



(51) Classificação Internacional de Patentes:

C12P 7/10 (2006.01) C08L 1/02 (2006.01)

C12P 7/02 (2006.01) C08J 3/00 (2006.01)

C12P 7/40 (2006.01)

(21) Número do Pedido Internacional:

PCT/BR2019/050213

(22) Data do Depósito Internacional:

07 de Junho de 2019 (07.06.2019)

(25) Língua de Depósito Internacional: Português

(26) Língua de Publicação: Português

(30) Dados Relativos à Prioridade:

1020180117416

11 de Junho de 2018 (11.06.2018) BR

(71) Requerentes: **PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS** [BR/BR]; Avenida República do Chile, 65, Centro, 20031-912 Rio de Janeiro, RJ (BR). **UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO - UFRJ** [BR/BR]; AVENIDA BRIGADEIRO TROMPOWSKI, S/Nº - ILHA DA CIDADE, UNIVERSITÁRIA - Rio de Janeiro, 21941-590 Rio de Janeiro (BR).

(72) Inventores: **MACHADO DE CASTRO, Aline**; Av. Horácio Macedo, 950 – Cidade Universitária - Rio de Janeiro, 21941-915 Rio de Janeiro (BR). **CABRAL DE ME-NEZES, Sonia Maria**; R. Smith de Vasconcelos, 83 apt. 301, Cosme Velho - Rio de Janeiro, 22241-160 Rio de Janeiro (BR). **CHINELATTO JÚNIOR, Luiz Silvino**; Rua São Francisco Xavier, nº 422, Apto 302, Maracanã - Rio de Janeiro, 20550-013 Rio de Janeiro (BR). **RANGEL CASSELLA, Alessandra**; Av. Horacio Macedo, 950 – Cidade Universitária – Ilha do Fundão - Rio de Janeiro, 21941-915 Rio de Janeiro (BR). **DIAS RIBEIRO, Bernardo**; Rua Dias da Cruz, 827 ap.404, Méier - Rio de Janeiro, 20720-011 Rio de Janeiro (BR).

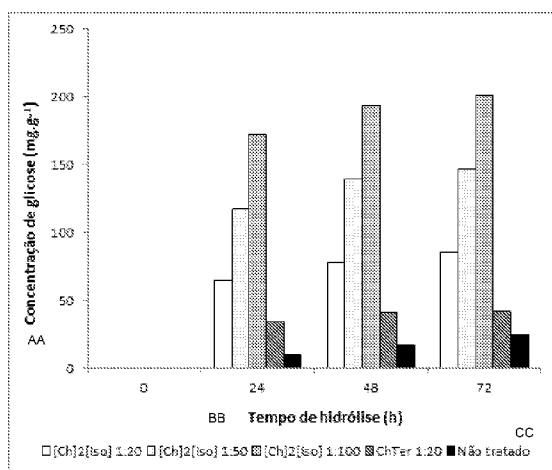
(74) Mandatário: **RODRIGUES SILVA, Francisco Carlos et al.**; Praça Floriano, 19, 28º andar, Centro, 20031-050 Rio de Janeiro, RJ (BR).

(81) Estados Designados (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção nacional existentes): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,

(54) Title: METHOD FOR PRETREATING LIGNOCELLULOSIC BIOMASS

(54) Título: PROCESSO DE PRÉ-TRATAMENTO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Figura 8



AA Concentration of glucose
BB Duration of hydrolysis (h)
CC Untreated

(57) Abstract: The invention relates to a method for pretreating lignocellulosic biomass, comprising a step of bringing a lignocellulosic biomass into contact with an ionic liquid consisting of a phthalic salt of dicholine in a mass ratio of between 1:1 and 1:100 of biomass:ionic liquid, said step occurring over a period of time of between 0.4 and 48 hours and within a temperature range that varies between 60 and 200°C. The invention also relates to the use of the pretreated lignocellulosic biomass in an enzymatic hydrolysis method.

(57) Resumo: A presente invenção descreve um processo de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica que compreende a etapa de contatar uma biomassa lignocelulósica com um líquido iônico consistindo de sal ftálico de dicolina na proporção mássica de 1:1 a 1:100 de biomassa:líquido iônico, dita etapa ocorrendo durante um período de tempo que varia de 0,4 a 48 horas e em uma faixa de temperatura que varia de 60 a 200°C. Além disso, a presente invenção também se refere ao uso da biomassa lignocelulósica pré-tratada em um processo de hidrólise enzimática.

MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Declarações sob a Regra 4.17:

- *relativa ao direito do requerente de pedir e obter uma patente (Regra 4.17(ii))*
- *relativa à autoria da invenção (Regra 4.17(iv))*

Publicado:

- *com relatório de pesquisa internacional (Art. 21(3))*
- *em preto e branco; o pedido internacional tal como depositado contém cores ou níveis de cinza e pode ser baixado do PATENTSCOPE*

“PROCESSO DE PRÉ-TRATAMENTO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA”

CAMPO DA INVENÇÃO

[0001] A presente invenção está relacionada a um processo de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica utilizando líquidos iônicos consistindo de sais ftálicos e ao uso da biomassa pré-tratada em um processo de hidrólise enzimática.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[0002] Na busca por alternativas sustentáveis em substituição aos derivados de petróleo, a utilização de biomassa lignocelulósica como matéria-prima ou fonte energética é um recurso atrativo devido à sua grande disponibilidade e ao seu baixo custo.

[0003] Os materiais lignocelulósicos podem ser resíduos de colheitas, tais como bagaço de cana-de-açúcar e palha de milho; madeira de lei, como álamo alpino e álamo; madeira conífera, como pinheiro e abeto; resíduos celulósicos, tais como lodo de papel reciclado e jornais; biomassa herbáceos, como feno de alfafa e caniço-malhado; resíduos sólidos municipais; dentre outros.

[0004] A partir da fermentação dos açúcares provenientes desse tipo de biomassa, por exemplo, é possível a liberação em uma ampla gama de bioprodutos, tais como etanol, ácido succínico, ácido láctico, 2,3- butanodiol, ácido cítrico, ácido acético, ácido itacônico, ácido fumárico, n-butanol, dentre outros.

[0005] No entanto, a composição química dos materiais lignocelulósicos dificulta diretamente a produção desses derivados por vias fermentativas, visto que são polímeros de carboidratos complexos compostos, basicamente, por celulose $(C_6H_{10}O_5)_x$, hemicelulose $(C_5H_8O_4)_m$ e lignina $(C_9H_{10}O_3(OCH_3))_n$.

[0006] De modo a facilitar o acesso aos carboidratos na biomassa para a conversão biológica, maximizando, assim, a fermentação dos açúcares, é necessário o emprego de algum pré-tratamento na biomassa para a

solubilização e separação de um ou mais de seus componentes, especialmente a lignina.

