



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

(11) PI 0920779-1 B1

(22) Data do Depósito: 01/10/2009

(45) Data de Concessão: 14/02/2018



* B R P I 0 9 2 0 7 7 9 B 1 *

(54) Título: MÉTODO DE PRODUÇÃO DE ÓLEO BIOLÓGICO.

(51) Int.Cl.: C10G 1/00; C10L 1/02; C12P 7/10

(30) Prioridade Unionista: 01/10/2008 US 61/101,805

(73) Titular(es): LICELLA PTY LIMITED. IGNITE RESOURCES PTY LTD. LICELLA FIBRE FUELS PTY LTD

(72) Inventor(es): LEN HUMPHREYS

Relatório Descrito da Patente de Invenção Para: **"MÉTODO DE PRODUÇÃO DE ÓLEO BIOLÓGICO"**.

Campo da Invenção

A invenção se destina a métodos para a conversão de
5 matéria lignocelulósica em produtos combustíveis. Mais especificamente, a invenção se destina a métodos para a geração de um produto de óleo biológico a partir de componente(s) específico(s) da matéria lignocelulósica.

Antecedentes da Invenção

10 Com o contínuo preço elevado do petróleo e dos seus crescentes custos de importação em muitos países, a produção de combustíveis alternativos ("biocombustíveis") está se tornando cada vez mais importante. Uma quantidade significativa de pesquisas nesse campo se focou na
15 conversão de matéria lignocelulósica em produtos combustíveis tais como o etanol de modo a fornecer matéria-prima alternativa e renovável para fontes de matérias-primas empobrecidas derivadas de hidrocarbonetos.

A matéria lignocelulósica consiste em polímeros de
20 hidratos de carbono (celuloses e hemiceluloses) e no polímero fenólico lignina. As tecnologias existentes para a conversão de matéria lignocelulósica em produtos combustíveis geralmente utilizam uma série de etapas que envolvem o fracionamento da biomassa seguidas de

sacarificação e fermentação. As etapas de sacarificação e fermentação são freqüentemente complexas e aumentam significativamente o custo do processo. Além disso, a hidrólise da celulose e da hemicelulose em açúcares simples adequados para fermentação é significativamente prejudicada pela presença de lignina fortemente ligada. As tecnologias existentes gastam energia significativa na diminuição do teor de lignina de frações que contêm açúcar de forma a aumentar a acessibilidade por enzimas hidrolíticas.

10 A lignina representa uma proporção significativa de matéria lignocelulósica e confere outro recurso utilizável além dos componentes de celulose e de hemicelulose. No entanto, uma grande parte dos métodos de conversão de biomassa falha na utilização eficaz do componente de
15 lignina que em vez disso vai para o lixo. Além disso, muitos dos existentes processos de produção produzem apenas etanol. Enquanto o etanol é utilizado como um combustível, o conteúdo energético em uma base de volume é de cerca de 30% menos do que os combustíveis fósseis atualmente
20 utilizados, e não é prático nos motores a diesel atuais. O etanol também atrai água, o que dificulta o armazenamento e o manuseamento.

Existe uma necessidade de métodos melhorados de conversão de matéria lignocelulósica em produtos que

contenham energia, tais como os biocombustíveis. Também existe uma necessidade para métodos de produção de biocombustíveis que explorem melhor o potencial de produção de energia da lignina.

5 Sumário da Invenção

Em um primeiro aspeto, é fornecido um método de diluição da biomassa lignocelulósica, em que o método compreende as etapas de:

(a) fracionamento da hemicelulose da biomassa com um
10 solvente,

(b) remoção da hemicelulose fracionada a partir da restante biomassa depois da etapa (a); e

(c) diluição da lignina e da celulose a partir da restante biomassa através de um solvente.

15 Em um segundo aspeto, é fornecido um método para produção de um produto de óleo biológico a partir de biomassa lignocelulósica, em que o método compreende as etapas de:

(a) fracionamento da hemicelulose da biomassa através
20 de um solvente,

(b) remoção fracionada da hemicelulose a partir da restante biomassa depois da etapa (a); e

(c) diluição da lignina e da celulose, depois da etapa (a) com um solvente, a partir da restante biomassa com um

solvente,

em que a etapa de diluição (c) produz o produto de óleo biológico.

Em um terceiro aspeto, é fornecido um método de modo a
5 produzir um produto de óleo biológico a partir da biomassa
lignocelulósica, em que o método que compreende as etapas
de:

(a) fracionamento de hemicelulose da biomassa através
de um solvente,

10 (b) remoção da hemicelulose fracionada a partir da
restante biomassa depois da etapa (a);

(c) fracionamento, quer de:

(i) lignina

(ii) celulose

15 a partir da biomassa restante depois da etapa (a); e

(d) diluição tanto da lignina como da celulose como de
ambas da etapa (c),

onde a diluição na etapa (d) produz o produto de óleo
biológico.

20 Em uma modalidade do terceiro aspeto, o fracionamento
na etapa (c) é realizado utilizando um álcool, um álcool
aquoso, ou água. O álcool, o álcool aquoso, ou a água podem
ser utilizados de modo a fracionar a lignina ou a celulose
sob condições supercríticas.

Em uma modalidade do primeiro, segundo ou terceiro aspecto, o fracionamento da hemicelulose na etapa (a) é efetuado utilizando água subcrítica.

Em uma outra modalidade do primeiro, segundo ou
5 terceiro aspecto, o fracionamento da hemicelulose utilizando água subcrítica é realizado a uma temperatura entre cerca de 100 °C e cerca de 300 °C.

Em uma modalidade adicional do primeiro, segundo ou terceiro aspecto, o fracionamento da hemicelulose utilizando
10 água subcrítica é realizado a uma pressão de entre cerca de 2 MPa (20 bar) e cerca de 4 MPa (40 bar).

Em uma modalidade adicional do primeiro, segundo ou terceiro aspecto, o fracionamento da hemicelulose utilizando água subcrítica é realizado a cerca de 190 °C e cerca de 3
15 MPa (30 bar).

Em uma modalidade do primeiro, segundo ou terceiro aspecto, o componente da hemicelulose fracionada da etapa (b) é submetido a sacarificação de forma a produzir um sacarídeo fermentável. O sacarídeo pode ser fermentado de
20 modo a produzir um álcool selecionado a partir do grupo que consiste em etanol, butanol, xilitol, manitol e arabinol.

Em um quarto aspecto, é fornecido um método para a produção de um produto de óleo biológico, em que o método compreende a etapa de diluição de um material que

compreende uma ou ambas:

(i) lignina;

(ii) celulose,

utilizando um solvente, em que a referida diluição
5 produz o produto de óleo biológico.

Em uma modalidade do primeiro, segundo, terceiro ou quarto aspeto, a diluição é feita utilizando um solvente que é um agente alquilante. O agente alquilante pode ser selecionado a partir do grupo que consiste em um alquil
10 halido, um alquilsulfato, uma olefina e um alquifosfato. O agente alquilante pode ser um álcool. O álcool pode ser um álcool C1 a C6. O álcool C1 a C6 pode ser etanol, metanol ou butanol.

O solvente pode ser aquoso. O solvente aquoso pode
15 compreender pelo menos um por cento de água com base no peso total de solvente. O solvente aquoso pode compreender pelo menos 80 por cento de água com base no peso total do solvente. O solvente aquoso pode compreender pelo menos 90 por cento de água com base no peso total do solvente.

20 Em uma modalidade do primeiro, segundo, terceiro ou quarto aspeto, a diluição é efetuada a uma temperatura de entre cerca de 230 °C e cerca de 360 °C.

Em uma outra modalidade do primeiro, segundo, terceiro ou quarto aspeto, a diluição é efetuada a uma pressão de

entre cerca de 14 MPa (140 bar) e cerca de 24 MPa (240 bar).

Em uma modalidade do primeiro, segundo, terceiro ou quarto aspeto, a diluição é efetuada a uma temperatura de
5 entre cerca de 230 °C e cerca de 360 °C, e a uma pressão de entre cerca de 14 MPa (140 bar) e cerca de 24 MPa (240 bar).

Em uma outra modalidade do primeiro, segundo, terceiro ou quarto aspeto, a diluição é efetuada a uma temperatura
10 de cerca de 320 °C e uma pressão de cerca de 18 MPa (180 bar).

Em uma modalidade do segundo, terceiro ou quarto aspeto, a etapa de diluição converte substancialmente toda a lignina em produto de óleo biológico.

15 Em uma modalidade do segundo, terceiro ou quarto aspeto, a etapa de diluição converte substancialmente toda a celulose em produto de óleo biológico.

Em uma modalidade do segundo, terceiro ou quarto aspeto, a etapa de diluição converte substancialmente toda
20 a celulose e substancialmente toda a lignina em produto de óleo biológico.

Em um quinto aspeto, é fornecido um produto de óleo biológico obtido através do método do primeiro, segundo, terceiro ou quarto aspeto.

Em um sexto aspeto, é fornecido um produto de óleo biológico obtido através do método do primeiro, segundo, terceiro ou quarto aspeto.

O produto de óleo biológico de qualquer um dos aspetos anteriores pode ser utilizado como um biocombustível, ou um
5 aditivo de biocombustível.

