valor maior de redução do peso molecular é geralmente preferido.

[0130] Em algumas concretizações nas quais os materiais são usados para produzir um combustível ou coproduto, a massa molar numérica média inicial (antes da oxidação) é de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 3.200.000, por exemplo, de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 1.000.000 ou de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 700.000, e a massa molar numérica média após a oxidação é de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 200.000, por exemplo, de aproximadamente 60.000 a aproximadamente 150.000 ou de aproximadamente 70.000 a aproximadamente 125.000. Contudo, em algumas concretizações, por exemplo, após oxidação intensa, é possível obter uma massa molar numérica média de menos de aproximadamente 10.000 ou mesmo menos de aproximadamente 5.000.

[0131] Em algumas concretizações, o segundo teor de oxigênio é pelo menos aproximadamente cinco por cento mais alto do que o primeiro teor de oxigênio, por exemplo, mais alto do que 7,5 por cento, mais alto do que 10,0 por cento, mais alto do que 12,5 por cento, mais alto do que 15,0 por cento ou mais alto do que 17,5 por cento. Em algumas concretizações preferidas, o segundo teor de oxigênio é pelo menos aproximadamente 20,0 por cento mais alto do que o primeiro teor de oxigênio do primeiro material. O teor de oxigênio é medido por análise de elementos, pirolisando uma amostra em um for-

no operando a 1300°C ou mais alto. Um analisador ad equado de elementos é o analisador LECO CHNS-932 com forno de pirólise a alta temperatura VTF-900.

[0132] Sem desejar estar preso a qualquer teoria específica, acredita-se que a oxidação aumente o número de grupos de ligação de hidrogênio no material, por exemplo, material lignocelulósico ou celulósico. Exemplos destes grupos de ligação de hidrogênio incluem grupos hidroxila, grupos aldeído, grupos cetona, grupos de ácido carboxílico ou grupos anidrido. Tais grupos podem aumentar a dispersabilidade do material e/ou sua solubilidade (por exemplo, em um líquido).

[0133] Em geral, a oxidação ocorre em ambiente oxidante. Por exemplo, a oxidação pode ser efetuada ou auxiliada por pirólise em meio oxidante, tal com em ar ou argônio enriquecido em ar. Para auxiliar a oxidação, vários agentes químicos, tais como oxidantes, ácidos ou bases, podem ser adicionados ao material antes ou durante a oxidação. Por exemplo, peróxido (por exemplo, peróxido de benzoíla) pode ser adicionado antes da oxidação.

[0134] Alguns métodos de oxidação para reduzir recalcitrância em material contendo carbono, tal como carvão ou materiais celulósicos ou lignocelulósicos, empregam a química de Fenton ou tipo Fenten. A química tipo Fenten é discutida em Pestovsky et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005, 44, 6871-6874, cujo conteúdo é aqui incorporado por referência neste pedido de patente. Em geral, para utilizar estes métodos, um primeiro material, tal como material celulósico ou lignocelulósico, tendo um primeiro nível de recalcitrância é fornecido e combinado com um ou mais compostos que incluem um ou mais grupos não radiativos naturais de 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11 elemento para formar uma mistura. Opcionalmente, um ou mais oxidantes capazes de aumentar o estado de oxidação de pelo menos alguns dos elementos são também combinados com a mistura. A mistura é permitida entrar em contato

com o material e este contato é mantido por um período de tempo e em condições suficientes para produzir um segundo material, tal como um material celulósico ou lignocelulósico, tendo um segundo nível de recalcitrância mais baixo do que o primeiro nível de recalcitrância.

[0135] Em algumas concretizações, o único ou mais elementos estão em estado de oxidação de 1+, 2+, 3+, 4+ ou 5+. Em circunstâncias específicas, o único ou mais elementos incluem Mn, Fe, Co, Ni, Cu ou Zn, de preferência Fe ou Co. Por exemplo, o Fe ou Co pode estar na forma de sulfato, por exemplo, sulfato de ferro (II) ou sulfato de ferro (III). Em circunstâncias específicas, o único ou mais elementos estão em estado de oxidação de 2+, 3+ ou 4+. Por exemplo, ferro pode estar na forma de ferro (II), ferro (III) ou ferro (IV).

[0136] Exemplos de compostos de ferro (II) incluem sulfato ferroso hepta-hidratado, acetilacetato de ferro (II), L-ascorbato de (+)-ferro (II), brometo de ferro (II), cloreto de ferro (II), cloreto de ferro (II) hidratado, cloreto de ferro (II) tetra-hidratado, etilenodiamônio sulfato de ferro (II) tetra-hidratado, fluoreto de ferro (II), gluconato de ferro (II) hidratado, D-gluconato de ferro (II) desidratado, iodeto de ferro (II), lactato de ferro (II) hidratado, molibdato de ferro (II), oxalato de ferro (II) desidratado, óxido de ferro (II), óxido de ferro (II,III), perclorato de ferro (II) hidratado, ftalocianina de ferro (II), complexo ftalocianina de ferro (II) e bis(piridina), sulfato de ferro (II) hepta-hidratado, sulfato de ferro (II) hidratado, sulfeto de ferro (II), tetrafluorborato de ferro (II) hexa-hidratado, titanato de ferro (II), sulfato de amônio e ferro (II) hexa-hidratado, sulfato de amônio e ferro (II), dímero de ciclopentadienil ferro (II) dicarbonila, sal sódico de ácido etilenodiamino tetracético de ferro (III) hidratado e citrato férrico.

[0137] Exemplos de compostos de ferro (III) incluem acetilacetato de ferro (III), brometo de ferro (III), cloreto de ferro (III), cloreto de ferro (III) hexa-hidratado, solução de cloreto de ferro (III), cloreto de

ferro (III) em sílica gel, citrato de ferro (III), tribásico mono-hidratado, ferrocianeto de ferro (III), fluoreto de ferro (III), fluoreto de ferro (III) tri-hidratado, nitrato de ferro (III) nona-hidratado, nitrato de ferro (III) em sílica gel, oxalato de ferro (III) hexa-hidratado, óxido de ferro (III), perclorato de ferro (III) hidratado, fosfato de ferro (III), fosfato de ferro (III) desidratado, fosfato de ferro (III), fosfato de ferro (III) tetra-hidratado, cloreto de ftalocianina de ferro (III), ftalocianina de ferro (III)-ácido 4,4',4'',4''' tetrassulfônico com sal monossódico hidratado de oxigênio, pirofosfato de ferro (III), sulfato de ferro (III) hidratado, p-toluenossulfonato de ferro (III) hexa-hidratado, tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de ferro (III) e citrato de amônio e ferro (III).

[0138] Exemplos de compostos de cobalto (II) incluem acetato de cobalto (II), acetato de cobalto (II) tetra-hidratado, acetilacetato de cobalto (II) hidratado, benzoilacetato de cobalto (II), brometo de cobalto (II), brometo de cobalto (II) hidratado e carbonato de cobalto (II) hidratado.

[0139] Exemplos de compostos de cobalto (III) incluem acetilacetato de cobalto (III), fluoreto de cobalto (III), óxido de cobalto (III), tricloreto de sepulcrato de cobalto (III), cloreto de hexamina cobalto (III), hexafluorofosfato de bis(ciclopentadienil)cobalto (III) e hexafluorofosfato de bis(etilciclopentadienil)cobalto (III).

[0140] Exemplos de oxidantes incluem peróxidos, como peróxido de hidrogênio e peróxido de benzoíla, persulfatos, como persulfato de amônio, formas ativadas de oxigênio, como ozônio, permanganatos de potássio, percloratos, como perclorato de sódio, e hipocloritos como hipoclorito de sódio (alvejante doméstico).

[0141] Em algumas situações, o pH é mantido em ou abaixo de aproximadamente 5,5 durante contato, tal como entre 1 e 5, entre 2 e 5, entre 2,5 e 5 ou entre aproximadamente 3 e 5. As condições podem incluir também um período de contato entre 2 e 12 horas, por exemplo,

entre 4 e 10 horas ou entre 5 e 8 horas. Em algumas circunstâncias, as condições incluem não exceder 300°C, por exemplo, não exceder 250, 200, 150, 100 ou 50°C. Em circunstâncias especiais desejáveis, a temperatura permanece substancialmente a ambiente, por exemplo, a ou aproximadamente 20 - 25°C.

[0142] Em concretizações mais desejáveis, o único ou mais oxidantes são aplicados a um primeiro material celulósico ou lignocelulósico e o único ou mais compostos como gás, tal como gerando ozônio in-situ pela irradiação do primeiro material celulósico ou lignocelulósico e do único ou mais compostos através de ar com feixe de partículas, tais como elétrons.

[0143] Em concretizações especialmente desejáveis, um primeiro material celulósico ou lignocelulósico é primeiramente disperso em água ou em um meio aquoso que inclua o único ou mais compostos ali dispersos e/ou dissolvidos, água é retirada após um tempo de embebibimento (por exemplo, água não fixada e livre é retirada por filtração) e, depois, o único ou mais oxidantes são aplicados à combinação em gás, tal como gerando ozônio in-situ pela irradiação do primeiro material celulósico ou lignocelulósico e do único ou mais compostos através de ar com feixe de partículas, tais como elétrons (por exemplo, cada um sendo acelerado por diferença de potencial entre 3 MeV e 10 MeV). O embebibimento pode abrir partes internas à oxidação.

[0144] Em algumas concretizações, a mistura inclui um ou mais compostos e um ou mais oxidantes, e uma razão molar do único ou mais compostos para o único ou mais oxidantes é de aproximadamente 1:1000 a aproximadamente 1:25, tal como de aproximadamente 1:500 a aproximadamente 1:25 ou de aproximadamente 1:100 a aproximadamente 1:25.

[0145] Em algumas concretizações desejáveis, a mistura inclui ainda uma ou mais hidroquinonas, como 2,5-dimetoxihidroquinona

(DMHQ) e/ou uma ou mais benzoquinonas, como 2,5-dimetoxi-1,4-benzoquinona (DMBQ), que podem ajudar nas reações de transferência de elétrons.