[0007] O pré-tratamento da biomassa tem os seguintes objetivos: diminuir o grau de polimerização das moléculas de celulose, de forma que se tornem acessíveis ao processo de hidrólise, evitar formação de subprodutos inibidores dos processos de hidrólise e de fermentação e, principalmente, ser economicamente viável.

[0008] Atualmente, existem diversos métodos de pré-tratamento, os quais podem ser físicos, químicos ou físico-químicos.

[0009] Os pré-tratamentos químicos podem empregar compostos orgânicos ou inorgânicos, normalmente empregando ácidos, bases ou solventes orgânicos.

[00010] Líquidos iônicos também representam uma alternativa promissora como solventes no pré-tratamento químico da biomassa.

[00011] Brandt et al., em “Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids” - Green Chem., 2013, 15, 550–583, descrevem um pré-tratamento de biomassa que utiliza líquidos iônicos como solventes. Os líquidos iônicos descritos compreendem cátions selecionados de imidazóis, piridina, piperidina, pirrolidina, amônio, sulfônico e fosfônio, e ânions selecionados de sulfatos, sulfonatos, brometos, cloretos, iodetos, acetatos, fosfatos e cianamidas.

[00012] O estudo de Perez-Pimienta et al., em “Comparison of the impact of ionic liquid pretreatment on recalcitrance of agave bagasse and switchgrass” - Bioresource Technology 127 (2013) 18–24, também descreve líquidos iônicos como sendo excelentes solventes para o pré-tratamento de biomassa lignocelulósica. O líquido iônico avaliado nesse trabalho foi acetato de 1-etil-3-metil imidazol em diferentes concentrações.

[00013] Contudo, solventes a base de imidazóis apresentam riscos quanto à segurança operacional da reação, além de apresentarem como desvantagem a ocorrência de reações paralelas de degradação, tanto em processos de laboratório quanto em processos industriais.

[00014] Portanto, é um objetivo da presente invenção proporcionar uma alternativa de pré-tratamento químico de biomassa lignocelulósica que não apresente as desvantagens identificadas no estado da técnica atual.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[00015] A presente invenção está relacionada a um processo de pré-tratamento químico de biomassa lignocelulósica utilizando, como um solvente, um líquido iônico consistindo de sal ftálico de dicolina.

[00016] Dito processo compreende o contato de um líquido iônico consistindo de sal ftálico de dicolina com a biomassa lignocelulósica na proporção mássica de 1:1 a 1:100 de biomassa:líquido iônico durante um período de tempo que varia de 0,4 a 48 horas e em uma faixa de temperatura que varia de 60 °C a 200 °C.

[00017] Além disso, a presente invenção também é direcionada ao uso da biomassa lignocelulósica pré-tratada com o sal ftálico em um processo de hidrólise enzimática.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[00018] A descrição detalhada apresentada adiante faz referência às figuras anexas, as quais:

[00019] A Figura 1 mostra o resultado da análise espectrofotométrica de varredura realizada na fração líquida obtida após o pré-tratamento da biomassa com líquido iônico isoftalato de dicolina, comparando com amostras de controle.

[00020] A Figura 2 representa uma fotografia dos licores do pré-tratamento do bagaço de cana na proporção de 1:100 com isoftalato de dicolina (amostra à esquerda) e na proporção de 1:20 com tereftalato de dicolina (amostra à direita).

[00021] A Figura 3 representa imagens obtidas com microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras de bagaço de cana in natura (a) e do bagaço pré-tratado com tereftalato de dicolina nas proporções de 1:10 (b) e 1:20 (c).

[00022] A Figura 4 representa imagens obtidas com microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras de bagaço de cana pré-tratado com isoftalato de dicolina nas proporções de 1:5 (a, b) e 1:10 (c, d).

[00023] A Figura 5 representa imagens obtidas com microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras de bagaço de cana pré-tratado com isoftalato de dicolina nas proporções de 1:20 (a, b), 1:50 (c, d) e 1:100 (e, f).

[00024] A Figura 6 representa uma fotografia das amostras sólidas obtidas após o pré-tratamento com o líquido iônico isoftalato de dicolina.

[00025] A Figura 6 mostra as concentrações de glicose durante a hidrólise enzimática das amostras pré-tratadas e de amostra sem o pré-tratamento do bagaço de cana.

[00026] A Figura 7 mostra as concentrações de xilose durante a hidrólise enzimática das amostras pré-tratadas e de amostra sem o pré-tratamento do bagaço de cana.

[00027] A Figura 8 mostra as concentrações de glicose durante a hidrólise enzimática das amostras pré-tratadas e de amostra sem o pré-tratamento do bagaço de cana.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[00028] A presente invenção se refere a um processo de pré-tratamento químico de biomassa lignocelulósica que emprega líquido iônico consistindo de sal ftálico de dicolina.

[00029] Dito processo compreende a etapa de contatar uma biomassa lignocelulósica com um líquido iônico consistindo de sal ftálico de dicolina na proporção mássica de 1:1 a 1:100 de biomassa:líquido iônico.

[00030] Dita etapa de contato ocorre durante um período de tempo que varia de 0,4 a 48 horas e em uma temperatura variando de 60 °C a 200 °C.

[00031] Em uma modalidade preferencial, o líquido iônico é selecionado dentre os sais ftalato de dicolina, isoftalato de dicolina e tereftalato de dicolina. Preferencialmente, o líquido iônico empregado é selecionado dentre isoftalato de dicolina e tereftalato de dicolina.

[00032] Os sais ftálicos de dicolina descritos na presente invenção são definidos como sendo líquidos iônicos pois verificou-se que tais sais se apresentaram na forma líquida nas temperaturas de operação.

[00033] O sal isoftalato de dicolina $[\text{Ch}]_2[\text{Iso}]$, por exemplo, se mostrou fluido em temperaturas abaixo de 100°C. As viscosidades cinemática e dinâmica deste sal em diferentes temperaturas menores ou iguais a 100°C são apresentadas na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1: Viscosidade do sal $[\text{Ch}]_2[\text{Iso}]$ em diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Cinemática ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)	Dinâmica (mPa.s)
70	4909	5762
80	2190	2555
90	1185	1377
100	699	808

[00034] O sal tereftalato de dicolina $[\text{Ch}]_2[\text{Ter}]$, por sua vez, não fundiu-se ou mostrou-se fluido a temperaturas iguais ou inferiores a 100°C.

[00035] Portanto, a definição da temperatura de operação dependerá do sal empregado, sendo certo de que a mesma deverá ser suficientemente elevada para garantir a classificação do sal como líquido iônico.

[00036] No processo aqui revelado pode ser empregada agitação em uma faixa de 100 a 400 rpm. Preferencialmente, a agitação empregada é de cerca de 250 rpm.