Em um sétimo aspeto, é fornecido um método para produção de um óleo biológico a partir da matéria celulósica, em que o método compreende as etapas de:

10 (a), dissolução da hemicelulose a partir da matéria lignocelulósica utilizando um solvente,

(b) remoção da hemicelulose dissolvida a partir da restante matéria sólida depois da etapa (a); e

(c) diluição da lignina e da celulose a partir da
15 restante matéria sólida depois da etapa (a) utilizando um solvente,

em que a etapa (c) de diluição da lignina e da celulose produz o óleo biológico.

Em uma modalidade do sétimo aspeto, a matéria
20 lignocelulósica é constituída por 10% - 35% de hemicelulose, 15% - 45% de celulose e 2% - 35% de lignina.

Em uma modalidade do sétimo aspeto, a matéria lignocelulósica é constituída por 20% - 35% de hemicelulose, 20% - 45% de celulose e de 20% - 35% de

lignina.

Em uma outra modalidade do sétimo aspecto, o solvente da etapa (c) é um álcool aquoso que compreende não mais do que dez átomos de carbono.

5 Em uma modalidade do sétimo aspecto, o álcool aquoso é etanol ou metanol.

Em uma modalidade adicional do sétimo aspecto, o álcool aquoso compreende 1% - 30% de álcool em peso.

10 Em uma outra modalidade do sétimo aspecto, o álcool aquoso compreende 5% - 30% de álcool em peso.

Em uma modalidade do sétimo aspecto, o álcool aquoso compreende cerca de 25% de álcool em peso.

Em uma outra modalidade do sétimo aspecto, o álcool aquoso compreende cerca de 20% de álcool em peso.

15 Em uma modalidade do sétimo aspecto, a etapa (c) é efetuada a uma temperatura de reação de entre 250 °C e 400 °C.

20 Em uma modalidade do sétimo aspecto, a etapa (c) é efetuada a uma temperatura de reação de entre 280 °C e 350 °C.

Em uma modalidade do sétimo aspecto, a etapa (c) é efetuada a uma temperatura de cerca de 320 °C.

Em uma modalidade do sétimo aspecto, a etapa (c) é efetuada a uma pressão de reação de entre 12 MPa e 24 MPa.

Em uma modalidade do sétimo aspeto, a etapa (c) é efetuada a uma pressão de reação de cerca de 20 MPa.

Em uma modalidade do sétimo aspeto, a lignina e a celulose da etapa (c) estão na forma de pasta.

5 Em uma modalidade do sétimo aspeto, a pasta compreende entre 2% e 45% de matéria sólida em peso.

Em uma modalidade do sétimo aspeto, a pasta compreende entre 2% e 30% de matéria sólida em peso.

10 Em uma outra modalidade do sétimo aspeto, a pasta compreende cerca de 5% de matéria sólida em peso.

Em uma modalidade do sétimo aspeto, a etapa (c) é efetuada entre 2 minutos e 60 minutos.

Em uma modalidade do sétimo aspeto, a etapa (c) é efetuada entre 2 minutos e 40 minutos.

15 Em uma modalidade do sétimo aspeto, a etapa (c) é efetuada entre 5 minutos e 30 minutos.

20 Em uma modalidade do sétimo aspeto, a etapa de diluição da hemicelulose (a) é efetuada a uma temperatura de reação entre 100 °C e 250 °C, e a uma pressão de reação entre 0,2 MPa e 5 MPa.

Em uma outra modalidade do sétimo aspeto, a etapa do solvente (a) é um ácido aquoso e o tratamento é realizado a um pH abaixo de 6,5.

Em uma modalidade do sétimo aspeto, a etapa do

solvente (a) é uma base aquosa e o tratamento é realizado a um pH acima de cerca de 7,5.

Em uma modalidade do sétimo aspeto, o solvente da etapa (a) é água.

5 Em uma modalidade do sétimo aspeto, o método ainda compreende o pré-tratamento da matéria lignocelulósica antes da etapa de diluição da hemicelulose (a).

Em uma modalidade adicional do sétimo aspeto, o pré-tratamento compreende a produção de uma pasta que
10 compreende uma mistura de um solvente e de partículas derivadas a partir da matéria lignocelulósica.

Em uma modalidade do sétimo aspeto, as partículas têm um tamanho entre cerca de 50 micrômetros e cerca de 500 micrômetros.

15 Em uma modalidade do sétimo aspeto, as partículas têm um tamanho entre cerca de 100 micrômetros e cerca de 400 micrômetros.

Em uma modalidade do sétimo aspeto, a pasta compreende entre cerca de 5% e cerca de 20% de matéria
20 lignocelulósica.

Em uma outra modalidade do sétimo aspeto, a lignina é fracionada a partir da restante matéria sólida depois da etapa (a) antes da realização da etapa de diluição (c) de modo a produzir o óleo biológico.

Em uma outra modalidade do sétimo aspeto, a celulose é fracionada a partir da restante matéria sólida depois da etapa (a) antes da realização da etapa de diluição (c) de modo a produzir o óleo biológico.

5 Em uma modalidade do sétimo aspeto, a hemicelulose dissolvida removida na etapa (b) é sujeita a sacarificação de forma a produzir um sacarídeo fermentável.

Em uma modalidade adicional do sétimo aspeto, o sacarídeo é fermentado de modo a produzir um álcool
10 selecionado a partir do grupo que consiste em etanol, butanol, xilitol, manitol e arabinol.

Em um oitavo aspeto, é fornecido um método para produção de um produto de óleo biológico a partir de um material que compreende lignina e celulose, em que o método
15 compreende o tratamento do material com um álcool aquoso supercrítico a uma temperatura de reação entre 180 °C e 350 °C e uma pressão de reação de 8 MPa e 26 MPa, em que os referidos tratamentos solvatam a lignina e a celulose produzindo o produto de óleo biológico.

20 Em uma modalidade do oitavo aspeto, o material é tratado a uma temperatura de reação entre 280 °C e 350 °C e a uma pressão de reação entre 12 MPa e 24 MPa.

Em uma modalidade do oitavo aspeto, o álcool aquoso compreende 1% a 30% de álcool em peso.

Em uma modalidade do oitavo aspeto, o álcool aquoso compreende 5% a 30% de álcool em peso.

Em uma outra modalidade do oitavo aspeto, o álcool aquoso é etanol.

5 Em um nono aspeto, é fornecido um óleo biológico obtido através do método do sétimo ou oitavo aspeto.

Em um décimo aspeto, é fornecido um óleo biológico obtido através do método do sétimo ou oitavo aspeto.

Breve Descrição Dos Desenhos

10 Uma modalidade preferida da presente invenção será agora descrita, através de um exemplo único, com referência aos desenhos anexos em que:

A Figura 1 é um gráfico que mostra os resultados de um ensaio de ácido dinitrosalicílico (DNS) efetuado em amostras de licor de hemicelulose submetidas a sacarificação utilizando enzimas hidrolíticas. As leituras da absorvância (I_{540} , no mOD) de controlos de substratos apenas e de controlos de enzimas apenas foram subtraídas às leituras obtidas a partir de amostras de enzima-substrato.

15 Os número de amostras são mostrados no eixo horizontal. O eixo vertical mostra a quantidade relativa de açúcares redutores presentes em cada amostra.

A Figura 2 é um gráfico que mostra os resultados de uma análise de cromatografia de permeação em gel (GPC), de

uma fração de óleo pesado produzido de acordo com os métodos da invenção. Eixo vertical: intensidade normalizada; eixo horizontal: peso molecular; traço claro: tempo de retenção 15 minutos; traço escuro: tempo de retenção 30 minutos.

A Figura 3 é um gráfico que mostra os resultados da análise térmica gravimétrica (TGA) de uma fração de óleo pesado produzido de acordo com os métodos da invenção. Eixo vertical: percentagem de massa perdida; eixo horizontal: temperatura ($^{\circ}\text{C}$); traço: representa os resultados a partir da produção de óleo pesado utilizando um tempo de retenção de 30 minutos.

A Figura 4 é um cromatograma que mostra os resultados de uma análise de espectroscopia de cromatografia de massa de gás (GCMS) de óleos dietílicos extraíveis de éteres derivados da fase aquosa de uma emulsão de óleo produzida de acordo com os métodos da invenção. Picos: 2,342 (Éter, 1-propenil propil), 5,600 (2 ciclopentenona-1-ona, 2-metil-), 6,949 (Fenol), 8,483 (Fenol, 2-metoxi-), 9,690 (2,3-Dimetilhidroquinona), 10,590 (Fenol, 4-etil-2-metoxi-), 10,625 (1,2-Benzenodiol, 4-metil-), 11,433 (Fenol, 2-metoxi-4-propil-), 11,731 (Vanilina), 12,374 (Fenol, 2-metoxi-).

A Figura 5 é um cromatograma que mostra os resultados

de uma análise de espectroscopia de cromatografia de massa de gás (GCMS) de uma fração de óleo pesado produzido de acordo com os métodos da invenção dissolvido em tetrahidrofurano. Picos: 10,585 (Fenol, 4-etil-2-metoxi-),
 5 11,433 (Fenol, 2-metoxi-4-propil-), 17,067 (Ácido oleico),
 17,742 (2-isopropil-10-metilfenantreno), 18,343 (3-(3-hidróxi-4-metoxifenil)-1-alanina), 18,442 ((-)-Nortrachelogenina), 18,686 (ácido 1-Fenantrenecarboxílico, 1, 2, 3, 4, 4a, 9, 10, 10a-octa-hidro-1,4a-dimetil-7-(1-metiletil)-, éster metílico, [1R-(1.alfa., 4a.beta, 10a.alfa.)]), 18,981 (ácido 1-Fenantrenecarboxílico, 1, 2, 3, 4, 4a, 9, 10, 10a-octa-hidro-1,4a-dimetil-7-(1-metiletil)-, [1R (1.alfa, 4a.beta,10a.alfa)]), 20,016 (7-(3,4-metilenodióxi)- tetrahidrobenzofuranona), 21,368
 15 (Carinol).