[0146] Em algumas concretizações desejáveis, o único ou mais oxidantes são gerados eletroquimicamente in-situ. Por exemplo, é possível produzir peróxido de hidrogênio e/ou ozônio eletroquimicamente no interior de um vaso de contato ou de reação.

[0147] Outros processos para solubilizar, reduzir recalcitrância ou funcionalizar

[0148] Qualquer um dos processos deste parágrafo podem ser usados isoladamente sem qualquer um dos processos descritos neste relatório (em qualquer ordem): explosão a vapor, tratamento com ácido (incluindo tratamento com ácido concentrado ou diluído com ácidos minerais, como ácido sulfúrico, ácido clorídrico, e ácidos orgânicos, com ácido trifluoracético), tratamento com base (por exemplo, tratamento com cal ou hidróxido de sódio), tratamento com UV, tratamento de extrusão por parafuso (consultar, por exemplo, o Pedido de Patente U.S. Nº de série 61/073 530, depositado em 18 de novembro de 2008, tratamento com solvente (por exemplo, tratamento com líquidos iônicos) e moagem criogênica (consultar, por exemplo, o Pedido de Patente U.S. Nº de série 61/081 709).

Conversão termoquímica

[0149] Um processo de conversão termoquímica envolve alterar estruturas moleculares do material contendo carbono a temperaturas elevadas. Exemplos específicos incluem gaseificação, pirólise, reformação, oxidação parcial e misturas destes (em qualquer ordem).

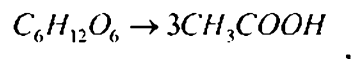
[0150] A gaseificação converte materiais contendo carbono em gás de síntese, o qual pode incluir metanol, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio. Muitos microrganismos, como acetógenos ou homoacetógenos, são capazes de utilizar um gás de síntese

resultante da conversão termoquímica de carvão ou biomassa, para gerar um produto que inclui álcool, ácido carboxílico, sal de ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico ou uma mistura de qualquer um destes. Materiais carbonáceos, como carvão e biomassa (por exemplo, materiais celulósicos ou lignocelulósicos), podem gaseificados por uma variedade de técnicas. Por exemplo, a gaseificação pode ser conseguida utilizando reformação a vapor em estágios com reator de leito fluidizado, em que o material carbonáceo é primeiramente pirolisado na ausência de oxigênio e, em seguida, os vapores da pirólise são reformados para síntese de gás com vapor, fornecendo hidrogênio e oxigênio adicionais. Em tal técnica, o calor do processo resulta da queima de carvão. Outra técnica utilize um reator com eixo helicoidal de parafuso em que umidade (e oxigênio) é introduzida no estágio de pirólise e o calor do processo é gerado pela queima de parte do gás produzido no último estágio. Outra técnica utilize reformação em fluxo arrastado em que tanto vapor e ar externos são introduzidos em reator de gaseificação em um único estágio. Na gaseificação por oxidação parcial, oxigênio puro é utilizado sem vapor.

Produção de ácidos, ésteres e/ou outros produtos combustíveis

[0151] Uma fonte típica de biomassa contém celulose, hemicelulose e lignina, além de quantidades menores de proteínas, materiais extraíveis e minerais. Neste relatório descritivo, os carboidratos complexos contidos nas frações de celulose e hemicelulose podem ser processados para açúcares fermentáveis usando os processos de tratamento descritos neste relatório, opcionalmente junto com hidrólise ácida ou enzimática. De acordo com a discussão deste relatório descritivo, os açúcares liberados podem ser convertidos para uma variedade de produtos, como álcoois ou ácidos orgânicos. O produto obtido depende do microrganismo utilizado e das condições sob as quais o bioprocessamento ocorre.

[0152] Por exemplo, quando um homoacetógeno é usado para converter glicose em acetato, ácido acético ou misturas destes (representado pela equação diretamente abaixo),



o rendimento da reação é quase que 100% de carbono, e o acetato resultante contém aproximadamente 94% da energia química da glicose inicial (ignorando a produção da massa celular). Eficiência energética química é definida como a razão do calor de combustão dos produtos dividida pelo calor de combustão dos insumos, multiplicado por 100 para converter para porcentagem. Por exemplo, considerando os valores da Tabela 3.7 de Roels, J. A., *Energetics and Kinetics in Biotechnology*, Elsevier Biomedical, 1983, o calor de combustão (base HHV) de glicose e de ácido acético são de 2807 KJ/mol e 876 kJ/mol, respectivamente, de modo que a eficiência energética química para esta reação é de $(3 \times 876/2807) \times 100 = 93,4\%$.

[0153] Muitas bactérias, como bactérias anaeróbicas, são capazes de fermentar componentes de gás de síntese (CO, H₂, CO₂) para produtos úteis. A Tabela 1 mostra que muitos homoacetógenos produzem acetato a partir de misturas de gás de síntese com eficiência química de aproximadamente 77%. Outra classe de bactérias, conhecidas por heteroacetógenos, podem produzir etanol diretamente a partir de misturas de gás de síntese com eficiências energéticas do processo químico de aproximadamente 80%. A literatura contém muitos mais exemplos de bactérias, como bactérias anaeróbicas, capazes de metabolizar estoques de alimentação de açúcar e gás de síntese. Por exemplo, a *Acetoneuma* e *Eubacterium* (*Butyribacterium*) podem produzir misturas de acetato e ácidos butíricos a partir de muitos dos materiais descritos neste relatório.

Tabela 1. Exemplos de eficiências energéticas em processos químicos de homoacetógenos e heteroacetógenos

	Eficiência energética química, %
Homoacetógenos	
$4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{CO}_2$	77.4
$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	77.0
$2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	76.6
Heteroacetógenos – Etanol como principal produto	
$6\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 4\text{CO}_2$	80.6
$2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	80.1
$2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	79.8

(computações com base em valores de Roels, J.A., *Energetics and Kinetics in Biotechnology*, Elsevier Biomedical, 1983).

[0154] Produtos exemplares típicos desta conversão por homoacetógenos ou heteroacetógenos (por exemplo, fermentação) incluem acetato, propionato, butirato, hidrogênio, dióxido de carbono e metano. Uma cultura pura de um ou mais homoacetógenos pode ser usada para direcionar a maioria dos produtos para acetato. Este acetato pode ser recuperado depois como sal orgânico ou ácido orgânico, ou ser transformado posteriormente em aldeído, éster, álcool ou alceno. A mistura resultante de ácido orgânico pode ser recuperada e/ou transformada em sais de ácido orgânico, ácidos, aldeídos, ésteres, álcoois, alcenos. Se desejado, as misturas podem ser separadas em frações relativamente puras.

[0155] Ambas as vias, de açúcares e gás de síntese, podem ser utilizadas em acetógenos e outras bactérias para direcionar o carbono e a energia química de qualquer material de matéria prima descrito neste relatório para acetato ou qualquer outro produto ou coproduto aqui descrito (os produtos e coprodutos realmente obtidos dependem do microrganismo e das condições utilizadas). Uma vantagem de se utilizar açúcares e gás de síntese para conversão é a ser possível remover quaisquer restrições sobre a eficiência energética máxima a ser

obtida, causadas por limitações na quantidade de carbono presente no material de matéria prima na forma de que carboidratos fermentáveis e/ou complexos. Isso é especialmente útil para matéria prima de materiais de biomassa com níveis relativamente baixos de energia na forma de carboidratos, tal como material lignocelulósico com alto teor de lignina.

[0156] Em geral, vários microrganismos podem produzir alguns produtos úteis, tais como combustível, atuando em, por exemplo, fermentando, os materiais contendo carbono.

[0157] O microrganismo pode ser natural ou construído. Por exemplo, o microrganismo pode ser bactéria, por exemplo, bactéria celulósica, fungo, por exemplo, levedura, planta ou protista, por exemplo, alga, protozoário ou protista do tipo fungo, por exemplo, mofo limoso. Quando os organismos são compatíveis, misturas de organismos podem ser utilizadas. O microrganismo pode ser aeróbico ou anaeróbico. O microrganismo pode ser homofermentador (produz um único ou substancialmente um único produto final). O microrganismo pode ser homoacetogenoico, homolático, bactéria produtora de ácido propiônico, bactéria produtora de ácido butírico, bactéria produtora de ácido succínico ou bactéria produtora de ácido 3-hidroxipropiônico. O microrganismo pode ser de um gênero selecionado a partir do grupo *Clostridium*, *Lactobacillus*, *Moorella*, *Thermoanaerobacter*, *Propionibacterium*, *Propionispora*, *Anaerobiospirillum* e *Bacteriodes*. Em circunstâncias específicas, o microrganismo pode ser *Clostridium formicoaceticum*, *Clostridium butyricum*, *Moorella thermoacetica*, *Thermoanaerobacter kivui*, *Lactobacillus delbrukii*, *Propionibacterium acidipropionici*, *Propionispora arboris*, *Anaerobiospirillum succinicproducens*, *Bacteriodes amylophilus* ou *Bacteriodes ruminicola*. Por exemplo, o microrganismo pode ser recombinante, construído para produzir um produto desejado, como *Escherichia coli* recombinante transformada

com um ou mais genes capazes de codificar proteínas que dirigem a produção do produto desejado (consultar, por exemplo, a Patente U.S. Nº 6 852 517, concedida em 08 de fevereiro de 2005).

[0158] Outros microrganismos incluem cepas do gênero *Sacchromyces* spp. Por exemplo, *Sacchromyces cerevisiae* (levedura do padeiro), *Saccharomyces distaticus*, *Saccharomyces uvarum*; o gênero *Kluyveromyces*, por exemplo, espécie *Kluyveromyces marxianus*, *Kluyveromyces fragilis*; o gênero *Candida*, por exemplo, *Candida pseudotropicalis* e *Candida brassicae*, o gênero *Clavispora*, por exemplo, espécie *Clavispora lusitaniae* e *Clavispora opuntiae*, o gênero *Pachysolen*, por exemplo, espécie *Pachysolen tannophilus*, o gênero *Bretannomyces*, por exemplo, espécie *Bretannomyces clausenii* (Philippidis, G. P., 1996, Cellulose bioconversion technology, em Handbook on Bioethanol: Production and Utilization, Wyman, C.E., ed., Taylor & Francis, Washington, DC, 179-212).