[00037] Em uma forma de concretização preferencial, o processo compreende uma etapa posterior de separação de fases selecionada dentre centrifugação, filtração e decantação. Nessa etapa há formação de uma fração sólida e uma fração líquida.

[00038] A fração líquida compreende licores do pré-tratamento, tais como lignina extraída, açúcares livres, ácido acético, bem como furfural e 5-hidroximetilfurfural (5-HMF).

[00039] A fração sólida contém a biomassa pré-tratada com menor teor de lignina juntamente com o excesso de sal ftálico utilizado.

[00040] O processo da invenção aqui descrita também pode compreender as etapas de lavagem e secagem de dita fração sólida, visando à remoção do excesso de sal ftálico utilizado e à extração de possíveis componentes fisicamente presos à fração sólida, tais como a lignina residual.

[00041] Na etapa de lavagem é utilizada água, etanol ou mistura destes, podendo ser realizados de 1 a 10 ciclos de lavagem.

[00042] Já a etapa de secagem ocorre a uma temperatura que varia de 60 a 200 °C, preferencialmente em torno da temperatura de 80 °C.

[00043] A biomassa lignocelulósica a ser empregada no processo de pré-tratamento aqui revelado pode ser selecionada dentre resíduos de colheitas, madeira de lei, madeira conífera, resíduos celulósicos, biomassa herbáceos, e resíduos sólidos municipais. Preferencialmente, utiliza-se bagaço de cana de açúcar.

[00044] A presente invenção também é referente ao uso da biomassa lignocelulósica pré-tratada com líquido iônico consistindo de sal ftálico em um processo de tratamento de hidrólise enzimática.

[00045] Em uma modalidade preferencial, são empregadas enzimas celulasas no processo de hidrólise, obtendo-se, assim, açúcares como glicose, xilose e celobiose.

[00046] Esses açúcares possuem grande relevância em processos fermentativos industriais para a formação de bioprodutos, tais como etanol, 2,3-butanodiol, n-butanol, ácido láctico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido acético, ácido itacônico e ácido fumárico.

[00047] A descrição que se segue partirá de concretizações preferenciais da invenção. Como ficará evidente para qualquer técnico no assunto, a invenção não está limitada a essas concretizações particulares.

EXEMPLOS

Exemplo 1 - Processo de pré-tratamento

[00048] Foram avaliados os efeitos do processo de pré-tratamento de bagaço de cana utilizando os líquidos iônicos isoftalato de dicolina [Ch]₂[Iso] e tereftalato de dicolina [Ch]₂[Ter] nas proporções mássicas de 1:5 a 1:100 de biomassa:líquido iônico.

[00049] Foi empregado um reator composto por 6 vasos de vidro dispostos sobre um bloco de carbeto de silício, modelo Mettler-Toledo XT PlusTM, o qual foi conectado a uma placa de aquecimento e de agitação magnética IKA[®] RET Basic e a um sistema controlador modelo IKA[®] ETS-D4 fuzzy controller.

[00050] O processo foi conduzido a uma temperatura de 90 °C durante um período de 24 horas. A agitação magnética empregada foi de 250rpm.

[00051] Após a etapa de contato do líquido iônico com a biomassa, a amostra foi centrifugada, obtendo-se os uma fração líquida (licores de pré-tratamento) e uma fração sólida.

[00052] A fração sólida foi lavada exaustivamente com água destilada até a remoção dos sais ftálicos e, em seguida, seca a 80 °C até verificação de baixa umidade.

Exemplo 1a - Caracterização dos licores do pré-tratamento

[00053] Os licores obtidos após o pré-tratamento foram analisados por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC), modelo Ultimate 3000 da Thermo Scientific, visando-se identificar possível presença de açúcares livres, bem como de furfural, 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) e ácido acético. As condições cromatográficas utilizadas foram as seguintes:

- coluna Bio-Rad HPX-87H;
- fase móvel: H₂SO₄ 5mM, vazão: 0,7mL/min;
- Volume de injeção de amostra: 20 µL;
- temperatura da coluna: 65 °C;
- detector: RID a 35 °C; e
- tempo de análise: 25min.

[00054] Além disso, a fração líquida também foi submetida à análise

espectrofotométrica de varredura, em um espectrofotômetro Thermo Scientific, modelo Multiskan GO, na faixa de comprimento de onda de 200-500nm, para investigação da presença de lignina.

[00055] Na análise espectrofotométrica de varredura em ampla faixa de comprimento de onda, representada pela figura 1, foi possível observar que os licores do pré-tratamento apresentaram valor máximo da absorbância por volta de 228-230 nm.

[00056] A faixa supra está bem próxima do comprimento de onda proposto por Sluiter et al., no documento “Determination of structural carbohydrates in lignin in biomass”, 2012, disponível em <https://www.nrel.gov/docs/gen/fy13/42618.pdf>, para a análise de lignina (ácido solúvel) em amostras de bagaço de cana (amostra padrão NIST).

[00057] Comparando com as amostras de controle, pode ser visto que as curvas apresentadas pela figura 1 apresentam valores de absorbância superiores nos licores das amostras que foram submetidas à incubação com o bagaço de cana.

[00058] Desse modo, a extração de lignina (ácido solúvel) durante o pré-tratamento torna-se evidenciada.

[00059] Ademais, a observação visual dos licores representada pela figura 2 corroborou os resultados de varredura por espectrofotometria. É possível a verificação de soluções visivelmente mais escuras após o pré-tratamento com [Ch]₂[Iso], indicando, assim, a remoção diferenciada de lignina.

Exemplo 1b - Caracterização das amostras pré-tratadas

[00060] As frações sólidas das amostras de bagaço após as etapas de contato com o líquido iônico, centrifugação, lavagem e secagem, foram metalizadas com Au/Pd em um metalizador modelo Quorum Q150TES e então analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio Zeiss EVO-LS15, sob voltagem de 20kV.

[00061] Os resultados da análise por MEV são apresentados pelas figuras 3, 4 e 5.

[00062] As figuras mostram fibras de bagaço bem desorganizadas, com formação de cavidades e túneis, em extensão concordante com a maior proporção de [Ch]₂[Iso] empregada no pré-tratamento (4 e 5).

[00063] As amostras incubadas com o sal [Ch]₂[Ter] também foram observadas, e mostraram fibras um pouco menos afetadas, com morfologia um pouco mais rígida e compacta.

[00064] As amostras sólidas também foram submetidas a análise termogravimétrica TGA/DTA, visando à determinação da composição (carboidratos e lignina). O equipamento empregado foi SDTQ 600. A taxa de aquecimento foi de 20 °C.min⁻¹ e o fluxo de N₂ de 100 mL.min⁻¹, na faixa de temperatura de 25 a 500°C, seguida de uma isoterma de 30 min. Em seguida, submeteu-se a novo aquecimento com fluxo de ar de 100 mL.min⁻¹ até 1000°C.