Definições

Conforme utilizado nesta aplicação, a forma singular "um", "uma" e "o" incluem as referências no plural a menos que o contexto indique claramente o contrário. Por exemplo,
 20 o termo "uma partícula" também inclui uma pluralidade de partículas.

Conforme utilizado neste documento, o termo "que compreende" significa "que inclui". Variações da palavra "compreendendo", como "compreende" e "compreendem", têm da

mesma forma significados variados. Assim, por exemplo, um material "compreendendo" lignina e celulose pode ser exclusivamente constituído por lignina e celulose ou pode incluir outras substâncias.

5 Conforme utilizado neste documento, os termos "matéria lignocelulósica" e "biomassa lignocelulósica" são utilizados indistintamente e têm o mesmo significado. Os termos incluem qualquer substância que compreenda lignina, celulose e hemicelulose.

10 Conforme utilizado neste documento, o termo "solvente aquoso" se refere a um solvente que contenha pelo menos um por cento de água com base no peso total do solvente.

 Conforme utilizado neste documento, o "etanol aquoso" se refere a um solvente de etanol que contenha pelo menos
15 um por cento de água com base no peso total do solvente.

 Conforme utilizado neste documento, o termo "sacarídeo", abrange qualquer molécula que compreenda uma ou mais unidades de monossacarídeos. Exemplos de sacarídeos incluem, mas não estão limitados a, celulose, hemicelulose,
20 polissacarídeos, oligossacarídeos, dissacarídeos e monossacarídeos. "Sacarídeos" também incluem glicoconjugados, tais como glicoproteínas e glicolipídeos. Todas as formas estereoisoméricas e enantioméricas de sacarídeos são abrangidas pelo termo.

Conforme utilizado neste documento, uma substância "supercrítica" (por exemplo, um solvente supercrítico) se refere a uma substância que é aquecida acima da sua temperatura crítica e pressurizada acima da sua pressão crítica (isto é, uma substância a uma temperatura e pressão
5 acima do seu ponto crítico). O termo "supercrítico" abrange igualmente as condições de temperatura e/ou pressão que são uma pequena, embora não substancial, quantidade (por exemplo, cerca de 5%) abaixo do ponto crítico da substância
10 em questão (isto é, "subcrítico"). Dessa forma, o termo "supercrítico" também abrange o comportamento oscilatório em torno do ponto crítico de uma substância (isto é, o movimento a partir de condições supercríticas até condições subcríticas e vice-versa). Por exemplo, um solvente que tem
15 um ponto crítico de 305 graus Kelvin e 4,87 atmosferas pode, para efeitos da presente invenção, ser ainda considerado como sendo "supercrítico" a uma temperatura ligeiramente inferior (por exemplo, entre 290 graus e 305 graus Kelvin) e/ou a uma pressão um pouco menor (por
20 exemplo, entre 4,63 e 4,87 atmosferas).

Deve ser entendido que a utilização, neste documento, do termo "cerca de" em referência a um valor numérico recitado (por exemplo, uma pressão de reação, temperatura e pH), inclui o valor numérico citado e os valores numéricos

dentro de mais ou menos dez por cento do valor citado.

Será entendido que a utilização do termo "entre" ao se referir a uma escala de valores numéricos engloba os valores numéricos em cada extremidade da escala. Por exemplo, uma escala de temperatura entre 10 °C e 15 °C é inclusiva das temperaturas de 10 °C e de 15 °C.

Qualquer descrição de documentos anteriores à técnica neste documento, ou declarações neste documento derivadas ou com base em tais documentos, não é uma admissão de que os documentos ou declarações derivados fazem parte do conhecimento comum geral da técnica relevante na Austrália ou em qualquer outro lugar.

Para efeitos de descrição todos os documentos referidos neste documento são incorporados por referência, exceto se declarado de outra forma.

Descrição Detalhada da Invenção

A invenção confere métodos para geração de um produto de óleo biológico a partir da matéria lignocelulósica sem a necessidade de hidrólise enzimática ou fermentação. A matéria lignocelulósica tratada de acordo com os métodos da invenção é geralmente submetida a uma etapa de remoção de hemicelulose seguida por conversão direta da restante matéria (que compreende predominantemente lignina e celulose) em um produto de óleo biológico estável. O

produto de óleo biológico pode ser utilizado diretamente, processado de forma a gerar outros produtos (por exemplo, combustíveis), ou utilizado como aditivo do combustível. A hemicelulose separada de acordo com os métodos da invenção
5 pode ser convertida em produtos tais como os álcoois.

As tecnologias existentes têm demonstrado que a matéria lignocelulósica pode ser solubilizada com solventes supercríticos. No entanto, muitas vezes, os produtos gerados contêm quantidades significativas de conteúdos como
10 alcatrão e são difíceis de processar. Se acredita que os três componentes principais da matéria lignocelulósica (isto é, lignina, celulose e hemicelulose) têm diferentes reatividades. Em particular, se pensa que a hemicelulose é propensa a excessivas conversões levando a materiais
15 altamente instáveis e/ou carbonizados, enquanto se acredita que as outras duas frações (lignina e celulose), reagem mais lentamente. As altas temperaturas associadas com o tratamento supercrítico são suscetíveis de induzir a dissolução da hemicelulose bem antes da lignina e da
20 celulose reagirem de forma significativa. Desse modo os açúcares derivados da hemicelulose, desidratam rapidamente, criando vínculos duplos e moléculas cíclicas altamente reativas (por exemplo, furfural), que polimerizam facilmente e que produzem conteúdos do tipo alcatrão se não

estiverem estabilizadas. Isso compromete de forma significativa a eficiência das etapas subseqüentes (por exemplo, a sacarificação e a fermentação) utilizadas nas atuais tecnologias de modo a gerar os biocombustíveis. Os métodos da invenção contornam este problema através do fornecimento de uma primeira etapa de separação da hemicelulose sob condições suaves, minimizando desse modo a desidratação do açúcar e a formação de moléculas do tipo alcatrão durante o processamento dos componentes de lignina e de celulose.

10 A solubilização da matéria lignocelulósica utilizando as tecnologias atuais é geralmente um precursor para as seguintes etapas de sacarificação e de fermentação necessárias para a produção de biocombustível. Estas etapas adicionais são muitas vezes complexas e aumentam significativamente o custo do processo. Além disso, a 15 sacarificação da celulose e/ou da hemicelulose solubilizada em cadeias de açúcar de um comprimento adequado para a fermentação é geralmente prejudicada pela presença de lignina fortemente ligada. Os métodos da invenção contornam este problema ao facilitarem a conversão direta de lignina 20 e de celulose em um produto de óleo biológico, sem terem a necessidade das etapas de sacarificação e de fermentação.

Sem estar limitado a um mecanismo ou modo de ação particular, se acredita que o tratamento da matéria que

compreende lignina e celulose de acordo com os métodos da invenção facilita a dilatação da lignina e/ou da celulose e a estabilização química do produto de óleo biológico formado, minimizando, dessa forma, a polimerização em 5 conteúdos do tipo alcatrão. Se acredita que a dilatação mecânica da celulose e/ou da lignina ajuda a "abrir" o substrato o tornando mais acessível para hidrólise e despolimerização. A estabilização química do produto de óleo biológico pode ocorrer através de várias interações, 10 que incluem a alquilação e a eliminação de radicais livres. Por exemplo, a alquilação dos grupos reativos em celulose e/ou lignina é suscetível de prevenir que as espécies altamente reativas se polimerizem. Além disso, a eliminação de radicais livres através do solvente (por exemplo, 15 através da formação de radicais hidroxí e/ou de radicais etoxi) pode converter radicais aromáticos em radicais não aromáticos. Isto pelo seu lado pode reduzir o potencial de ligação cruzada envolvendo os produtos aromáticos e o óleo biológico.

20 De acordo com isso, o processamento da matéria lignocelulósica, de acordo com os métodos da invenção contorna uma série de deficiências associadas com os métodos de produção de biocombustível existentes e também confere meios para exploração do potencial de produção de

energia da lignina.

Matéria lignocelulósica

Os métodos descritos neste documento são adequados para produção de um produto de óleo biológico a partir de um material que compreende lignina e celulose. Pode ser utilizado qualquer material que compreende lignina e celulose. O material pode incluir qualquer número de substâncias, além de lignina e de celulose. Em alternativa, o material pode ser constituído predominantemente por lignina e celulose, ou ser constituído apenas por lignina e celulose. Em certas modalidades, o material utilizado nos métodos da invenção compreende adicionalmente proteínas.

Em certas modalidades, o material utilizado nos métodos da invenção é matéria lignocelulósica. Em geral, a matéria lignocelulósica se refere a uma substância que compreende os componentes da lignina, da celulose e da hemicelulose.

A proporção relativa de lignina, hemicelulose e celulose em uma dada amostra irá depender da natureza da matéria lignocelulósica.

Por exemplo, em algumas modalidades a matéria lignocelulósica utilizada nos métodos da invenção compreende 2 - 35% de lignina, 15 - 45% de celulose e 10 - 35% de hemicelulose.