[0159] Leveduras comercialmente disponíveis incluem, por exemplo, Red Star®/Lesaffre Ethanol Red (disponibilizada pela Star/Lesaffre, EUA) FALI® (disponibilizada pela Fleischmann's Yeast, divisão da Burns Philip Food Inc., EUA), SUPERSTART® (disponibilizada pela Alltech), GERT STRAND® (disponibilizada pela Gert Strand AB, Suécia) e FERMOL® (disponibilizada pela DSM Specialties).

[0160] Bactérias que podem fermentar biomassa para etanol e outros produtos incluem, por exemplo, *Zymomonas mobilis* e *Clostridium thermocellum* (Philippidis, 1996, supra). Leschine et al. (International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology 2002, 52, 1155-1160) isolou uma bactéria anaeróbica, mesofílica celulósica do solo de florestas, *Clostridium phytofermentans* sp. nov., que converte celulose para etanol.

[0161] A fermentação de biomassa para etanol e outros produtos pode ser realizada, usando certos tipos de microrganismos termofílicos

ou de construídos, como a espécie *Thermoanaerobacter*, incluindo *T. mathranii*, e a espécie de levedura tal como *Pichia species*. Um exemplo de uma cepa de *T. mathranii* é A3M4, descrita por Sonne-Hansen et al. (*Applied Microbiology and Biotechnology* 1993, 38, 537-541) ou Ahring et al. (*Arch. Microbiol.* 1997, 168, 114-119).

[0162] Para auxiliar a decomposição dos materiais que incluem a celulose (tratada por qualquer método descrito neste relatório ou até não tratada), uma ou mais enzimas, por exemplo, uma enzima celulósica pode ser utilizada. Em algumas concretizações, os materiais que incluem a celulose são tratados primeiramente com a enzima, por exemplo, combinando o material e a enzima em solução aquosa. Este material pode ser combinado depois com qualquer microrganismo descrito neste relatório. Em outras concretizações, os materiais que incluem a celulose, a única ou mais enzimas e o microrganismo são combinados simultaneamente, por exemplo, combinando-os em solução aquosa.

[0163] Enzimas e organismos destruidores de biomassa que decompõem biomassa, tais como as partes contendo celulose e/ou lignina da biomassa, contêm ou fabricam várias enzimas celulósicas (celulases), ligninases ou vários metabólitos de pequenas moléculas destruidores de biomassa. Estas enzimas podem ser um complexo de enzimas que atuam sinergeticamente para degradar celulose cristalina ou as partes de lignina da biomassa. Exemplos de enzimas celulósicas incluem: endoglucanases, celobiohidrolases e celobiases (β -glicosidases). Um substrato celulósico é inicialmente hidrolisado por endoglucanases em lugares aleatórios, produzindo intermediários oligoméricos. Estes intermediários são então substratos para exoglucanases de fragmentação, tais como celobiohidrolase que produz celobiose a partir do polímero celulose. A celobiose é um dímero com ligação 1,4 solúvel em água de glicose. Finalmente, a celobiase cliva

celobiose para produzir glicose.

[0164] Celulase é capaz de degradar biomassa e sua origem pode ser fúngica ou bacteriana. Enzimas adequadas incluem celulasas dos gêneros *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusarium*, *Thielavia*, *Acremonium*, *Chrysosporium* e *Trichoderma*, e incluem espécies de *Humicola*, *Coprinus*, *Thielavia*, *Fusarium*, *Myceliophthora*, *Acremonium*, *Cephalosporium*, *Scytalidium*, *Penicillium* ou *Aspergillus* (consultar, por exemplo, EP 458162), especialmente aquelas produzidas por uma cepa selecionada a partir das espécies *Humicola insolens* (reclassificada como *Scytalidium thermophilum*, consultar, por exemplo, a Patente U.S. Nº 4 435 307), *Coprinus cinereus*, *Fusarium oxysporum*, *Myceliophthora thermophila*, *Meripilus giganteus*, *Thielavia terrestris*, *Acremonium* sp., *Acremonium persicinum*, *Acremonium acremonium*, *Acremonium brachyphenium*, *Acremonium dichromosporum*, *Acremonium obclavatum*, *Acremonium pinkertoniae*, *Acremonium roseogriseum*, *Acremonium incoloratum* e *Acremonium furatum*; de preferência da espécie *Humicola insolens* DSM 1800, *Fusarium oxysporum* DSM 2672, *Myceliophthora thermophila* CBS 117.65, *Cephalosporium* sp. RYM-202, *Acremonium* sp. CBS 478.94, *Acremonium* sp. CBS 265.95, *Acremonium persicinum* CBS 169.65, *Acremonium acremonium* AHU 9519, *Cephalosporium* sp. CBS 535.71, *Acremonium brachyphenium* CBS 866.73, *Acremonium dichromosporum* CBS 683.73, *Acremonium obclavatum* CBS 311.74, *Acremonium pinkertoniae* CBS 157.70, *Acremonium roseogriseum* CBS 134.56, *Acremonium incoloratum* CBS 146.62 e *Acremonium furatum* CBS 299.70H. Enzimas celulósicas podem ser obtidas também de *Chrysosporium*, de preferência uma cepa de *Chrysosporium lucknowense*. Adicionalmente, *Trichoderma* (especialmente *Trichoderma viride*, *Trichoderma reesei* e *Trichoderma koningii*), *Bacillus alcalofílicos* (consultar, por exemplo, a Patente U.S. Nº 3 844 890 e EP 458162), e *Streptomyces* (consultar, por exemplo, EP

458162) podem ser usados.

[0165] Outros métodos utilizam uma ou mais ligninases e/ou enzimas destruidoras de biomassa para reduzir a recalcitrância em materiais celulósicos ou lignocelulósicos. Em tais métodos, um primeiro material celulósico ou lignocelulósico com um primeiro nível de recalcitrância é fornecido e combinado com uma ou mais ligninases e/ou um ou mais organismos destruidores de biomassa, por exemplo, destruidores de lignina, de modo a contatar o primeiro material celulósico ou lignocelulósico. O contato é mantido por um período de tempo, tal como entre 2 e 24 horas, por exemplo, entre 6 e 12 horas, e em condições suficientes, por exemplo, em pH abaixo de aproximadamente 6, tal como pH entre 3 e 5,5, para produzir um segundo material lignocelulósico com um segundo nível de recalcitrância, mais baixo do que o primeiro nível de recalcitrância. Após redução da recalcitrância, o segundo material celulósico ou lignocelulósico pode contatar com uma ou mais enzimas e/ou microrganismos, por exemplo, para produzir qualquer produto aqui descrito, por exemplo, alimento ou combustível, por exemplo, etanol ou butanol (por exemplo, n-butanol) ou qualquer produto descrito em qualquer pedido de patente incorporado por referência neste pedido de patente.

[0166] A ligninase pode ser, por exemplo, uma ou mais de manganês peroxidase, lignina peroxidase ou lacases.

[0167] Em implementações específicas, o organismo destruidor da biomassa pode ser, por exemplo, um ou mais causadores de podridão branca, podridão vermelha, podridão marrom ou podridão amolecida. Por exemplo, o organismo destruidor da biomassa pode ser um fungo Basidiomycetes. Em concretizações específicas, o organismo destruidor da biomassa é *Phanerochaete chrysosporium* ou *Gleophyllum trabeum*.

[0168] Ligninases, organismos destruidores de biomassa e meta-

bólitos de pequena molécula estão descritos em Kirk et al., *Enzyme Microb. Technol.* 1986, vol. 8, 27-32, Kirk et al., *Enzymes for Pulp and Paper Processing*, capítulo 1 (Roles for Microbial Enzymes in Pulp and Paper Processing) e Kirk et al., *The Chemistry of Solid Wood*, capítulo 12 (Biological Decomposition of Solid Wood (pp. 455-487).

[0169] A figura 2 refere-se a um método para produzir etanol a partir de um material que inclua compostos contendo carbono, como material lignocelulósico tratado com elétrons acelerados, no qual menos de aproximadamente 75% em peso dos compostos contendo carbono estão na forma de carboidratos, que inclui converter biologicamente (sem ou sem ajuda enzimática) uma parte do material em ácido acético, éster de acetato (por exemplo, metil ou etil éster), sal de acetato ou uma mistura de ácido acético, éster de acetato e sal de acetato (mostrado simplesmente como CH_3COOH e CH_3COOR na figura) e converter outra parte do material usando um processo termoquímico (gaseificação) para produzir um gás de síntese (mistura de hidrogênio, monóxido de carbono e, em algumas circunstâncias, dióxido de carbono ou um componente deste (frequentemente denominado gás redutor) – mostrado na figura como H_2). O gás de síntese ou seu componente é então reagido com o ácido acético, éster de acetato, sal de acetato ou uma mistura de ácido acético, éster de acetato e sal de acetato, por exemplo, na presença de catalisador e sob alta pressão de hidrogênio (por exemplo, 5 MPa a 700 bar (50 bar a)) para produzir etanol. A eficiência energética química deste método para produzir etanol pode ser maior do que a eficiência energética química de qualquer outro processo isolado de conversão biológica ou um processo de conversão no qual todo o material é inicialmente submetido a uma etapa de conversão termoquímica como parte do processo para produzir etanol.