[00065] A tabela 2 a seguir ilustra a variação percentual nos teores de lignina e celulose nas amostras pré-tratadas com o sal ftálico.

Tabela 2: Variação percentual nos teores de lignina e celulose nas amostras pré-tratadas com o sal ftálico.

Tipo e proporção do líquido iônico empregado	Variação % em relação ao bagaço	
	Celulose	Lignina
[Ch] ₂ [Ter] 1:10	+6%	-23%
[Ch] ₂ [Ter] 1:20	+8%	-49%
[Ch] ₂ [Iso] 1:5	+1%	-8%
[Ch] ₂ [Iso] 1:10	-1%	-2%
[Ch] ₂ [Iso] 1:20	+4%	-28%
[Ch] ₂ [Iso] 1:50	+9%	-81%
[Ch] ₂ [Iso] 1:100	+5%	-24%

[00066] Pode ser observado que os teores de celulose aumentaram em praticamente todas as amostras, enquanto os teores de lignina diminuíram em todas elas, comparativamente aos teores desses componentes no bagaço de cana não pré-tratado.

[00067] Na figura 6 é possível verificar os aspectos visuais das biomassas pré-tratadas com notórias diferenças na tonalidade dos materiais. Observa-se, de uma forma geral, que quanto maior foi a proporção de [Ch]₂[Iso] empregada no pré-tratamento, mais clara foi a amostra.

[00068] Conclui-se, portanto, que a remoção de lignina é maior quanto maior a proporção do sal [Ch]₂[Iso], visto que a lignina é o principal componente responsável pela coloração âmbar da biomassa.

Exemplo 2 – Uso da biomassa pré-tratada em processo de hidrólise enzimática

[00069] As frações sólidas das amostras de bagaço após as etapas de contato com o líquido iônico, centrifugação, lavagem e secagem foram submetidas ao processo de hidrólise enzimática de forma a mensurar o benefício do pré-tratamento aqui proposto.

[00070] A reação foi realizada em um equipamento do tipo hibridizador (modelo Combi-D24, FINEPCR), a 50 °C e agitação de 25rpm.

[00071] O meio reacional foi composto por tampão citrato de sódio 100mM em pH 5,0 e pela enzima comercial Cellic CTec3[®] (fornecida pela Novozymes), adicionada em uma carga de 4,2 % (volume de preparação/massa de amostra).

[00072] O teor inicial de bagaço pré-tratado na reação foi de apenas 1%(p/v) e foram realizadas amostragens durante o período de 24 a 96 horas de reação.

[00073] Como pode ser observado pelas figuras 7 e 8, a concentração de glicose liberada pela hidrólise foi aumentada em até 8,1 vezes, em relação à glicose liberada pela amostra de bagaço que não passou pelo pré-tratamento com o líquido iônico. As concentrações estão expressas com base na fração mássica de açúcar por biomassa pré-tratada seca.

[00074] A descrição que se fez até aqui do objeto da presente invenção deve ser considerada apenas como uma possível ou possíveis concretizações, e quaisquer características particulares nelas introduzidas devem ser entendidas apenas como algo que foi escrito para facilitar a compreensão.

Desta forma, não podem de forma alguma ser consideradas como limitantes da invenção, a qual está limitada ao escopo das reivindicações que seguem.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica, caracterizado por compreender a etapa de contatar a biomassa lignocelulósica com um líquido iônico consistindo de sal ftálico de dicolina na proporção mássica de 1:1 a 1:100 de biomassa:líquido iônico,
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por dita etapa ocorrer durante um período de tempo que varia de 0,4 a 48 horas e em uma faixa de temperatura que varia de 60 a 200°C.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por dito líquido iônico ser selecionado dentre os sais ftalato de dicolina, isoftalato de dicolina e tereftalato de dicolina.
4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado por dito processo compreender agitação a uma faixa de 100 a 400 rpm preferencialmente a 250 rpm.
5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por compreender uma etapa posterior selecionada dentre centrifugação, filtração e decantação, em que são obtidas frações líquida e sólida.
6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por compreender adicionalmente as etapas de lavagem e secagem de dita fração sólida, em que a lavagem ocorre com água, etanol ou mistura destes, de 1 a 10 ciclos, e a secagem ocorre a uma temperatura que varia de 60 a 200 °C, preferencialmente a 80 °C.
7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado por dita biomassa lignocelulósica ser selecionada dentre resíduos de colheitas, madeira de lei, madeira confífera, resíduos celulósicos, biomassa herbáceos, e resíduos sólidos municipais.
8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por dita biomassa ser bagaço de cana-de-açúcar.
9. Uso da biomassa lignocelulósica pré-tratada pelo processo conforme definido na reivindicação 1, caracterizado por ser em um processo de tratamento de

hidrólise enzimática.

10. Uso da biomassa lignocelulósica pré-tratada de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por empregar enzimas celulases.