Em outras modalidades, a matéria lignocelulósica utilizada nos métodos da invenção compreende 20 - 35% de lignina, 20 - 45% de celulose e 20 - 35% de hemicelulose.

Em outras modalidades, o conteúdo de lignina na
5 matéria lignocelulósica é mais do que 35%, ou menos do que 20%, o conteúdo de celulose é mais do que 45% ou menos do que 20%, e o conteúdo de hemicelulose é mais do que 35% ou menos do que 20%.

Em algumas modalidades, a matéria lignocelulósica
10 compreende pelo menos cerca de 10% de lignina, pelo menos cerca de 15% de celulose, e pelo menos cerca de 10% de hemicelulose.

Em outras modalidades, a matéria lignocelulósica compreende pelo menos cerca de 15% de lignina, pelo menos
15 cerca de 20% de celulose, e pelo menos cerca de 15% de hemicelulose.

Em modalidades adicionais, a matéria lignocelulósica compreende pelo menos cerca de 20% de lignina, pelo menos
cerca de 25% de celulose, e pelo menos cerca de 20% de
20 hemicelulose.

Em algumas modalidades, a matéria lignocelulósica compreende pelo menos cerca de 25% de lignina, pelo menos
cerca de 30% de celulose, e pelo menos cerca de 25% de
hemicelulose.

O destinatário qualificado irá reconhecer que os métodos descritos neste documento não são constrangidos pelas proporções relativas de lignina, hemicelulose e celulose em uma determinada fonte de matéria
5 lignocelulósica.

A matéria lignocelulósica para utilização nos métodos da invenção pode ser derivada a partir de qualquer fonte.

Por exemplo, a matéria das plantas lenhosas pode ser utilizada como uma fonte de material lignocelulósico.
10 Exemplos de plantas lenhosas adequadas incluem, mas não estão limitados a, pinheiro (por exemplo, *Pinus radiata*), videoeiro, eucalipto, bambu, faias, abeto, abeto branco, cedro, salgueiro, choupo e álamo. As plantas lenhosas podem ser plantas lenhosas rebentadas por touça (por exemplo,
15 salgueiro rebentado por touça, álamo rebentado por touça).

A título de exemplo, apenas, a proporção de hemicelulose na matéria das plantas lenhosas pode ser de entre cerca de 15% e cerca de 40%, a proporção de celulose pode ser de entre cerca de 30% e cerca de 60%, e a
20 proporção de lignina pode ser de entre cerca de 5 % e cerca de 40%. De preferência, a proporção de hemicelulose da matéria das plantas lenhosas está entre cerca de 23% e cerca de 32%, a proporção de celulose entre cerca de 38% e cerca de 50%, e a proporção de lignina entre cerca de 15% e

cerca de 25%.

Adicionalmente ou em alternativa, a matéria da planta fibrosa pode ser utilizada como uma fonte de matéria lignocelulósica, exemplos não limitativos dos quais incluem (por exemplo, switchgrass - *Panicum virgatum*) capim, aparas de grama, linho, sabugo de milho, palha de milho, canas, bambu, bagaço de cana, cânhamo, sisal, juta, canibas, palha, palha de trigo, bananeira, algodoeiro, cânhamo de hibisco, casca de arroz, e os pelos do coco.

Fontes agrícolas adequadas da matéria lignocelulósica incluem, mas não se limitam a, culturas agrícolas, resíduos de colheita, e resíduos de instalações de processamento de grãos (por exemplo, cascas de trigo / aveia, barbas de milho etc.) Em geral, as matérias-primas agrícolas podem incluir galhos, arbustos, canas, milho e palha de milho, culturas energéticas, florestas, frutas, flores, grãos, ervas, plantas herbáceas, folhas, cascas, agulhas, troncos, raízes, mudas, culturas lenhosas de curta rotação, arbustos, gramíneas de transição, árvores, cipós, madeiras duras e madeiras macias.

Adicionalmente ou em alternativa, a matéria lignocelulósica pode ser derivada a partir de florestas comerciais ou virgens (por exemplo, árvores, mudas, restos de madeira tais como galhos, folhas, cascas, troncos,

raízes e produtos derivados da transformação de materiais).

Adicionalmente ou em alternativa, os produtos e subprodutos que compreendem a matéria lignocelulósica podem ser utilizados como uma fonte de material lignocelulósico.

5 Exemplos não limitativos incluem materiais relacionados com madeira e resíduos lenhosos (por exemplo, resíduos agrícolas, ou resíduos de processamentos florestais ou de madeira, resíduos ou subproduto que saem dos produtos de madeira, dos resíduos das serragens e das fábricas de papel
10 e dos cortes rasos, serragens, painéis de partículas e folhas) e produtos industriais (por exemplo, polpa, papel, lamas do fabrico de papel, placas de cartão, tecidos e roupas, dextrano, e rayon).

A matéria lignocelulósica pode, opcionalmente, ser
15 pré-tratada antes da realização dos métodos da invenção. Por exemplo, podem ser utilizados métodos mecânicos e/ou químicos de forma a romper a estrutura da matéria lignocelulósica. Exemplos não limitativos de métodos de pré-tratamento mecânico incluem pressão, gradagem,
20 agitação, corte, moagem, compressão / expansão, ou outros tipos de ação mecânica. O pré-tratamento da matéria lignocelulósica pode ser efetuado utilizando um aparelho mecânico, por exemplo, uma extrusora, um recipiente de pressão, ou um reator de batelada.

Os métodos de pré-tratamento podem incluir o tratamento com calor. Por exemplo, podem ser utilizados métodos de pré-tratamento com explosão a vapor de modo a romperem a estrutura da matéria lignocelulósica. Em geral, os métodos de pré-tratamento com explosão a vapor envolvem a exposição da matéria ao vapor de alta pressão em um ambiente contido antes de o produto resultante ser explosivamente descarregado para uma pressão atmosférica. O pré-tratamento com explosão a vapor pode envolver adicionalmente a agitação da matéria lignocelulósica.

Em modalidades preferidas, a matéria lignocelulósica para utilização nos métodos da invenção é fornecida na forma de uma pasta. A pasta pode ser gerada, por exemplo, através da conversão da matéria lignocelulósica em um pó de tamanho de partículas adequado (por exemplo, através de gradagem, agitação, trituração, moagem, compressão / expansão e/ou outros tipos de ação mecânica) e da mistura com um líquido adequado (por exemplo, água ou álcool aquoso).

O tamanho das partículas de matéria sólida incluída na mistura pode estar entre cerca de 10 micrômetros e cerca de 10.000 micrômetros. Por exemplo, o tamanho das partículas de matéria sólida incluída na mistura pode ser de pelo menos cerca de 1.000, 2.000, 3.000, 4.000, 5.000, 6.000,

7.000, 8.000 ou 9.000 micrômetros. Em alternativa, o tamanho da partícula pode estar entre cerca de 10 micrômetros e 50 micrômetros, entre cerca de 10 micrômetros e cerca de 100 micrômetros, entre cerca de 10 micrômetros e cerca de 400 micrômetros, entre cerca de 10 micrômetros e cerca de 500 micrômetros, entre cerca de 100 micrômetros e cerca de 200 micrômetros, entre cerca de 100 micrômetros e cerca de 300 micrômetros, entre cerca de 100 micrômetros e cerca de 500 micrômetros, ou entre cerca de 100 micrômetros e cerca de 1.000 micrômetros.

Em uma modalidade, o tamanho das partículas está entre cerca de 100 micrômetros e cerca de 400 micrômetros.

Em outra modalidade, o tamanho das partículas está entre cerca de 50 micrômetros e cerca de 500 micrômetros.

Em outra modalidade, o material sólido é serradura e o tamanho da partícula se situa entre cerca de 150 micrômetros e cerca de 300 micrômetros.

A concentração de resíduos sólidos na pasta pode ser elevada (por exemplo, acima de cerca de 50% p/v). Em alternativa, a concentração de resíduos sólidos na pasta pode estar entre 1% e cerca de 50%, entre cerca de 1% e cerca de 40%, entre cerca de 1% e cerca de 30%, entre cerca de 1% e cerca de 20%, ou entre cerca de 1% e cerca de 10% p/v.

Em certas modalidades, a concentração de resíduos sólidos na pasta está entre cerca de 5% e cerca de 20% p/v.

Em uma modalidade, o material sólido é serradura e a concentração de resíduos sólidos na pasta é de cerca de 10%
5 p/v.

Em modalidades alternativas, os métodos da invenção são realizados utilizando um material que compreende lignina sem celulose. Conforme utilizado neste documento um material que compreende lignina "sem celulose" será
10 entendido como incluindo um material sem celulose, mas também um material que compreenda uma pequena quantidade de celulose (conforme pode ser o caso depois da purificação ou do fracionamento da lignina a partir de um material mais complexo).

15 Em outra modalidade alternativa, os métodos da invenção são realizados utilizando um material que compreende celulose sem lignina. Conforme utilizado neste documento um material que compreende celulose "sem lignina" será entendido como incluindo um material sem lignina, mas
20 também um material que compreenda uma pequena quantidade de lignina (conforme pode ser o caso depois da purificação ou do fracionamento da celulose a partir de um material mais complexo).

Uma ou mais etapas de pré-tratamento podem ser

efetuadas de forma a separar, concentrar e/ou purificar a lignina e/ou a celulose a partir das matérias-primas que compreendam substâncias adicionais.

Fracionamento de hemicelulose

5 Os métodos da invenção podem ser utilizados de forma a gerarem um produto de óleo biológico a partir de qualquer material que compreenda lignina e celulose.