[0170] Em algumas circunstâncias, ácido e/ou sal do ácido são os

produto(s) resultantes do processo biológico. Em tais circunstâncias, o ácido e/ou o sal do ácido podem ser tratados por acidificação e/ou esterificação antes da etapa de reação com um intermediário produzido pelo processo termoquímico. Por exemplo, um intermediário produzido pelo processo biológico pode incluir um sal de ácido carboxílico, o qual pode ser acidificado para o ácido carboxílico. Por exemplo, o intermediário produzido pelo processo biológico pode incluir um ácido carboxílico que pode ser esterificado com metanol ou etanol para formar os ésteres correspondentes do ácido carboxílico. A acidificação e esterificação podem ser alcançadas por meios biológicos ou químicos. Por exemplo, em uma concretização, acidificar pode incluir introduzir dióxido de carbono ou um ácido com pKa mais baixa do que o do ácido carboxílico sendo acidificado a uma solução que inclua o sal do ácido carboxílico. Em outra concretização, acidificar pode incluir introduzir uma amina terciária com dióxido de carbono para formar um complexo ácido/amina. Este processo pode incluir ainda o contato do complexo ácido/amina com um solvente imiscível em água para formar um éster do solvente imiscível em água e o ácido carboxílico. Métodos de acidificação e esterificação estão descritos mais detalhadamente nos documentos WO 2005/073161, publicado em 11 de agosto de 2005, e WO 00/53791 publicado em 14 de setembro de 2000.

[0171] A figura 3 refere-se a outro método para produzir etanol a partir de um material que inclua compostos contendo carbono, tal como material lignocelulósico tratado com ozônio ou solução de Fenton, que inclui converter biologicamente (sem ou sem ajuda enzimática) uma parte do material em ácido acético, éster de acetato, sal de acetato ou uma mistura de ácido acético, éster de acetato e sal de acetato (mostrado simplesmente como CH_3COOH e CH_3COOR na figura) e converter outra parte do material usando um processo termoquímico (gaseificação) para produzir um gás de síntese. Uma parte do gás de

síntese na forma de monóxido de carbono e hidrogênio é alimentada para o processo biológico durante a conversão. Outra parte do gás de síntese (hidrogênio) é utilizada para reagir com o ácido acético, éster de acetato, sal de acetato ou uma mistura de ácido acético, éster de acetato e sal de acetato, por exemplo, na presença de catalisador e sob alta pressão de hidrogênio (por exemplo, (25 ou 5 a 70 MPa ou 50 bar a 700 bar) para produzir etanol.

[0172] A figura 4 refere-se a outro método para produzir etanol a partir de um material que inclua compostos contendo carbono, tal como material lignocelulósico sonicado para reduzir sua recalcitrância, que inclui converter biologicamente (sem ou sem ajuda enzimática) uma parte do material em ácido acético, éster de acetato, sal de acetato ou uma mistura de ácido acético, éster de acetato e sal de acetato (mostrado simplesmente como CH_3COOH e CH_3COOR na figura) e converter outra parte do material usando um processo termoquímico (gaseificação) para produzir um gás de síntese. Uma parte do gás de síntese na forma de monóxido de carbono é alimentada para o processo de conversão biológica. Outra parte do gás de síntese na forma de hidrogênio é utilizada para reagir com o ácido acético, éster de acetato, sal de acetato ou uma mistura de ácido acético, éster de acetato e sal de acetato para produzir etanol.

[0173] A figura 5 refere-se a outro método para produzir etanol a partir de um material que inclua compostos contendo carbono, tal como material lignocelulósico pirolisado para reduzir sua recalcitrância, que inclui converter biologicamente (sem ou sem ajuda enzimática) uma parte do material em ácido acético, éster de acetato, sal de acetato ou uma mistura de ácido acético, éster de acetato e sal de acetato (mostrado simplesmente como CH_3COOH e CH_3COOR na figura) e converter outra parte do material usando um processo termoquímico (gaseificação) para produzir um gás de síntese. Uma parte do gás de

síntese na forma de monóxido de carbono e hidrogênio é alimentada para o processo de conversão biológica. Outra parte do gás de síntese na forma de monóxido de carbono é utilizada para reagir com o ácido acético, éster de acetato, sal de acetato ou uma mistura de ácido acético, éster de acetato e sal de acetato para produzir etanol.

[0174] A figura 6 refere-se a outro método para produzir etanol a partir de um material que inclua compostos contendo carbono, tal com carvão pirolisado para reduzir sua recalcitrância, que inclui converter biologicamente (sem ou sem ajuda enzimática) uma parte do material em ácido acético, éster de acetato, sal de acetato ou uma mistura de ácido acético, éster de acetato e sal de acetato (mostrado simplesmente como CH_3COOH e CH_3COOR na figura) e converter outra parte do material usando um processo termoquímico (gaseificação) para produzir um gás de síntese que inclui hidrogênio e metanol. Uma parte do gás de síntese na forma de metanol (CH_3OH) é alimentada para o processo de conversão biológica. Outra parte do gás de síntese na forma de hidrogênio é utilizada para reagir com o ácido acético, éster de acetato, sal de acetato ou uma mistura de ácido acético, éster de acetato e sal de acetato para produzir etanol.

[0175] A figura 7 refere-se a outro método para produzir etanol a partir de um material que inclua compostos contendo carbono, tal como material lignocelulósico tratado com ozônio ou solução de Fenton e/ou irradiado com elétrons, que inclui converter biologicamente (com ou sem a presença de enzimas) toda a parte do material que pode ser convertida biologicamente em ácido acético, éster de acetato, sal de acetato ou uma mistura de ácido acético, éster de acetato e sal de acetato (mostrado simplesmente como CH_3COOH e CH_3COOR na figura). O resíduo da conversão, por exemplo, a parte lignina do material lignocelulósico, é convertido então usando um processo termoquímico (por exemplo, gaseificação) para produzir um gás de síntese.

Uma parte do gás de síntese na forma de hidrogênio é utilizada para reagir com o ácido acético, éster de acetato, sal de acetato ou uma mistura de ácido acético, éster de acetato e sal de acetato, por exemplo, na presença de catalisador e sob uma alta pressão de hidrogênio (por exemplo, 2,5 ou 5 a 700 MPa (25 ou 50 bar a 700 bar) para produzir etanol.

[0176] Em algumas circunstâncias, sais de acetato são seletivamente produzidos, os quais podem ser convertidos em ésteres (por exemplo, etil ésteres) usando um processo de destilação reativa 80a que é mostrado na figura 7.

[0177] Na seção de reação 424, uma solução diluída (5%) de acetato de cálcio em água é misturada com etanol e alimentada para a coluna 422 no topo da seção de reação. Dióxido de carbono é alimentado para a coluna 422 no fundo da seção de reação 424. A reação simultânea de dióxido de carbono com acetato de cálcio e etanol ocorre na zona de reação 424 na seção central da coluna 422 com a formação de carbonato de cálcio e acetato de etila (EtAc).

[0178] O componente mais volátil na mistura da reação é o azeotrópo etil acetato/água/ etanol. A composição do azeotrópo é etil acetato, 82,6%, água 9% e etanol 8,4% e exibe ponto de ebulição normal de 70,2°C. O azeotrópo é retirado da mistura da reação por vaporização junto com algum EtOH e água. O produto do fundo da zona de reação é uma solução de água e etanol contendo o carbonato de cálcio suspenso, que escoar para a seção de extração.

[0179] Na seção superior de separação 450, o azeotrópo é separado do etanol e água é também vaporizada da mistura da reação. A etanol/água é reciclada para a zona de reação 424 e o produto acima é o azeotrópo. O dióxido de carbono é separado do condensado acima e reciclado para a coluna com reposição de dióxido de carbono. O azeotrópo pode ser decomposto pela adição de água, o que causa

uma separação de fases, com a fase rica em água e etanol sendo devolvida para o ponto apropriado na coluna de destilação reativa.

[0180] Como excesso de etanol é usado para favorecer a reação subsequente de esterificação na seção de reação, a seção de extração 458 devolve o excesso de etanol para a zona de reação. Na seção de extração 458, o etanol é retirado da corrente de água contendo carbonato de cálcio, o qual é descarregado da coluna 422 e separado entre líquido/sólido 462, tal como por centrifugação ou filtração.

[0181] O efeito final resultante do processo de destilação reativa é recuperar o ácido acético da solução diluída do sal, produzindo com isso uma corrente de produto relativamente concentrado no topo e sem vaporizar a água que forma a maior parte da corrente. A integração das três seções reduzir a demanda global de energia e a retirada simultânea do éster produzido desloca o equilíbrio da esterificação, o que resulta em conversão mais alta em período mais curto de tempo.

[0182] A figura 8 refere-se a um método para produzir propilenoglicol (propano-1,2-diol) a partir de um material que inclua compostos contendo carbono, tal como um material lignocelulósico tratado com elétrons acelerados, em que menos de aproximadamente 75% em peso dos compostos contendo carbono estão na forma de carboidratos, que inclui converter biologicamente (sem ou sem ajuda enzimática) uma parte do material em ácido láctico, éster de lactato, sal de lactato ou misturas destes (mostrado simplesmente como $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ e $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOR}$ na figura) e converter outra parte do material usando um processo termoquímico (por exemplo, gaseificação) para produzir um gás de síntese (mostrado na figura como H_2). O gás de síntese é então reagido com o ácido láctico, éster de lactato, sal de lactato ou misturas destes, por exemplo, na presença de catalisador e sob alta pressão de hidrogênio (por exemplo, (25 ou 5 a 700 MPa ou 50 bar a 700 bar) para produzir propilenoglicol.

[0183] Utilizando processos análogos àqueles aqui discutidos, materiais contendo carbono podem ser utilizados para produzir n-propanol, por exemplo, a partir de uma mistura que inclua ácido propiônico, éster de propionato, sal de propionato, ácido acético, éster de acetato, sal de acetato ou uma mistura destes.

[0184] Utilizando processos análogos àqueles aqui discutidos, materiais contendo carbono podem ser utilizados para produzir butanol e etanol, por exemplo, a partir de uma mistura que inclua ácido butírico, éster de butirato, sal de butirato, ácido acético, éster de acetato, sal de acetato ou uma mistura de ácido butírico, éster de butirato, sal de butirato, ácido acético, éster de acetato e sal de acetato.