Figura 1

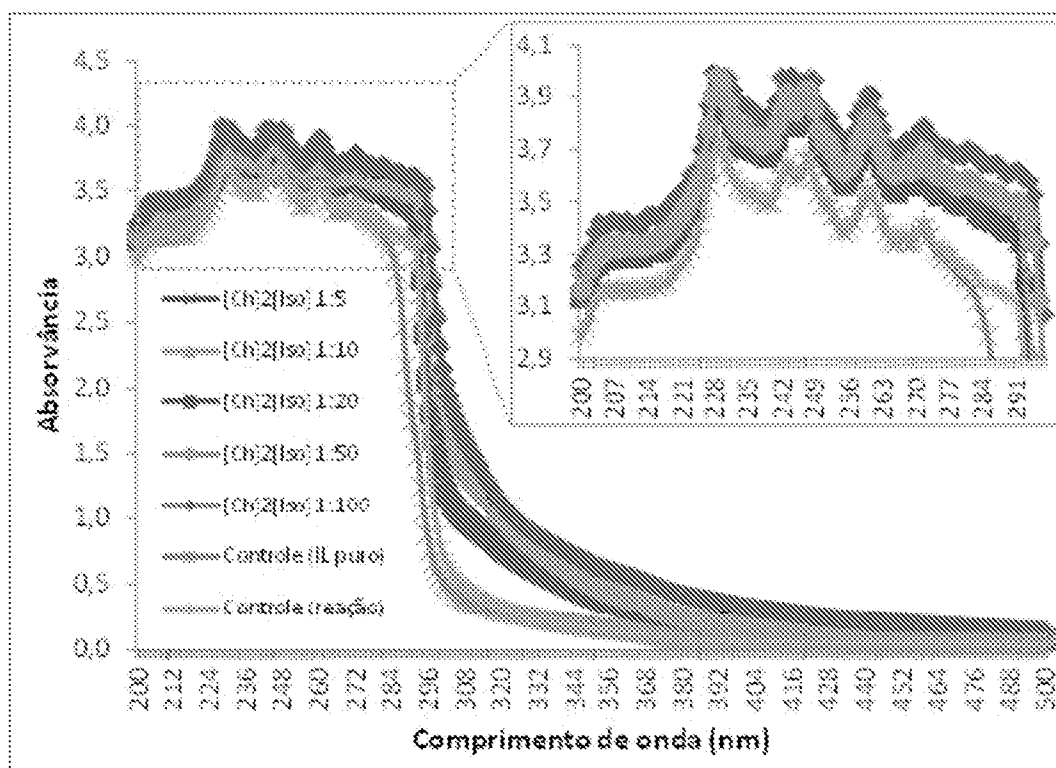


Figura 2



Figura 3

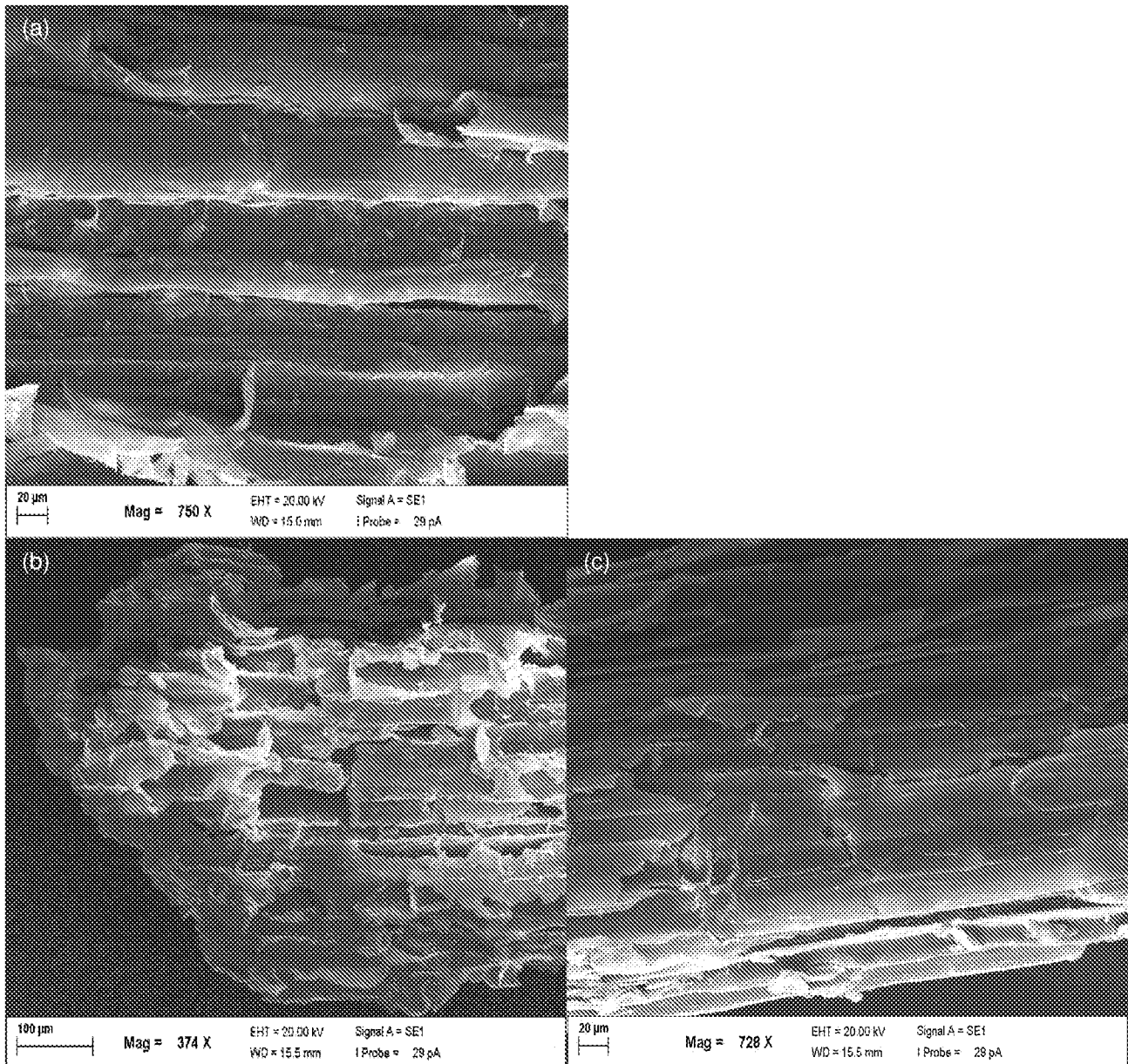


Figura 4

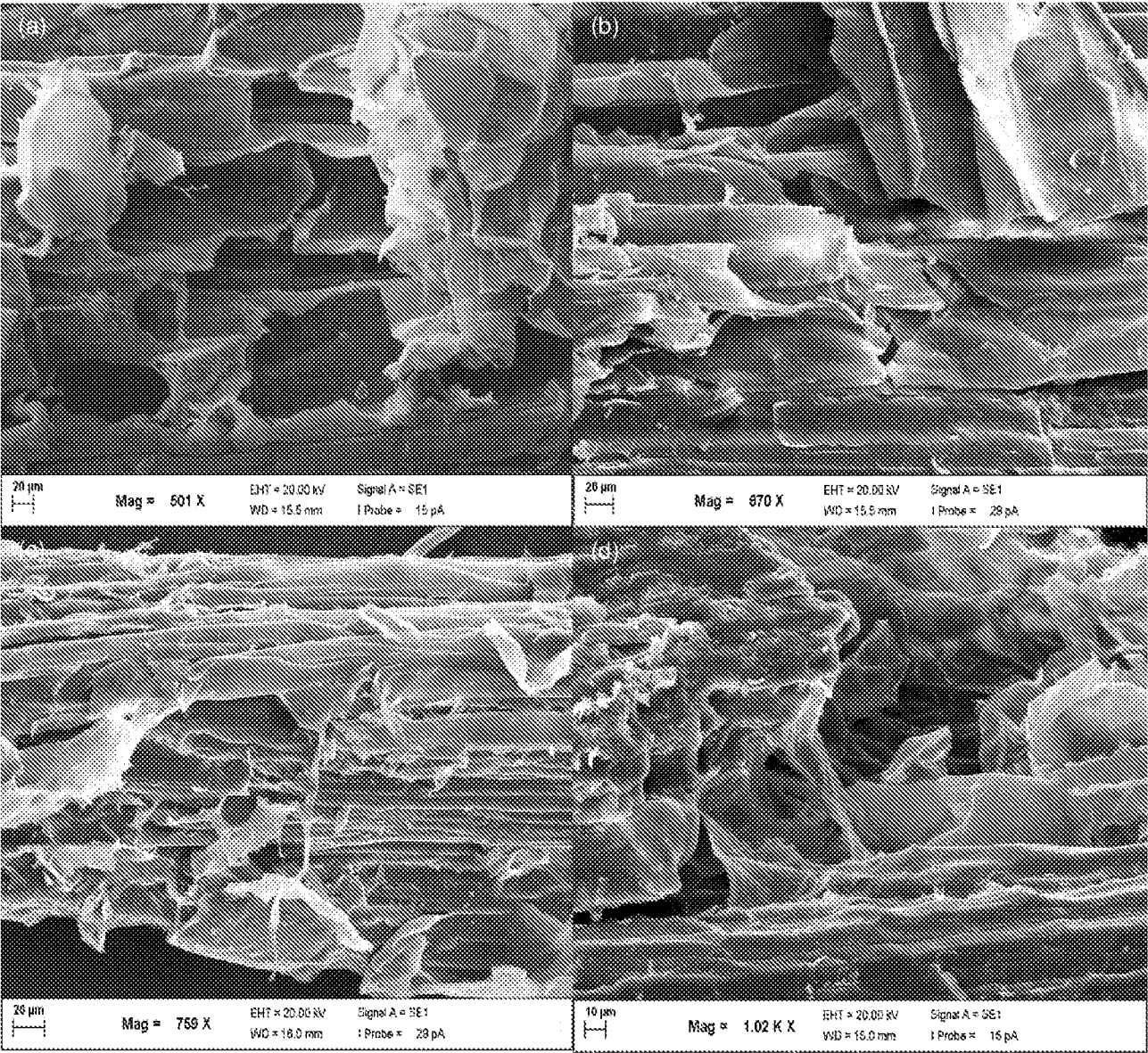


Figura 5

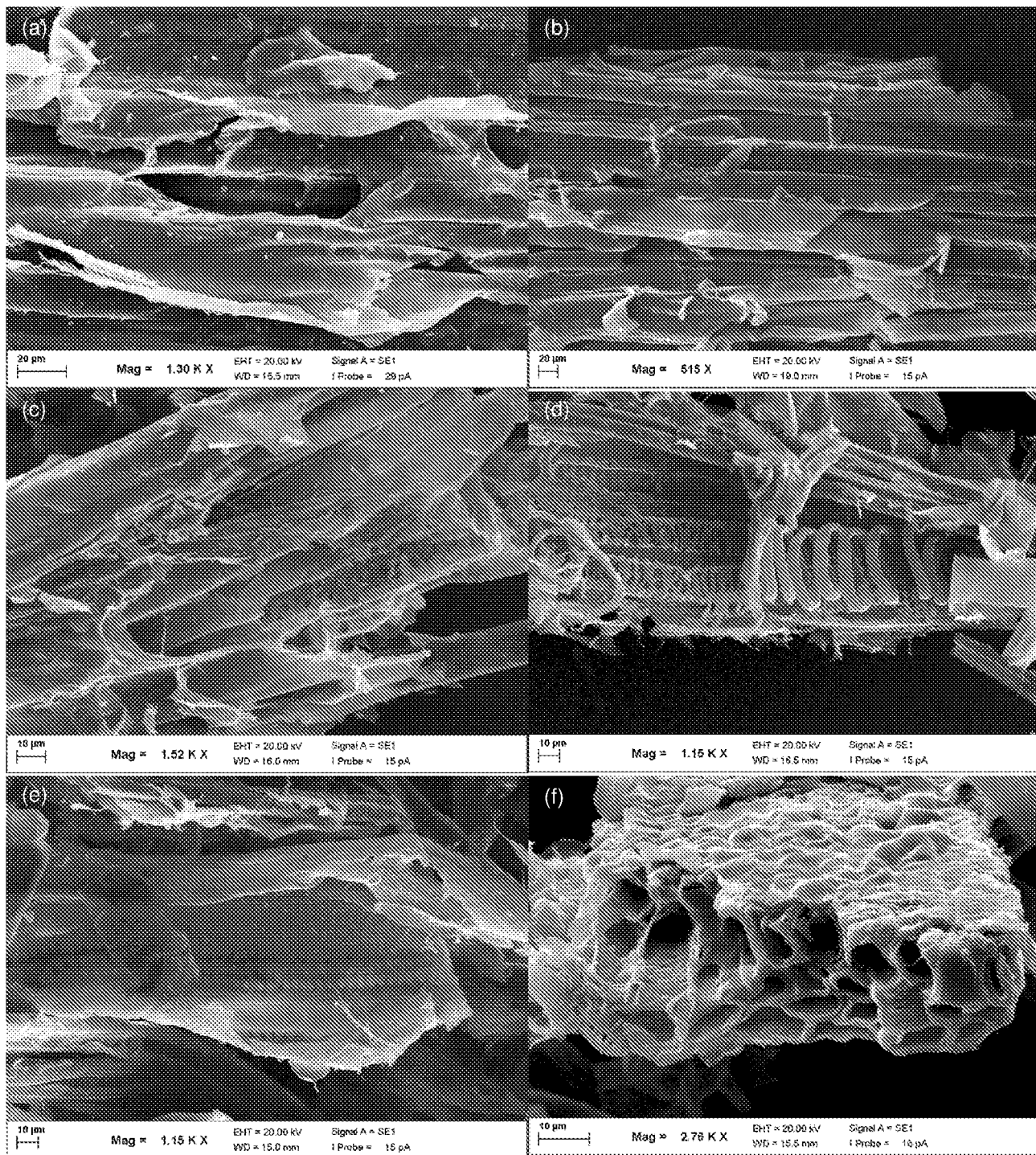


Figura 6

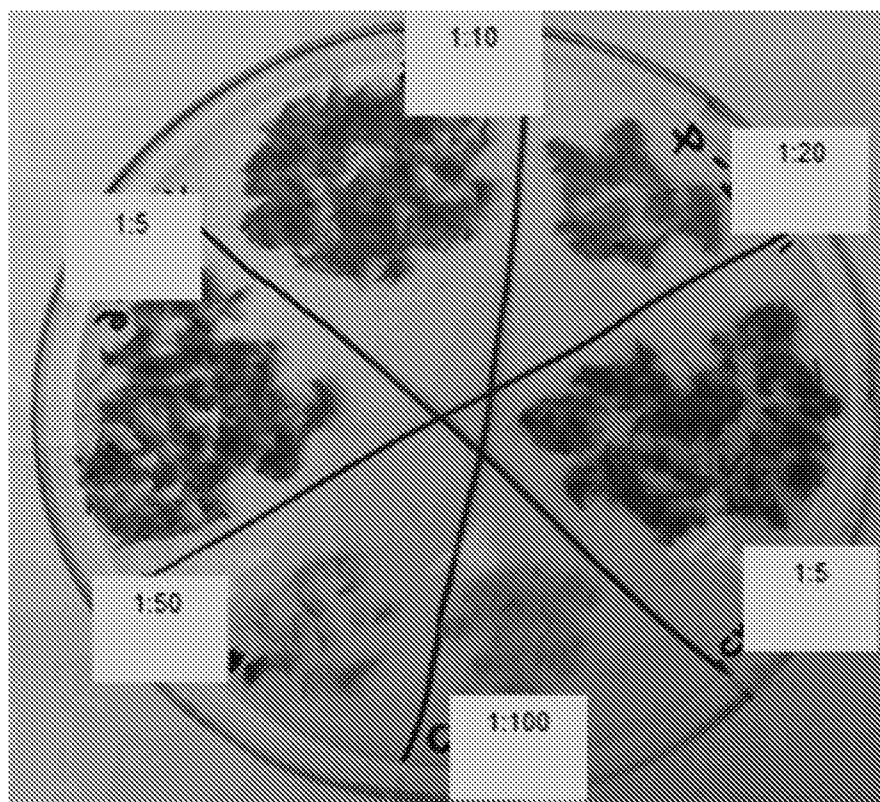


Figura 7

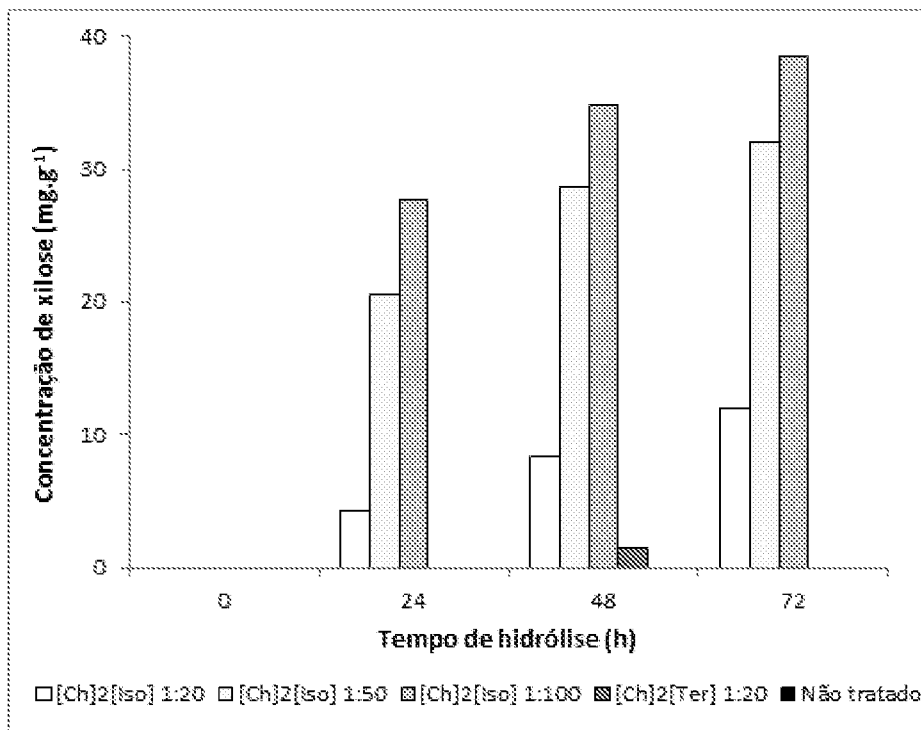
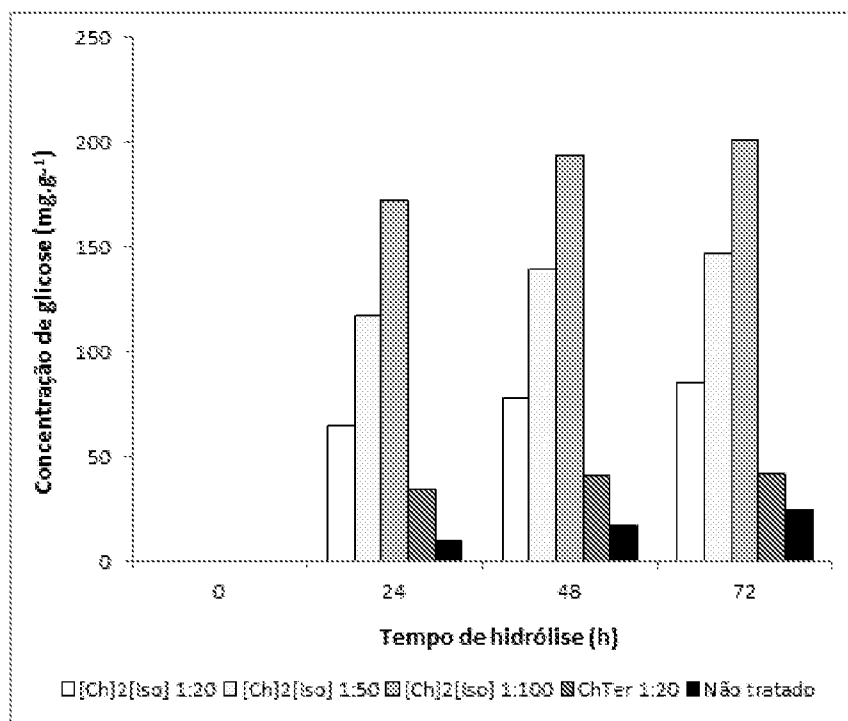


Figura 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2019/050213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C12P 7/10 (2006.01), C12P 7/02 (2006.01), C12P 7/40 (2006.01), C08L 1/02 (2006.01), C08J 3/00 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C12P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Base de patentes do INPI-BR (SINPI), Plataforma Lattes (<http://lattes.cnpq.br/>)

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DERWENT, REGISTRY, CAPLUS, BIOSIS, EMBASE, SCISEARCH, MEDLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CASTRO, A. M. <i>et al.</i> Design and characterization of novel choline-based phthalic salts: a case study for sugarcane bagasse pretreatment. Chemistry Select. September 2017. Vol. 2, No. 26, pages : 2039-8042. doi: 10.1002/slct.201701199. Abstract, last paragraph from page 8040, last paragraph from first column from page 8041, Table 2, Figure 1, pages 2 and 3 the "support informations".	1 a 10
A	AN, YX. <i>et al.</i> Pretreatment of lignocellulosic biomass with renewable cholinium ionic liquids: Biomass fractionation, enzymatic digestion and ionic liquid reuse. BIORESOURCE TECHNOLOGY. 2015. Vol. 192, pages : 165-171. doi: 10.1016/j.biortech.2015.05.064. Abstract, section "Methods".	1 a 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 July 2019 (20.07.2019)