Em certas modalidades, o material é matéria lignocelulósica. Em modalidades onde o material é matéria
10 lignocelulósica, a hemicelulose pode ser fracionada antes de converter a lignina e a celulose em um óleo biológico.

O "fracionamento" da hemicelulose a partir da matéria lignocelulósica conforme contemplado neste documento se refere a um processo em que a hemicelulose é parcialmente
15 ou totalmente separada dos outros componentes (por exemplo, da lignina e/ou da celulose) da mesma matéria.

Depois do fracionamento da hemicelulose, a restante matéria sólida que compreende predominantemente lignina e celulose pode ser tratada com um solvente de forma a
20 produzir um produto de óleo biológico utilizando os métodos da invenção.

Em modalidades alternativas, a restante matéria sólida pode ser separada ou substancialmente separada em componentes de lignina e de celulose, em que cada uma ou

ambas podem ser tratadas de modo a produzir um produto de óleo biológico utilizando os métodos da invenção.

A matéria lignocelulósica pode, opcionalmente, ser pré-tratada antes do fracionamento da hemicelulose, por exemplo, conforme descrito na seção acima intitulada "Fracionamento da matéria lignocelulósica". O fracionamento da hemicelulose a partir da matéria lignocelulósica envolve geralmente a clivagem de ligações químicas específicas. Por exemplo, as ligações covalentes cruzadas entre a hemicelulose e a lignina podem ser quebradas de modo a facilitar o fracionamento. Isto pode envolver a clivagem das ligações éster, por exemplo, entre o carbono- α da subunidade fenilpropânica em lignina e o grupo carboxilato livre de ácidos urônicos e ácidos aromáticos em hemicelulose.

Adicionalmente ou em alternativa, a clivagem de ligações éster entre o carbono- α da subunidade fenilpropânica em lignina e hidroxilos em hemicelulose tais como a L-arabinose (O-5), D-glicose ou D-manose (O-6), O-2 xilose, O-3 xilose ou hidroxilo glicosídico (O-1) também podem ocorrer durante o fracionamento das cadeias de hemicelulose da lignina.

O fracionamento da hemicelulose também pode envolver a clivagem das ligações existentes entre a hemicelulose e a

celulose (por exemplo, ligações de hidrogênio) e/ou as ligações dentro da estrutura da hemicelulose (por exemplo as ligações $\beta(1 \rightarrow 4)$ entre as unidades de monossacarídeo ou ligações de ramos laterais $\alpha(1 \rightarrow 6)$).

5 O fracionamento da hemicelulose, de acordo com os métodos da invenção irá geralmente envolver a utilização de um ou mais solventes. Qualquer solvente capaz de diluir a hemicelulose pode ser potencialmente utilizado, exemplos não limitativos dos quais incluem água, soluções ácidas
10 aquosas, soluções alcalinas aquosas e solventes orgânicos. Condições de reação apropriadas para a dissolução da hemicelulose a partir da matéria lignocelulósica dependerão do solvente ou solventes específicos utilizados, e da natureza do material lignocelulósico inicial.

15 De preferência, o fracionamento da hemicelulose é efetuado sob condições suaves, minimizando desse modo a desidratação do açúcar e a formação de moléculas do tipo alcatrão através da polimerização.

Em modalidades preferidas, a hemicelulose é fracionada
20 através da dissolução em solução aquosa. Em geral, a dissolução da hemicelulose em solução aquosa tipicamente também envolverá a hidrólise parcial da hemicelulose. Exemplos de soluções aquosas adequadas para a dissolução e hidrólise parcial da hemicelulose incluem soluções ácidas

aquosas, soluções alcalinas aquosas e soluções aquosas de pH neutro (isto é, pH de cerca de 7,0).

Uma solução alcalina aquosa adequada pode ter um pH acima de cerca de 7,0, ou acima de 7,5. Por exemplo, uma
5 solução alcalina aquosa adequada pode ter um pH entre cerca de 7,0 e cerca de 11,0. Em certas modalidades, a solução alcalina aquosa tem um pH entre cerca de 7,0 e cerca de 10,5, entre cerca de 8,0 e cerca de 10,5, entre cerca de 7,0 e cerca de 10,0, entre cerca de 7,0 e cerca de 9,5,
10 entre cerca de 7,0 e cerca de 9,0, entre cerca de 7,0 e cerca de 8,5, entre cerca de 7,0 e cerca de 8,0, entre cerca de 7,2 e cerca de 8,0, ou entre cerca de 7,0 e 7,5.

Uma solução ácida aquosa adequada pode ter um pH abaixo de cerca de 7,0, ou abaixo de cerca de 6,5. Por
15 exemplo, uma solução ácida aquosa adequada pode ter um pH entre cerca de 2,0 e cerca de 7,0, ou entre cerca de 3,0 e cerca de 7,0. Em certas modalidades, a solução ácida aquosa tem um pH entre cerca de 3,5 e cerca de 6,0, entre cerca de 3,5 e cerca de 7,0, entre cerca de 4,0 e cerca de 7,0,
20 entre cerca de 4,5 e cerca de 7,0, entre cerca de 5,0 e cerca de 7,0, entre cerca de 5,5 e cerca de 7,0, entre cerca de 6,0 e cerca de 7,0, entre cerca de 6,0 e cerca de 6,8, ou entre cerca de 6,5 e cerca de 7,0.

Em uma modalidade preferida, a hemicelulose é

fracionada a partir da biomassa lignocelulósica em solução aquosa de pH neutro (por exemplo, pH 7,0) ou pH substancialmente neutro.

Em outra modalidade preferida, a hemicelulose é
5 fracionada a partir de biomassa lignocelulósica na solução aquosa a um pH entre cerca de 6,5 e cerca de 7,5.

Em outra modalidade preferida, a hemicelulose é fracionado a partir de biomassa lignocelulósica na solução ácida aquosa a um pH de cerca de 2,0.

10 Na maioria dos casos, o pH da mistura de reação pode ser ajustado através da adição de um ácido ou de uma base adequada.

Exemplos não limitativos de ácidos adequados que possam ser utilizados de forma a ajustar o pH de uma
15 mistura de reação incluem o ácido clorídrico, o ácido trifluoroacético, o ácido sulfúrico, o ácido sulfuroso e ácidos orgânicos tais como o ácido propiônico, o ácido láctico, o ácido cítrico ou o ácido glicólico. Adicionalmente ou em alternativa, o dióxido de carbono pode
20 ser adicionado à mistura de reação de modo a obter um pH ácido (isto é, um pH abaixo de 7,0).

Exemplos não limitativos de bases adequadas que podem ser utilizadas de forma a ajustar o pH de uma mistura de reação incluem hidróxido de sódio, hidróxido de potássio,

hidróxido de amônio, carbonatos e bicarbonatos.

Os métodos através dos quais pode ser determinado o pH de uma mistura de reação são conhecidos na técnica, e descritos, por exemplo em Gallagher e Wiley (Eds) *Current*
5 *Protocols Essential Laboratory Techniques* John Wiley & Sons, Inc (2008).

A dissolução da hemicelulose, em solução aquosa pode ser efetuada a qualquer temperatura de reação (em combinação com qualquer uma das escalas ou valores de pH
10 acima referidos). Por exemplo, a dissolução da hemicelulose em solução aquosa pode ser efetuada a uma temperatura de reação de entre cerca de 120 °C e cerca de 250 °C. Em certas modalidades da invenção, a temperatura de reação está entre cerca de 130 °C e cerca de 250 °C, entre cerca
15 de 140 °C e cerca de 250 °C, entre cerca de 150 °C e cerca de 250 °C, entre cerca de 160 °C e cerca de 250 °C, entre cerca de 170 °C e cerca de 250 °C, entre cerca de 180 °C e cerca de 250 °C, entre cerca de 190 °C e cerca de 250 °C, entre cerca de 200 °C e cerca de 250 °C, entre cerca de 210
20 °C e cerca de 250 °C, entre cerca de 220 °C e cerca de 250 °C, entre cerca de 230 °C e cerca de 250 °C, entre cerca de 240 °C e cerca de 250 °C, entre cerca de 120 °C e cerca de 240 °C, entre cerca de 120 °C e cerca de 230 °C, entre cerca de 120 °C e cerca de 220 °C, entre cerca de 120 °C e

210 °C, entre cerca de 120 °C e cerca de 200 °C, entre
cerca de 120 °C e cerca de 190 °C, entre cerca de 120 °C e
cerca de 180 °C, entre cerca de 120 °C e cerca de 170 °C,
entre cerca de 120 °C e cerca de 160 °C, entre cerca de 120
5 °C e cerca de 150 °C, entre cerca de 120 °C e cerca de 140
°C ou entre cerca de 120 °C e cerca de 130 °C.

Em uma modalidade preferida, a hemicelulose é
fracionado a partir da matéria lignocelulósica a
temperaturas de reação que variam de cerca de 120 °C a
10 cerca de 190 °C.

As temperaturas de reação adequadas podem ser obtidas,
por exemplo, através da realização do processo de
dissolução da hemicelulose em um aparelho mecânico tal como
um reator de batelada ou vaso de pressão. A execução da
15 dissolução da hemicelulose em um aparelho mecânico, também
pode permitir a alteração da pressão aplicada às
temperaturas de funcionamento previstas.