[0185] Utilizando processos análogos àqueles aqui discutidos, materiais contendo carbono podem ser utilizados para produzir 1,4-butanodiol, por exemplo, a partir de uma mistura que inclua ácido succínico, éster de succinato, sal de succinato ou uma mistura de ácido succínico, éster de succinato e sal de succinato.

[0186] Utilizando processos análogos àqueles aqui discutidos, materiais contendo carbono podem ser utilizados para produzir 1,3-propanodiol, por exemplo, a partir de uma mistura que inclua ácido 3-hidroxipropiônico, éster de 3-hidroxipropionato, sal de 3-hidroxipropionato ou uma mistura de inclua ácido 3-hidroxipropiônico, éster de 3-hidroxipropionato e sal de 3-hidroxipropionato.

Outras concretizações

[0187] Algumas concretizações foram descritas. Será entendido que, contudo, várias modificações podem ser efetuadas sem se afastarem do espírito e da abrangência da presente invenção.

[0188] Por exemplo, apesar de gás de síntese e componentes de gás de síntese poderem ser produzidos no local a partir de estoque de material contendo carbono, o gás de síntese ou qualquer componente deste podem também ser comprados, por exemplo, de uma refinaria

de petróleo.

[0189] Embora seja possível realizar todos os processos descritos neste relatório em uma única localização física, em algumas concretizações, os processos são concluídos em múltiplas unidades. Por exemplo, as misturas de éster podem ser transportadas para um hidrocrakeador de alta pressão em outra localização física.

[0190] Embora trabalhem com materiais de biomassa contendo carbono, as técnicas apresentadas neste relatório trabalham também com qualquer um dos outros materiais descritos neste relatório que contenham carbono, tais como carvão, açúcar e amido. Por exemplo, carvão ou amido pode ser irradiado e depois convertido em ácidos orgânicos, sais ou ácidos e/ou ésteres de ácidos orgânicos.

[0191] Qualquer dióxido de carbono gerado e/ou lignina liberada em qualquer processo aqui descrito podem ser capturados. Qualquer dióxido de carbono capturado pode ser sequestrado, por exemplo, injetando o dióxido de carbono capturado em uma formação geológica, tal como veio de carvão não minerável ou aquífero salino profundo capaz de manter o dióxido de carbono, por exemplo, por um período de tempo maior do que 100 anos, por exemplo, maior do que 250 anos, 500 anos, 1.000 anos ou maior do que 10.000 anos. Por exemplo, qualquer dióxido de carbono produzido em qualquer processo aqui descrito pode ser sequestrado, por exemplo, por fixação de dióxido de carbono utilizando qualquer microrganismo descrito neste relatório. Por exemplo, o microrganismo pode incluir algas e o dióxido de carbono pode ser sequestrado na forma de carboidrato e/ou lipídio. Se desejado, por exemplo, produzir biodiesel, o lipídio pode ser convertido em éster, por exemplo, metil, etil, n-propil, isopropil ou butil éster. Qualquer éster pode ser convertido em álcool, por exemplo, por hidrogenação, como descrito neste relatório.

[0192] A figura 9 refere-se a emissões de dióxido de carbono que

podem ser armazenadas em várias formações geológicas. Por exemplo, o dióxido de carbono pode ser armazenado em aquífero salino profundo ou em veio de carvão não minerável. O dióxido de carbono pode ser usado também para expelir do solo gás natural ou petróleo difícil de ser alcançado.

[0193] Dióxido de carbono pode ser também capturado e usado no setor de alimentos e de bebidas. Por exemplo, o dióxido de carbono pode ser convertido em gelo seco ou pode ser utilizado em bebidas carbonotadas.

[0194] A figura 10 refere-se a qualquer microrganismo aqui descrito capaz de fixar dióxido de carbono que pode ser utilizado em sequestro de dióxido de carbono. Em especial, a figura 10 ilustra uma via fotossintética na qual dióxido de carbono, na presença de luz, água, nutrientes e de um microrganismo capaz de fixar dióxido de carbono, é convertido em vários produtos, incluindo carboidratos e lipídios. Os carboidratos gerados podem ser utilizados em qualquer processo aqui descrito, tal como para a produção de etanol, e os lipídios podem ser, por exemplo, convertidos em biodiesel, usado em alimentos ou suplementos dietéticos.

[0195] Algas adequadas incluem microalgas, como diatomáceas e cianobactérias, e macroalgas, por exemplo, algas marinhas. Exemplos específicos incluem *Botryococcus braunii*, *Chlorella*, *Dunaliella tertiolecta*, *Gracilaria*, *Pleurochrysis carterae* (também denominada CCMP647) e *Sargassum*.

[0196] A figura 11 refere-se a um lipídio, tal como glicerídeo (gordura) que pode ser convertido em biodiesel por esterificação, usando álcool (ROH) e um catalisador, tal como um ácido, como ácido mineral (por exemplo, ácido sulfúrico). Como mostrado, para cada molécula de triglicerídeo, três moléculas de biodiesel são formados, junto com uma molécula de triglicerídeo.

[0197] As figuras 12 e 12 A referem-se a dióxido de carbono de resíduos e nutrientes que podem ser alimentados para um vaso de reação circulante contendo algas suspensas em solvente, tal como água. Uma fonte de luz, tal como o sol ou fonte de luz artificial brilha sobre os materiais no vaso de reação, enquanto rodas de pás circulam os materiais continuamente. Depois que uma quantidade desejada de produto, tal como um ou mais carboidratos e/ou um ou mais lipídios são produzidos, o conteúdo do reator é esvaziado e o óleo é recuperado e convertido em um combustível desejado, como diesel.

[0198] Lignina liberada em qualquer processo aqui descrito pode ser capturada e utilizada. Por exemplo, a lignina pode ser usada no estado como capturada como plástico, ou pode ser desenvolvida sinteticamente para outros plásticos. Em algumas circunstâncias, pode ser utilizada como fonte de energia, por exemplo, queimada para fornecer calor. Em algumas circunstâncias, pode ser convertida também para lignossulfonatos, os quais podem ser utilizados como aglutinantes, dispersantes, emulsionantes ou como sequestrantes.

[0199] Quando usada como aglutinante, a lignina ou um lignossulfonato pode, por exemplo, ser utilizado em briquetes de carvão, em cerâmica, para fixar fuligem, para fixar fertilizantes e herbicidas, como supressor de poeira, na produção de compensados e aglomerados, para fixar rações de animais, como aglutinante para fibra de vidro, como aglutinante em pasta de linóleo e como estabilizante de solo.

[0200] Como dispersante, a lignina ou os lignossulfonatos podem ser usados em, por exemplo, misturas de concreto, argila e cerâmica, corantes e pigmentos, curtimento de couro e em placa de gesso.

[0201] Como emulsionantes, a lignina ou os lignossulfonatos podem ser usados, por exemplo, em asfalto, pigmentos e corantes, pesticidas e emulsões de cera.

[0202] Como sequestrante, a lignina ou os lignossulfonatos podem

ser usados, por exemplo, em sistemas micronutrientes, compostos de limpeza e sistemas para tratamento de água, por exemplo, para sistemas de aquecimento e de resfriamento.

[0203] Como fonte de calor, a lignina exhibe geralmente conteúdo energético mais alto do que holocelulose (celulose e hemicelulose) visto que contém mais carbono do que holocelulose. Por exemplo, lignina seca pode exhibir conteúdo energético entre aproximadamente 11.000 e 12.500 BTU por libra, comparado a 7.000 e 8.000 BTU por libra da holocelulose. Como tal, a lignina pode ser densificada e convertida em briquetes e pellets para queima. Por exemplo, a lignina pode ser convertida em péletes por qualquer método aqui descrito. Para queima mais lenta de péletes ou briquetes, a lignina pode ser reticulada, tal como por aplicação de uma dose de radiação entre aproximadamente 0,5 Mrad e 5 Mrad. A reticulação pode resultar em fator de forma de queima mais lenta. O fator de forma, tal como péletes ou briquete, pode ser convertido em "carvão sintético" ou fragmentos de carvão por pirólise na ausência de ar, por exemplo, a uma temperatura entre 400 e 950°C. Antes da pirólise, pode ser desejável reticular a lignina para manter a integridade estrutural.

[0204] Dessa forma, outras concretizações estão incluídas na abrangência das reivindicações a seguir.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir um éster de ácido carboxílico, caracterizado pelo fato de que compreende:

tratar biomassa compreendendo material lignocelulósico e/ou celulósico com radiação, dessa forma produzindo biomassa tratada; e

converter uma primeira parte da biomassa tratada utilizando um microrganismo, o microrganismo sendo capaz de metabolizar matérias primas de gás de síntese e de açúcar, dessa forma produzindo um éster de ácido carboxílico;

em que, durante a conversão, gás de síntese compreendendo hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono é fornecido para o microrganismo, em que o gás de síntese é produzido pela gaseificação de uma segunda parte da biomassa tratada.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a radiação compreende radiação gama, radiação de micro-ondas, radiação de feixe de elétrons, radiação de feixe de partículas iônicas, raios X, radiação ultravioleta, ou uma combinação de quaisquer destes.

3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a biomassa é irradiada com um feixe de elétrons.

4. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda a hidrogenação do éster de ácido carboxílico ou exposição do éster de ácido carboxílico a um agente redutor.

5. Método de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que compreende ainda hidrogenação do éster de ácido carboxílico pela exposição do éster de ácido carboxílico à hidrogênio sob uma pressão de entre 2,5 MPa (25 bar) e 70 MPa (700 bar) na presença de um catalisador.

6. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a conversão da primeira parte da biomassa tratada compreende o contato da biomassa tratada com uma enzima.

7. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o éster de ácido carboxílico é acetato de etila.

8. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda capturar dióxido de carbono gerado e/ou lignina liberada durante a conversão da primeira parte da biomassa tratada.

9. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que dióxido de carbono é capturado e o método compreende ainda sequestrar o dióxido de carbono capturado, preferencialmente em que sequestrar o dióxido de carbono capturado compreende injetar o dióxido de carbono capturado em uma formação geológica capaz de manter o dióxido de carbono capturado no lugar.

10. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que o dióxido de carbono é capturado e o método compreende ainda fixar o dióxido de carbono utilizando um microrganismo, preferencialmente em que o microrganismo fixa o dióxido de carbono na forma de um carboidrato e/ou um lipídio.

11. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o microrganismo é bactéria.

12. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o microrganismo é levedura.

13. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o microrganismo é um microrganismo recombinante.

14. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o microrganismo é um heteroacetógeno.

FIG. 1

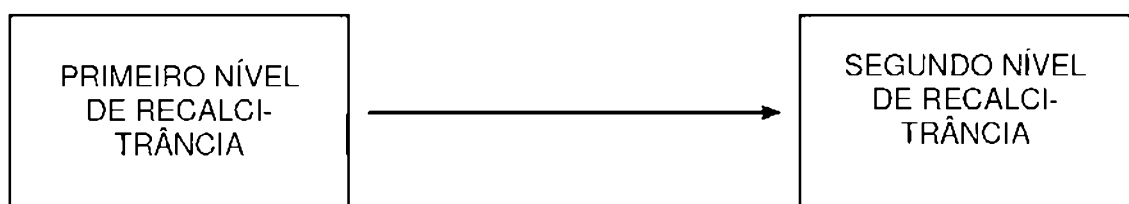


FIG. 1A

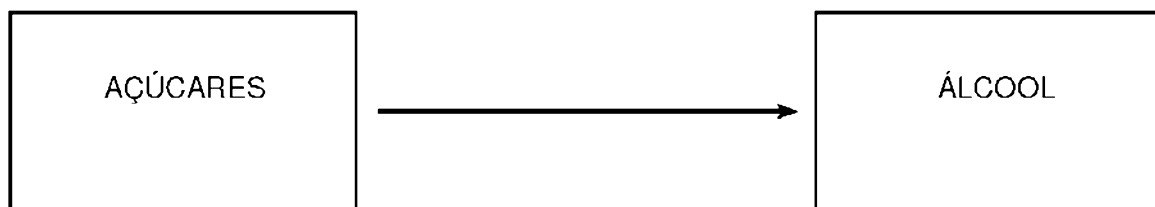
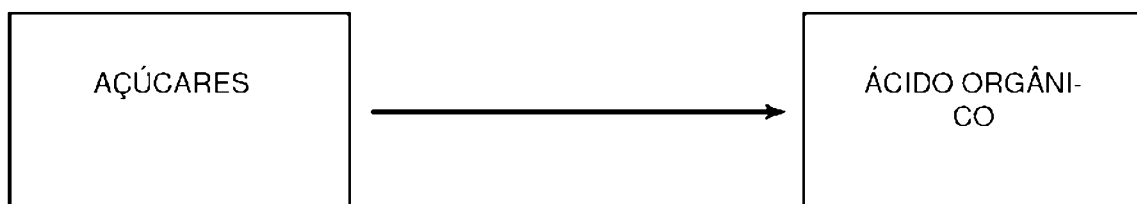
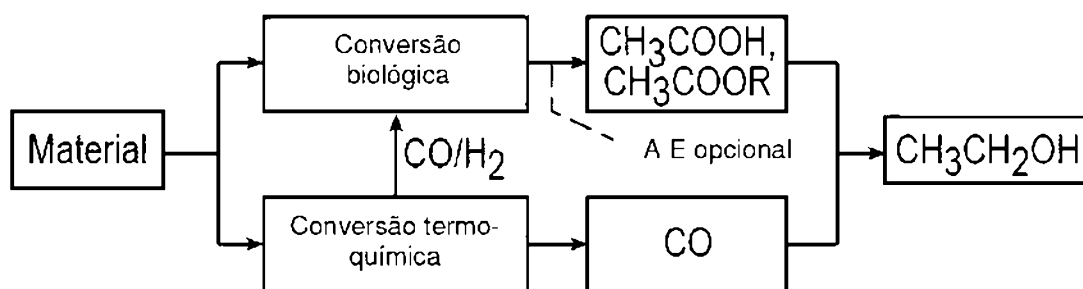
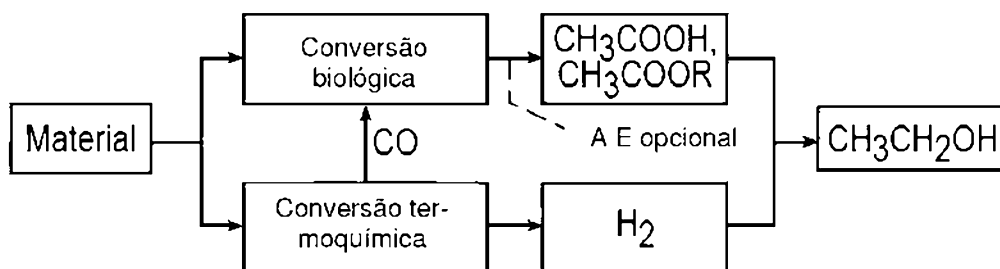
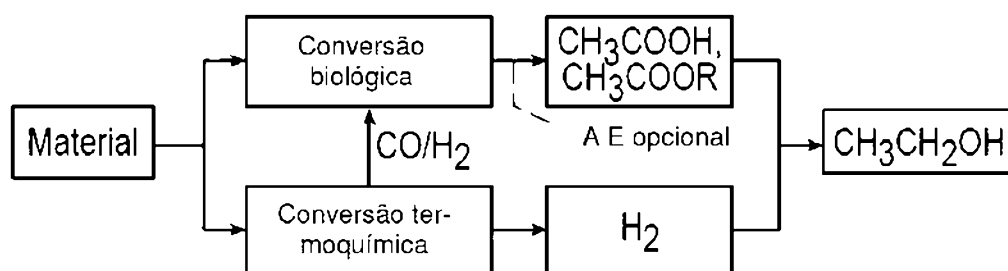
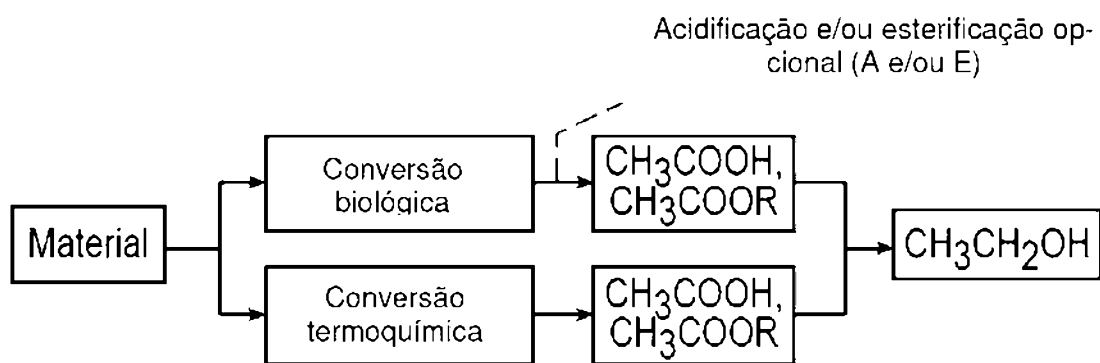