Date of mailing of the international search report

20 August 2019 (20.08.2019)

Name and mailing address of the ISA/ BR

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2019/050213

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ASAKAWA, A. <i>et al.</i> Cholinium ionic liquid/cosolvent pretreatment for enhancing enzymatic saccharification of sugarcane bagasse. INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS. 2016. Vol. 86, Pages: 113-119. doi: 10.1016/j.indcrop.2016.03.046. Abstract, section "Materials and Methods". -----	1 a 10
A	HOU, X. D. <i>et al.</i> Effect of Anion Structures on Cholinium Ionic Liquids Pretreatment of Rice Straw and the Subsequent Enzymatic Hydrolysis. BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEERING. 2015. Vol. 112, Pages: 65-73. doi: 10.1002/bit.25335. Abstract, section "Materials and Methods", last paragraph of the first column of page 70, Schema 1 Figure 2. -----	1 a 10
A	LIU, C. F. <i>et al.</i> Preparation of sugarcane bagasse cellulosic phthalate using an ionic liquid as reaction medium. Carbohydrate Polymers. 2007. Vol. 68, No. 1, Pages: 17-25. doi: 10.1016/j.carbpol.2006.07.002. Abstract, section "Experimental". -----	1 a 10
A	US 2008190013 A1 (UNIV NORTH CAROLINA STATE) 14 agosto 2008 (2008-08-14) Abstract, paragraphs [0017], [0035] and [0036]. -----	1 a 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/BR2019/050213

US 2008190013 A1

2008-08-14

US 8182557 B2
WO 2008098032 A2

2012-05-22
2008-08-14

A. CLASSIFICAÇÃO DO OBJETO

C12P 7/10 (2006.01), C12P 7/02 (2006.01), C12P 7/40 (2006.01), C08L 1/02 (2006.01), C08J 3/00 (2006.01)

De acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC) ou conforme a classificação nacional e IPC

B. DOMÍNIOS ABRANGIDOS PELA PESQUISA

Documentação mínima pesquisada (sistema de classificação seguido pelo símbolo da classificação)

C12P

Documentação adicional pesquisada, além da mínima, na medida em que tais documentos estão incluídos nos domínios pesquisados

Base de patentes do INPI-BR (SINPI), Plataforma Lattes (<http://lattes.cnpq.br/>)

Base de dados eletrônica consultada durante a pesquisa internacional (nome da base de dados e, se necessário, termos usados na pesquisa)

DERWENT, REGISTRY, CAPLUS, BIOSIS, EMBASE, SCISEARCH, MEDLINE

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
X	CASTRO, A. M. <i>et al.</i> Design and characterization of novel choline-based phthalic salts: a case study for sugarcane bagasse pretreatment. Chemistry Select. Setembro de 2017. Vol. 2, No. 26, páginas: 8039-8042. doi: 10.1002/slct.201701199. Resumo, último parágrafo da página 8040, último parágrafo da primeira coluna da página 8041, Tabela 2, Figura 1, páginas 2 e 3 das "Informações de Suporte".	1 a 10
A	AN, YX. <i>et al.</i> Pretreatment of lignocellulosic biomass with renewable cholinium ionic liquids: Biomass fractionation, enzymatic digestion and ionic liquid reuse. BIORESOURCE TECHNOLOGY. 2015. Vol. 192, páginas: 165-171. doi: 10.1016/j.biortech.2015.05.064. Resumo, seção "Métodos".	1 a 10

☒ Documentos adicionais estão listados na continuação do quadro C☒ Ver o anexo de famílias das patentes

* Categorias especiais dos documentos citados:

"A" documento que define o estado geral da técnica, mas não é considerado de particular relevância.

"E" pedido ou patente anterior, mas publicada após ou na data do depósito internacional

"L" documento que pode lançar dúvida na(s) reivindicação(ões) de prioridade ou na qual é citado para determinar a data de outra citação ou por outra razão especial

"O" documento referente a uma divulgação oral, uso, exibição ou por outros meios.

"P" documento publicado antes do depósito internacional, porém posterior a data de prioridade reivindicada.

"T" documento publicado depois da data de depósito internacional, ou de prioridade e que não conflita como depósito, porém citado para entender o princípio ou teoria na qual se baseia a invenção.

"X" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada nova e não pode ser considerada envolver uma atividade inventiva quando o documento é considerado isoladamente.

"Y" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada envolver atividade inventiva quando o documento é combinado com outro documento ou mais de um, tal combinação sendo óbvia para um técnico no assunto.

"&" documento membro da mesma família de patentes.

Data da conclusão da pesquisa internacional

30/07/2019

Data do envio do relatório de pesquisa internacional:

20/08/2019

Nome e endereço postal da ISA/BR



INSTITUTO NACIONAL DA
PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Rua Marink Veiga nº 9, 6º andar
cep: 20090-910, Centro - Rio de Janeiro/RJ

Nº de fax:

+55 21 3037-3663

Funcionário autorizado

Flávia Riso Rocha

Nº de telefone:

+55 21 3037-3493/3742

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
A	ASAKAWA, A. <i>et al.</i> Cholinium ionic liquid/cosolvent pretreatment for enhancing enzymatic saccharification of sugarcane bagasse. INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS. 2016. Vol. 86, páginas: 113-119. doi: 10.1016/j.indcrop.2016.03.046. Resumo, seção “Materiais e Métodos”. -----	1 a 10
A	HOU, X. D. <i>et al.</i> Effect of Anion Structures on Cholinium Ionic Liquids Pretreatment of Rice Straw and the Subsequent Enzymatic Hydrolysis. BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEERING. 2015. Vol. 112, páginas: 65-73. doi: 10.1002/bit.25335. Resumo, seção “Materiais e Métodos”, último parágrafo da primeira coluna da página 70, Esquema 1, Figura 2. -----	1 a 10
A	LIU, C. F. <i>et al.</i> Preparation of sugarcane bagasse cellulosic phthalate using an ionic liquid as reaction medium. Carbohydrate Polymers. 2007. Vol. 68, No. 1, páginas: 17-25. doi: 10.1016/j.carbpol.2006.07.002. Resumo, seção “Experimental”. -----	1 a 10
A	US 2008190013 A1 (UNIV NORTH CAROLINA STATE) 14 agosto 2008 (2008-08-14) Resumo, parágrafos [0017], [0035] e [0036]. -----	1 a 10

Informação relativa a membros da família da patentes

PCT/BR2019/050213

Formulário PCT/ISA/210 (anexo da família de patentes) (Julho 2009)