A hidratação da hemicelulose em solução aquosa pode
ser efetuada a qualquer pressão de reação (em combinação
20 com qualquer uma das escalas / valores de temperaturas de
reação e/ou do pH de reação acima referidos).

Por exemplo, a dissolução da hemicelulose em solução
aquosa pode ser efetuada a uma pressão de reação de entre
cerca de 0,1 MPa (1 bar) e cerca de 25 MPa (250 bar), entre

cerca de 0,1 MPa (1 bar) e cerca de 10 MPa (100 bar), entre
cerca de 0,1 MPa (1 bar) e cerca de 5 MPa (50 bar), de
preferência entre cerca de 0,2 MPa (2 bar) e cerca de 5 MPa
(50 bar), e mais de preferência entre cerca de 1 MPa (10
5 bar) e cerca de 4 MPa (40 bar).

Em uma modalidade preferida, a hemicelulose é
fracionada a partir da matéria lignocelulósica a uma
pressão de reação de entre cerca de 0,2 MPa (2 bar) e cerca
de 5 MPa (50 bar).

10 Em outra modalidade preferida, a hemicelulose é
fracionada a partir da matéria lignocelulósica a uma
pressão de reação de entre cerca de 1 MPa (10 bar) e cerca
de 4 MPa (40 bar).

Em geral, as reações são efetuadas por um período de
15 tempo suficiente para dissolver substancialmente toda a
hemicelulose, ou, a maioria da hemicelulose da matéria
lignocelulósica.

Por exemplo, uma reação pode ser efetuada sob
condições definidas por uma combinação de qualquer uma das
20 escalas / valores da temperatura de reação, da pressão de
reação e/ou do pH de reação acima referidos durante menos
de 20 minutos. Em algumas modalidades, a reação é efetuada
durante entre cerca de 2 minutos e cerca de 20 minutos. Em
outras modalidades, a reação é efetuada a partir de entre

cerca de 5 minutos e cerca de 15 minutos. Em outras modalidades, a reação é efetuada por um período de mais de 20 minutos.

Condições de reação ótimas para a dissolução da hemicelulose da matéria lignocelulósica irão, em último caso, depender de fatores que incluem o tipo de material lignocelulósico sob tratamento e os solventes específicos utilizados. Por exemplo, os fatores tais como a temperatura e o pH da mistura de reação, a isotonicidade, a quantidade de material lignocelulósico e solvente, e a duração do tempo de reação podem ser variados de modo a otimizar a reação.

Condições de reação ótimas serão facilmente perceptíveis para o destinatário qualificado na análise da hemicelulose dissolvida, que pode ser efetuada utilizando métodos padrão geralmente conhecido na técnica. Por exemplo, a hemicelulose dissolvida pode ser analisada utilizando técnicas de espectroscopia. As técnicas de espectroscopia adequadas incluem, mas não estão limitadas a, espectroscopia de infravermelho próximo, espectroscopia de infravermelho da transformada de Fourier, espectroscopia de ressonância magnética nuclear, espectroscopia de Raman, micro espectrofotometria UV e difração de raios X. Adicionalmente ou em alternativa, a hemicelulose dissolvida

pode ser quantificada pela cromatografia líquida de elevada performance, por exemplo, utilizando os métodos descritos em Bjerre et al., "*Quantification of solubilized hemicellulose from pretreated lignocellulose by acid hydrolysis and high performance liquid chromatography*", (1996) na publicação Riso -R-855 (EN), Riso Laboratório Nacional.

Em uma modalidade preferida, a hemicelulose é fracionada a partir da matéria lignocelulósica a uma temperatura de reação de entre cerca de 100 °C e 250 °C, e uma pressão de reação de entre cerca de 0,2 MPa (2 bar) e cerca de 5 MPa (50 bar). O pH da mistura de reação pode ser de cerca de 7,0, ou acima de cerca de 7,0 ou abaixo de 7,0. O pH da mistura de reação pode ser de cerca de 2,0.

Em outra modalidade preferida, a hemicelulose é fracionada a partir da matéria lignocelulósica a uma temperatura de reação de entre cerca de 100 °C e 250 °C, e uma pressão de reação de entre cerca de 1 MPa (10 bar) e cerca de 4 MPa (40 bar). O pH da mistura de reação pode ser de cerca de 7,0, acima de cerca de 7,0 ou abaixo de 7,0. O pH da mistura de reação pode ser de cerca de 2,0.

Em outra modalidade preferida, o componente da hemicelulose é fracionado a partir da matéria lignocelulósica utilizando água a um pH de reação de cerca

de 7,0 e a uma temperatura de reação de cerca de 210 °C.

Em certas modalidades da invenção a hemicelulose é fracionada a partir da matéria lignocelulósica por dissolução com um solvente subcrítico. No contexto da presente especificação, um solvente subcrítico é um fluido a uma temperatura e pressão abaixo do seu ponto termodinâmico crítico.

Em uma modalidade, a hemicelulose é dissolvida utilizando água subcrítica. Por exemplo, a água subcrítica pode ser utilizada a temperaturas de menos do que cerca de 374 °C e a uma pressão de menos de cerca de 22,1 MPa (221 bar). Temperaturas e pressões de reação apropriadas podem ser facilitadas, por exemplo, através da realização do processo de dissolução da hemicelulose, em um reator de batelada, um vaso de pressão ou uma autoclave.

Em certas modalidades, a dissolução da hemicelulose na água subcrítica pode ser efetuada a uma temperatura de reação de entre cerca de 100 °C e cerca de 270 °C. Em outras modalidades, a temperatura de reação está entre cerca de 120 °C e cerca de 270 °C, entre cerca de 140 °C e cerca de 270 °C, entre cerca de 160 °C e cerca de 270 °C, entre cerca de 180 °C e cerca de 270 °C, entre cerca de 200 °C e cerca de 270 °C, entre cerca de 220 °C e cerca de 270 °C, entre cerca de 240 °C e cerca de 270 °C, entre cerca de

260 °C e cerca de 270 °C, entre cerca de 100 °C e cerca de 250 °C, entre cerca de 100 °C e cerca de 230 °C, entre cerca de 100 °C e cerca de 210 °C, entre cerca de 100 °C e cerca de 190 °C, entre cerca de 100 °C e cerca de 170 °C, 5 entre cerca de 100 °C e cerca de 150 °C, ou entre cerca de 100 °C e cerca de 130 °C.

A dissolução da hemicelulose na água subcrítica efetuada a qualquer uma das temperaturas acima mencionadas pode ser efetuada, por exemplo, a uma pressão de menos de 10 cerca de 22 MPa (220 bar), menos de cerca de 20 MPa (200 bar), menos de cerca de 16 MPa (160 bar), menos de cerca de 12 MPa (120 bar), menos de cerca de 8 MPa (80 bar), menos de cerca de 4 MPa (40 bar), menos de cerca de 3 MPa (30 bar), menos de cerca de 2 MPa (20 bar), ou cerca de 1 MPa 15 (10 bar).

Em uma modalidade, a hemicelulose é fracionada a partir da matéria lignocelulósica através da dissolução na água subcrítica a uma temperatura de cerca de 190 °C e uma pressão de cerca de 3 MPa (30 bar).

20 Os componentes de hemiceluloses dissolvidos podem ser removidos da matéria sólida restante (que compreende substancialmente lignina e celulose), utilizando quaisquer meios adequados. Por exemplo, a restante matéria sólida que compreende lignina e celulose pode ser fisicamente retida

através da passagem da mistura através de um ou mais filtros de tamanho apropriado através dos quais pode passar a fração de hemicelulose dissolvida. A matéria sólida pode ser retida no(s) filtro(s) e lavada se desejado.

5 Adicionalmente ou em alternativa, a centrifugação pode ser utilizada de forma a separar a hemicelulose dissolvida da matéria sólida restante. Em um sistema contínuo, pode ser utilizado o fluxo em contra corrente de sólidos e líquidos de modo a facilitar a separação.

10 Em certas modalidades, é utilizado um aparelho de hidrociclone de forma a separar a fração de hemicelulose dissolvida da restante matéria sólida que compreende lignina e celulose. Um hidrociclone é um equipamento estático que aplica força centrífuga para uma mistura
15 líquida, de forma a promover a separação de componentes pesados, neste caso a restante matéria sólida, dos componentes leves, neste caso a fração de hemicelulose dissolvida. Em geral, um hidrociclone pode funcionar de modo a separar a hemicelulose da restante matéria sólida
20 conforme se segue. O hidrociclone dirige o fluxo de entrada tangencial perto do topo de um cilindro vertical, convertendo a velocidade do material que entra em um movimento rotativo criando desse modo a força centrífuga. A restante matéria sólida se move para fora em direção à

parede do cilindro onde se aglomera e se move em espiral para baixo da parede até uma saída. A fração de hemicelulose dissolvida se move em direção ao eixo do hidrociclone e para cima para uma saída diferente.

5 Depois do fracionamento da hemicelulose, a restante biomassa que compreende predominantemente lignina e celulose pode ser tratada com um solvente de modo a produzir um produto de óleo biológico utilizando os métodos da invenção.

10 Em alternativa, a restante biomassa pode ser fracionada em componentes de lignina e de celulose, um ou ambos dos quais podem ser tratados de modo a produzir um produto de óleo biológico utilizando os métodos da invenção.

15 **Produção de óleo biológico a partir de celulose e de lignina**

Os métodos da invenção conferem um meio para gerar um produto de óleo biológico a partir de material que compreende lignina e celulose utilizando um solvente sob
20 condições de reação definidas. Em geral, o produto de óleo biológico é estável. O produto de óleo biológico pode estar na forma de uma emulsão.