FIG. 1B





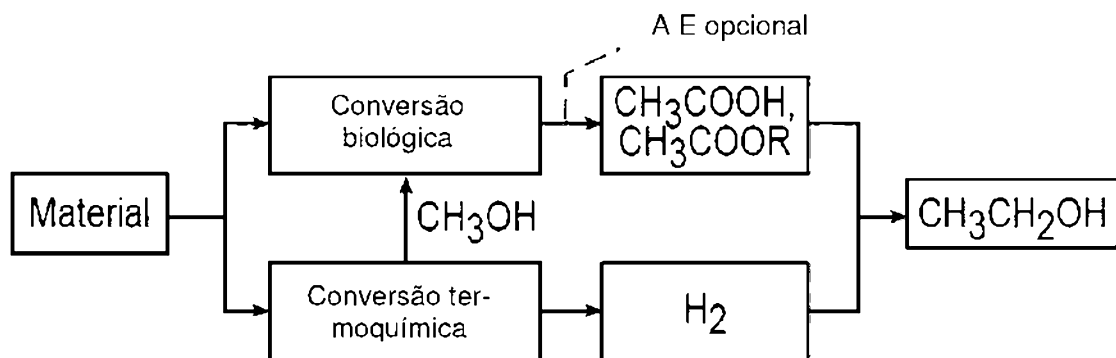


FIG. 6

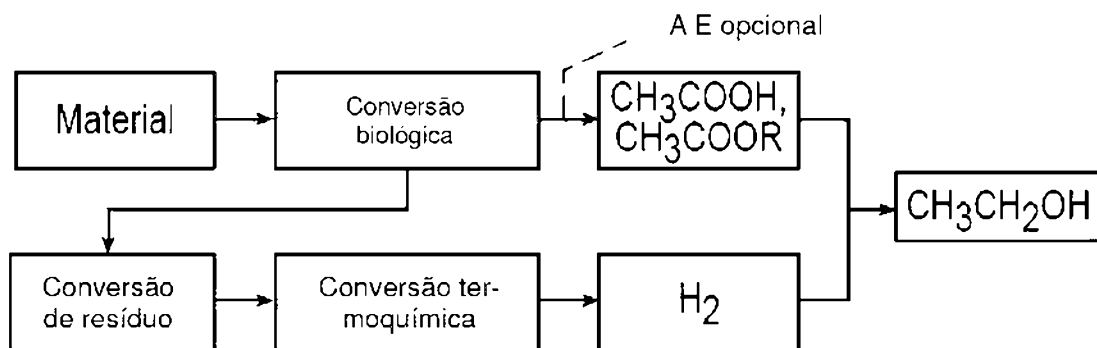


FIG. 7

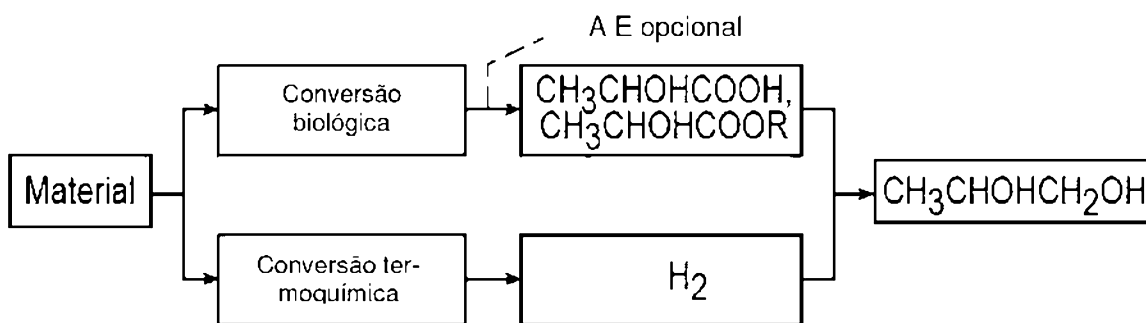
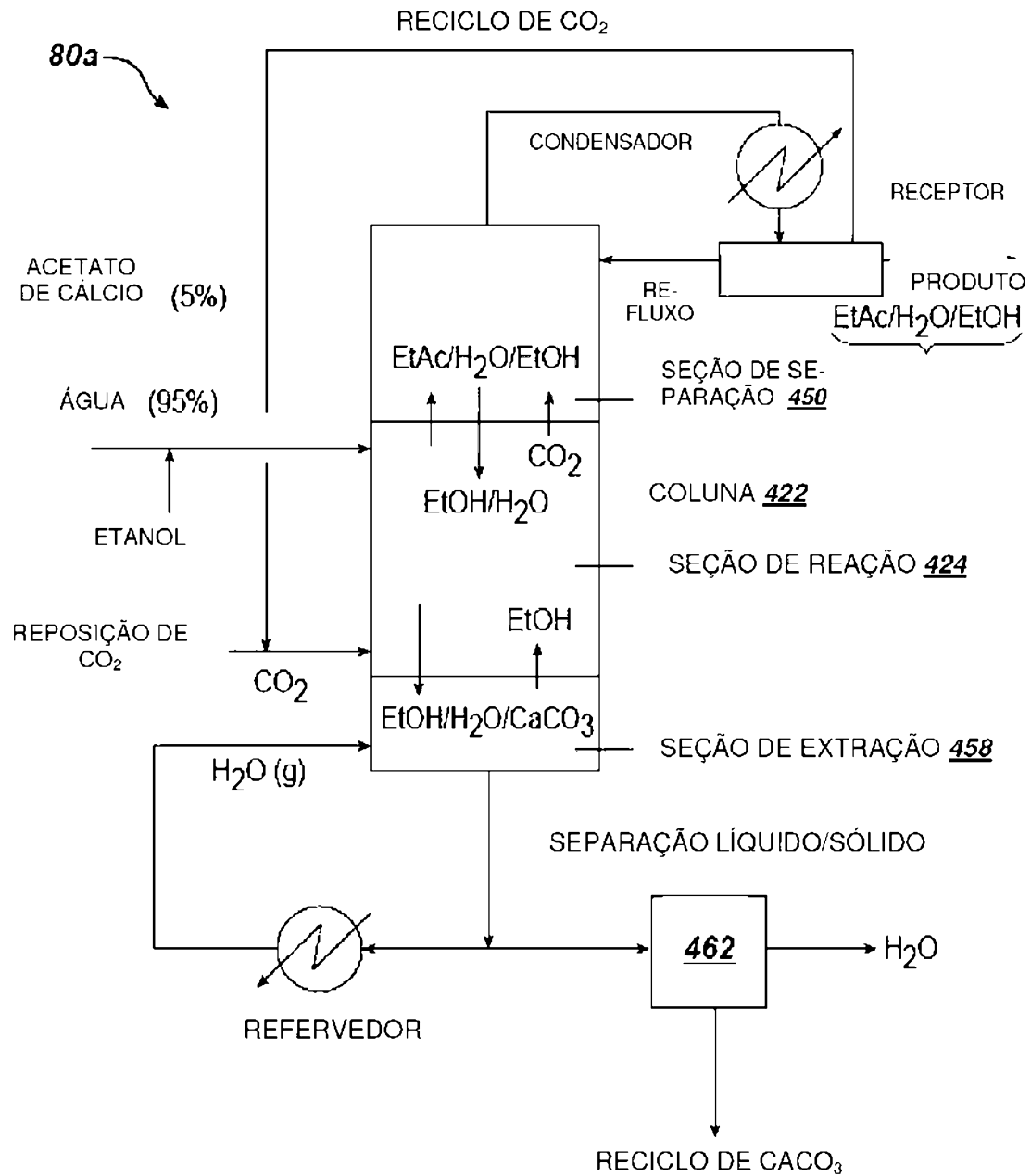