Sem estar limitado a um mecanismo ou modo de ação particular, se acredita que um solvente utilizado de acordo

com os métodos da invenção facilita a dilatação mecânica da lignina e da celulose presentes no material sob tratamento. Isto pode ser responsável por um número de efeitos, que incluem, por exemplo, assistir a "abertura" do substrato
5 tornando-o mais acessível e mais propenso à hidrólise e à despolimerização. Além disso, a própria dilatação pode interromper as ligações de hidrogênio no substrato (por exemplo, aquelas presentes entre a celulose e a lignina).

Por exemplo, no caso em que é utilizada uma solução de
10 álcool aquoso (por exemplo, etanol aquoso ou metanol aquoso) de forma a gerar um produto de óleo biológico de acordo com os métodos da invenção, se acredita que o álcool é capaz de penetrar os compósitos de lignina / celulose, uma vez que é menos polar do que a água. Sob certas
15 condições de reação se acredita que a água dissolve as substâncias orgânicas, tais como os hidrocarbonetos e, que por isso, também pode interagir de perto com o substrato de modo a facilitar a dilatação. Se acredita que a dissolução do substrato pode ser facilitada, pelo menos em parte, pela
20 hidrólise mediada pelos solventes (por exemplo, catálise base e ácida). Por exemplo, a hidrólise dos hidratos de carbono pode ocorrer predominantemente através da hidrólise das ligações glicosídicas, enquanto a hidrólise da lignina (isto é a despolimerização da lignina) pode ser facilitada

através da hidrólise da ligação do éter (onde o éter contém pelo menos um aromático). Além disso, se acredita que a desidratação dos hidratos de carbono pode levar à eliminação de água e formação de ligações duplas.

5 Em geral, se acredita que a dissolução da lignina surge pelo menos em parte a partir da clivagem das ligações químicas dentro da estrutura ramificada da lignina, tal como ligações de éter ou carbono - carbono. Exemplos específicos de ligações na estrutura da lignina que podem
10 ser clivadas incluem, mas não estão limitados, a ligações β -O-4 (por exemplo, éter β -aril fenilpropânico), ligações 5-5 (por exemplo bifenilos e dibenzodioxocino), ligações β -5 (por exemplo fenilcoumaran), ligações β -1 (por exemplo, propano 1,2-diaril), ligações α -O-4 (por exemplo, Éter α -
15 aril fenilpropânicos), ligações 4-O-5 (por exemplo, éter diaril) e ligações β - β (por exemplo, estruturas de ligações β - β). Se acredita que a dissolução da celulose surge pelo menos em parte, a partir das ligações químicas, que incluem, por exemplo, ligações β -1,4 entre as unidades de
20 D-glucose. A dissolução pode envolver adicionalmente a clivagem de ligações existentes entre a lignina e a celulose (por exemplo, ligações de hidrogênio e ligações éter).

Também é postulado que um solvente utilizado de acordo

com os métodos da invenção pode atuar como um agente de estabilização química. Outra vez sem estar limitado a um mecanismo ou modo de ação particular, a estabilização pode ocorrer através de várias interações tanto com intermediários de reação como produto de óleo biológico. A estabilização química pode ser afetada, por exemplo, através da alquilação, arilação, interação com grupos fenólicos e/ou eliminação dos radicais livres. Em geral, a estabilização química serve para evitar a ligação cruzada e a polimerização, eventos que se acredita aumentarem o rendimento dos conteúdos do tipo alcatrão. Além disso, a eliminação de radicais livres através do solvente (por exemplo, através da formação de radicais hidroxil e/ou radicais etoxi) pode ter o efeito de converter radicais aromáticos em radicais não aromáticos. Isto, por seu lado, pode reduzir o potencial da ligação cruzada que envolve aromáticos no produto de óleo biológico.

De acordo com os métodos da invenção, a conversão de material que compreende lignina e celulose em um produto de óleo biológico é realizado utilizando um solvente a temperaturas elevadas. Mais uma vez, sem estar ligado a um mecanismo ou modo de ação específico, se acredita que as temperaturas elevadas facilitam as reações de descarboxilação e de eliminação (desidratação) em que a

maior parte do oxigênio contido na biomassa é removido como gás de dióxido de carbono e água, respectivamente.

Qualquer material que compreenda lignina e celulose pode ser utilizado de forma a executar os métodos da invenção. O material pode incluir qualquer número de substâncias em adição à lignina e à celulose. Em alternativa, o material pode ser predominantemente consistido por lignina e celulose, ou apenas consistido por lignina e celulose.

Em modalidades preferidas, o material é matéria lignocelulósica ou é derivado a partir da matéria lignocelulósica.

Em modalidades alternativas, os métodos são utilizados de forma a gerarem o óleo biológico a partir de um material que compreende lignina a partir do qual a celulose foi completamente ou substancialmente removida (como pode ser o caso depois da purificação ou do fracionamento da lignina a partir de um material mais complexo).

Em outras modalidades alternativas, os métodos são utilizados de forma a gerarem óleo biológico a partir de um material que compreende celulose a partir do qual a lignina foi completamente ou substancialmente removida (como pode ser o caso depois da purificação ou do fracionamento da celulose a partir de um material mais complexo).

Os métodos para a produção de óleo biológico fornecidos neste documento geralmente envolvem o tratamento de um material que compreende lignina e celulose, com um solvente. Quando o material é matéria lignocelulósica, é contemplada a possibilidade de a hemicelulose ser primeiro fracionada e removida antes da geração do óleo biológico a partir da lignina / celulose. De preferência, a hemicelulose é fracionada e removida através da utilização dos métodos descritos acima na seção intitulada "Fracionamento da hemicelulose".

Em modalidades preferidas da invenção, o óleo biológico é gerado a partir de material que compreende matéria de lignina e de celulose fornecida na forma de pasta. A pasta pode ser formada, por exemplo, através da redução da matéria em um pó de tamanho de partículas adequado (por exemplo, utilizando gradagem, agitação, trituração, moagem, compressão/expansão e/ou outros tipos de ação mecânica) e misturando com um líquido apropriado (por exemplo, um solvente aquoso).

Em certas modalidades, a pasta é formada a partir da matéria sólida que compreende a lignina e a celulose restante depois do fracionamento da hemicelulose a partir da matéria lignocelulósica (por exemplo, conforme descrito na seção acima intitulada "Fracionamento da matéria

lignocelulósica").

O tamanho das partículas de matéria sólida incluídas na pasta pode ser de cerca de 10 micrômetros e cerca de 10.000 micrômetros. Por exemplo, o tamanho das partículas de matéria sólida incluída na mistura pode ser de pelo menos cerca de 1.000, 2.000, 3.000, 4.000, 5.000, 6.000, 7.000, 8.000 ou 9.000 micrômetros. Em alternativa, o tamanho da partícula pode estar entre cerca de 10 micrômetros e cerca de 50 micrômetros, entre cerca de 10 micrômetros e cerca de 100 micrômetros, entre cerca de 10 micrômetros e cerca de 400 micrômetros, entre cerca de 10 micrômetros e cerca de 500 micrômetros, entre cerca de 100 micrômetros e cerca de 200 micrômetros, entre cerca de 100 micrômetros e cerca de 300 micrômetros, entre cerca de 100 micrômetros e cerca de 500 micrômetros entre cerca de 100 micrômetros e cerca de 500 micrômetros, ou entre cerca de 100 micrômetros e cerca de 1.000 micrômetros.

Em uma modalidade, o tamanho das partículas está entre cerca de 100 micrômetros e cerca de 400 micrômetros.

Em outra modalidade, o tamanho das partículas está entre cerca de 50 micrômetros e cerca de 500 micrômetros.

Em outra modalidade, o tamanho das partículas está entre cerca de 150 micrômetros e cerca de 300 micrômetros.

A concentração de resíduos sólidos na pasta pode ser

superior a cerca de 50% p/v. Em alternativa, a concentração de resíduos sólidos na pasta pode ser entre 1% e cerca de 50%, entre cerca de 1% e cerca de 40%, entre cerca de 1% e cerca de 30%, entre cerca de 1% e cerca de 20%, ou entre 5 cerca de 1% e cerca de 10% p/v.

A concentração de resíduos sólidos na pasta pode ser de cerca de 5%, cerca de 10%, cerca de 15%, cerca de 20%, cerca de 25% ou cerca de 30% p/v.

Em certas modalidades, a concentração de resíduos 10 sólidos na pasta está entre cerca de 4% e cerca de 30% p/v.

Em certas modalidades, a pasta compreende entre cerca de 2% e cerca de 45% de matéria sólida em peso.

Em certas modalidades, a pasta compreende entre cerca de 2% e cerca de 30% de matéria sólida em peso.

15 Em certas modalidades, a pasta compreende cerca de 5% de matéria sólida em peso.

Qualquer solvente capaz de gerar um produto de óleo biológico a partir de material que compreende lignina e/ou celulose sob condições de reação descritas neste documento 20 pode ser utilizado. O solvente pode ser utilizado sob condições supercríticas, condições subcríticas, ou em condições que oscilam acima e abaixo do ponto crítico termodinâmico do solvente.