FIG. 8

FIG. 7A



CAPTURA E ARMAZENAMENTO DE CARBONO

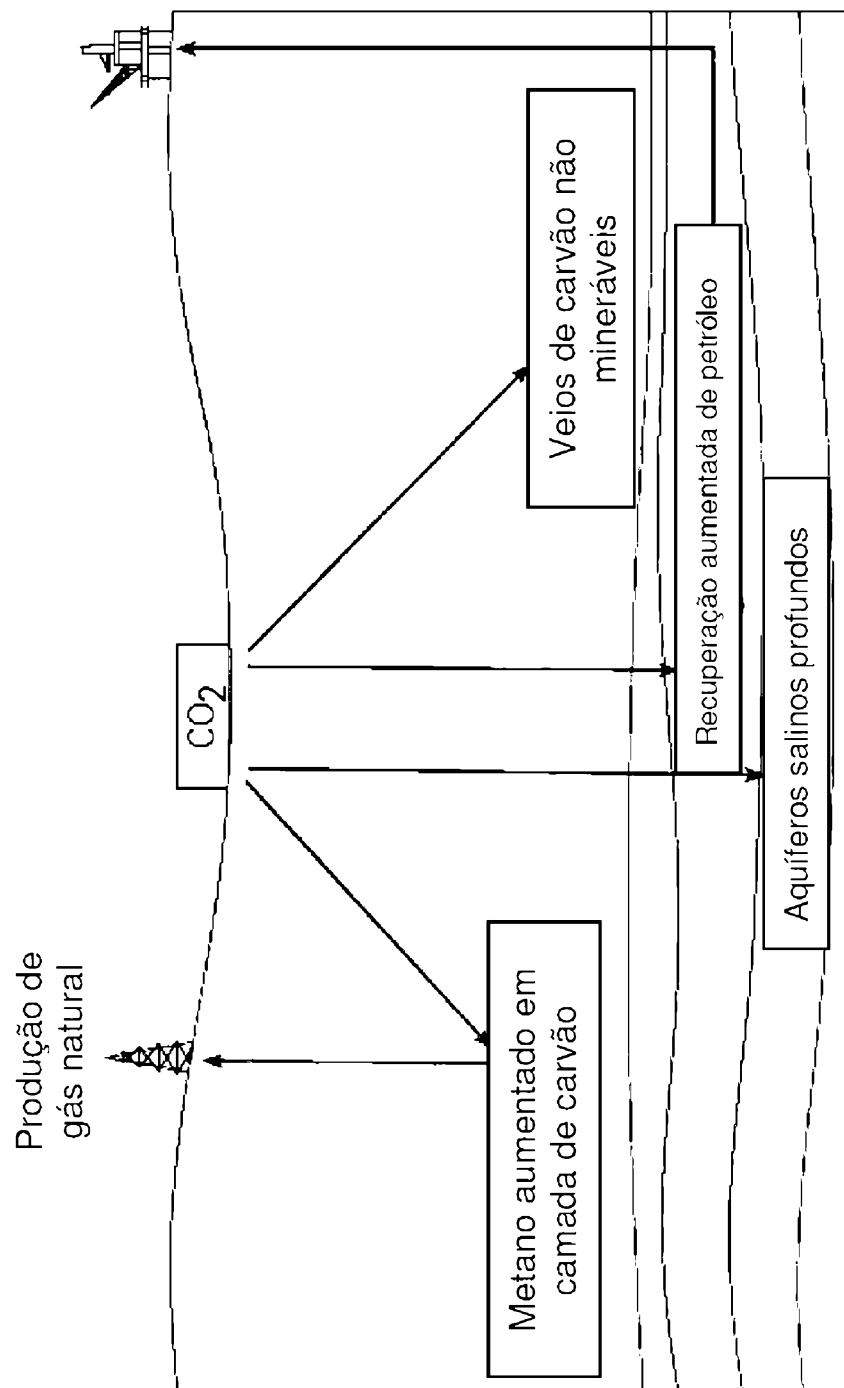


FIG. 9

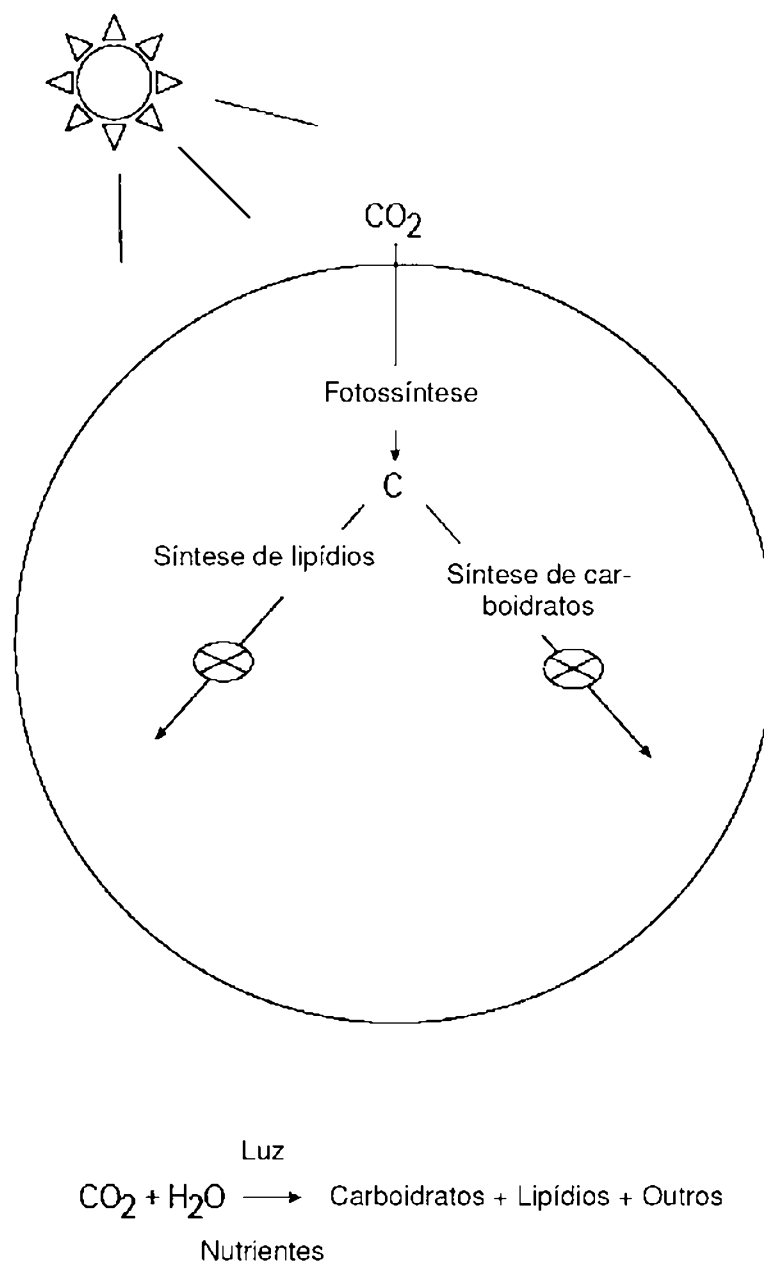


FIG. 10

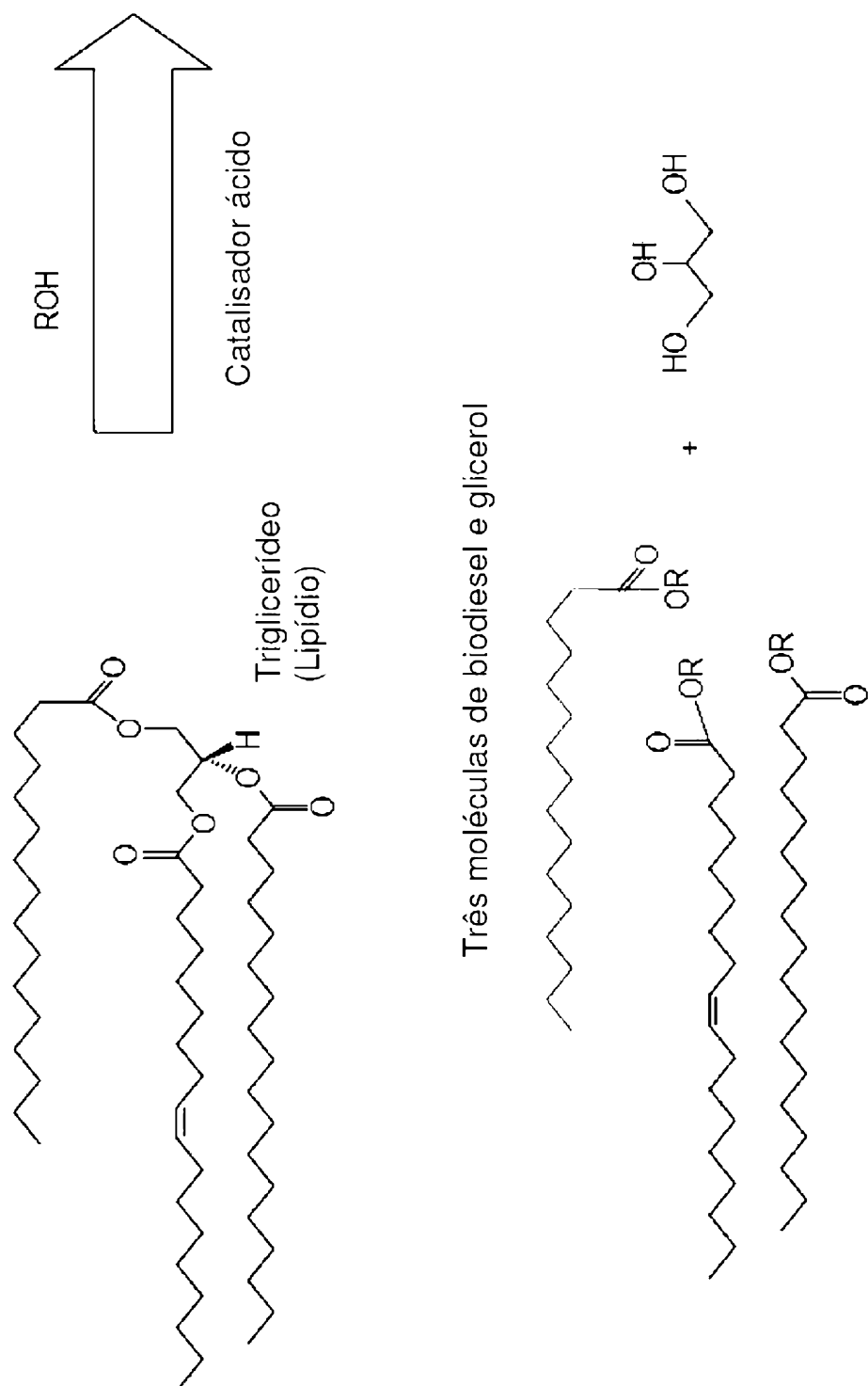


FIG. 11

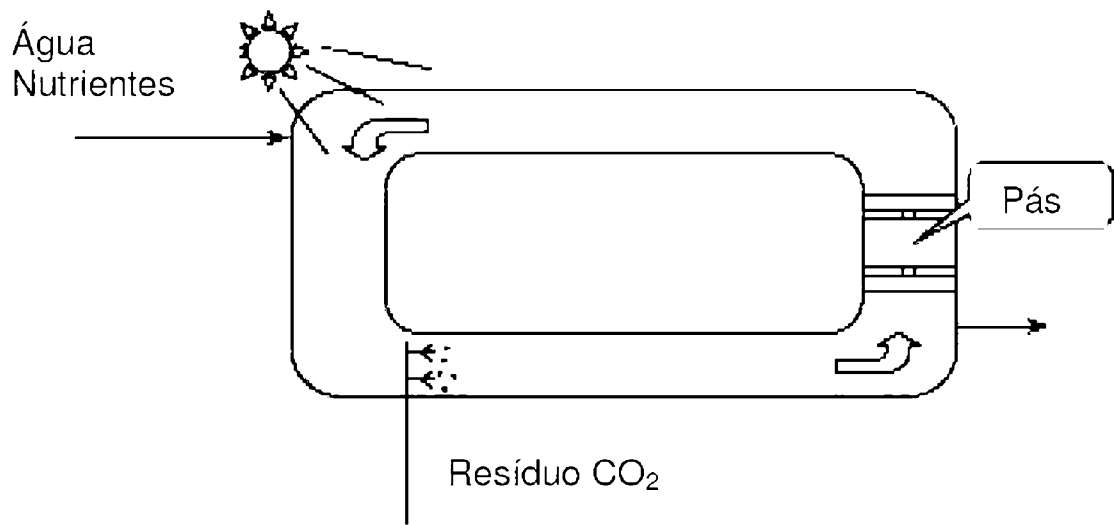


FIG. 12A

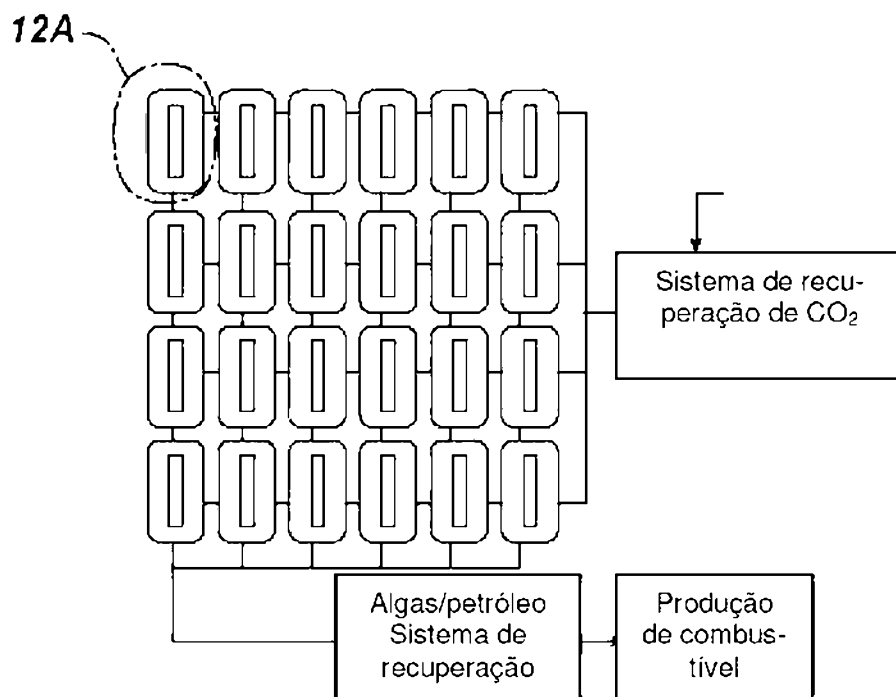


FIG. 12