Em modalidades preferidas, o solvente é um solvente

aquoso (por exemplo, um solução ácida aquosa, uma solução alcalina aquosa, ou uma solução aquosa de pH neutro (isto é, pH de cerca de 7,0)). No contexto da presente especificação, um "solvente aquoso" é um solvente que contém pelo menos um por cento de água com base no peso total do solvente. A proporção de solvente com a água pode estar acima de cerca de 0,01 (isto é, 1 parte do solvente: 99 partes de água). De preferência, a proporção do solvente com a água é igual ou superior a cerca de 0,11 (isto é, 1 parte do solvente: 9 partes de água). Mais de preferência, a proporção de solvente com a água é igual ou superior a cerca de 0,25 (isto é, 1 parte do solvente: 4 partes de água). O solvente aquoso pode incluir água e entre cerca de 1% e 40% em peso de solvente.

Em certas modalidades o solvente é um agente alquilante. O agente alquilante irá, em geral, compreender uma cadeia alquil que tem um grupo de saída apropriado. A transferência de uma cadeia alquil a partir do agente alquilante até ao compósito de lignina/celulose pode facilitar a dissolução e/ou estabilização química do compósito.

Exemplos não limitativos de agentes alquilantes adequados incluem alquil halidos, alquilsulfatos, olefinas, alquilsulfatos e álcoois.

Exemplos não limitativos de alquil halidos incluem cloreto de metilo, cloreto de isopropilo, brometo de etilo, e iodeto de metilo.

Exemplos não limitativos de alquilaromáticos incluem
5 xilenos, e trimetilbenzenos.

Exemplos não limitativos adequados de olefinas incluem monoolefinas tais como etileno, propileno, n-butenos, isobutileno, 1-penteno, 1-hexeno, ciclohexeno, e 1-octeno.

Um exemplo não limitativo de uma diolefina adequada é
10 o 1,3-butadieno.

De preferência, é utilizado o álcool (por exemplo, uma solução de álcool aquoso) como solvente para os métodos de produção do óleo biológico descritos neste documento. Os álcoois adequados podem ter entre cerca de um e cerca de
15 dez átomos de carbono. Exemplos não limitativos de álcoois preferidos incluem metanol, etanol, álcool isopropílico, álcool isobutílico, álcool pentilo, hexanol e iso-hexanol.

Em certas modalidades, o álcool aquoso compreende entre cerca de 1% e cerca de 30% de álcool em peso.

20 Em certas modalidades, o álcool aquoso compreende entre cerca de 5% e cerca de 30% de álcool em peso.

Em certas modalidades, o álcool aquoso compreende cerca de 25% de álcool em peso.

Em certas modalidades, o álcool aquoso compreende

cerca de 20% de álcool em peso.

Em certas modalidades, o solvente compreende uma mistura de álcoois aquosos (por exemplo, uma mistura aquosa que compreende metanol e pelo menos um outro álcool, uma
5 mistura aquosa que compreende etanol e pelo menos um outro álcool, uma mistura aquosa que compreende metanol ou etanol, ou uma mistura aquosa que compreende metanol e etanol e pelo menos um outro álcool).

Em certas modalidades, o solvente compreende uma
10 mistura de álcoois aquosos que compreende entre cerca de 5% e cerca de 30% de álcool em peso, que compreende entre cerca de 5% e cerca de 30% de álcool em peso, que compreende cerca de 25% de álcool em peso, ou que compreende cerca de 20 % de álcool em peso.

15 Em modalidades preferidas da invenção, o solvente utilizado de forma a produzir óleo biológico a partir do material que compreende lignina e/ou celulose é etanol.

Em modalidades particularmente preferidas, o álcool aquoso é etanol. A proporção de etanol com a água pode ser
20 igual ou superior a cerca de 0,01 (isto é, 1 parte de etanol: 99 partes de água). De preferência, a proporção de etanol com a água é igual ou superior a cerca de 0,11 (isto é, 1 parte de etanol: 9 partes de água). Mais de preferência, a proporção de etanol com a água é igual ou

superior a cerca de 0,25 (isto é, 1 parte de álcool: 4 partes de água).

Em certas modalidades, o etanol aquoso compreende entre cerca de 1% e cerca de 30% de etanol em peso.

5 Em certas modalidades, o etanol aquoso compreende entre cerca de 5% e cerca de 30% de etanol em peso.

Em certas modalidades, o álcool aquoso compreende cerca de 25% de etanol em peso.

10 Em certas modalidades, o álcool aquoso compreende cerca de 20% de etanol em peso.

Utilizando os métodos da invenção, os materiais que compreendem a lignina e a celulose podem ser convertidos em um produto de óleo biológico utilizando um solvente (por exemplo, qualquer um ou mais dos álcoois específicos, álcoois aquosos, ou misturas de álcoois aquosos acima referidos) com uma temperatura de reação ou uma escala de temperaturas de reação de entre cerca de 200 °C e cerca de 400 °C, ou entre cerca de 250 °C e cerca de 400 °C. Em certas modalidades, a temperatura de reação ou a escala de

15

20 temperaturas de reação está entre cerca de 230 °C e cerca de 360 °C, entre cerca de 230 °C e cerca de 350 °C, entre cerca de 230 °C e cerca de 340 °C, entre cerca de 230 °C e cerca de 330 °C, entre 230 °C e cerca de 320 °C, entre cerca de 230 °C e cerca de 310 °C, entre cerca de 230 °C e

cerca de 300 °C, entre cerca de 230 °C e cerca de 290 °C, entre cerca de 230 °C e cerca de 280 °C, entre cerca de 230 °C e cerca de 270 °C, entre cerca de 230 °C e cerca de 260 °C, entre cerca de 230 °C e cerca de 250 °C, entre cerca de 230 °C e cerca de 240 °C, entre cerca de 230 °C e cerca de 350 °C, entre cerca de 240 °C e cerca de 350 °C, entre cerca de 250 °C e cerca de 350 °C, entre cerca de 260 °C e cerca de 350 °C, entre cerca de 270 °C e cerca de 350 °C, entre cerca de 280 °C e cerca de 350 °C, entre cerca de 290 °C e cerca de 350 °C, entre cerca de 300 °C e cerca de 350 °C, entre cerca de 310 °C e cerca de 350 °C, entre cerca de 320 °C e cerca de 350 °C, entre cerca de 330 °C e cerca de 350 °C, ou entre cerca de 340 °C e cerca de 350 °C. Em certas modalidades, a temperatura da reação é de 320 °C.

Utilizando os métodos da invenção, qualquer uma das temperaturas de reação ou escalas de temperaturas de reação acima mencionadas podem ser combinadas com uma pressão de reação ou uma escala de pressões de reação de entre cerca de 10 MPa (100 bar) e cerca de 30 MPa (300 bar), entre cerca de 12 MPa (120 bar) e cerca de 24 MPa (240 bar), entre cerca de 14 MPa (140 bar) e cerca de 24 MPa (240 bar), entre cerca de 15 MPa (150 bar) e cerca de 24 MPa (240 bar), entre cerca de 16 MPa (160 bar) e cerca de 24 MPa (240 bar), entre cerca de 17 MPa (170 bar) e cerca de

24 MPa (240 bar), entre cerca de 18 MPa (180 bar) e cerca
 de 24 MPa (240 bar), entre cerca de 19 MPa (190 bar) e
 cerca de 24 MPa (240 bar), entre cerca de 20 MPa (200 bar)
 e cerca de 24 MPa (240 bar), entre cerca de 21 MPa (210
 5 bar) e cerca de 24 MPa (240 bar), entre cerca de 22 MPa
 (220 bar) e cerca de 24 MPa (240 bar), entre cerca de 23
 MPa (230 bar) e cerca de 24 MPa (240 bar), entre cerca de
 12 MPa (120 bar) e cerca de 22 MPa (220 bar), entre cerca
 de 12 MPa (120 bar) e cerca de 18 MPa (180 bar), entre
 10 cerca de 12 MPa (120 bar) e cerca de 16 MPa (160 bar),
 entre cerca de 12 MPa (120 bar) e cerca de 14 MPa (140
 bar), entre cerca de 14 MPa (140 bar) e cerca de 23 MPa
 (230 bar), entre cerca de 14 MPa (140 bar) e cerca de 22
 MPa (220 bar), entre cerca de 14 MPa (140 bar) e cerca de
 15 21 MPa (210 bar), entre cerca de 14 MPa (140 bar) e cerca
 de 20 MPa (200 bar), entre cerca de 14 MPa (140 bar) e
 cerca de 19 MPa (190 bar), entre cerca de 14 MPa (140 bar)
 e cerca de 18 MPa (180 bar), entre cerca de 14 MPa (140
 bar) e cerca de 17 MPa (170 bar), entre cerca de 14 MPa
 20 (140 bar) e cerca de 16 MPa (160 bar), entre cerca de 14
 MPa (140 bar) e cerca de 15 MPa (150 bar), ou cerca de 20
 MPa (200 bar).

Utilizando os métodos da invenção, a conversão da
 matéria que compreende lignina e celulose em um óleo

biológico pode ser efetuada utilizando uma combinação de qualquer uma das temperaturas de reação / escalas de temperaturas de reação acima mencionadas e de pressões de reação / escalas de pressões de reação a um adequado pH de reação. Por exemplo, o pH pode ser neutro, ácido (isto é, inferior a 7,0) ou básico (isto é, superior a 7,0). Em certas modalidades, o pH está entre cerca de 6,5 e 7,5.

Em geral, as reações para a produção de óleo biológico, de acordo com a invenção são efetuadas por um período de tempo suficiente para converter substancialmente toda a lignina e celulose no material, ou a maioria da lignina e da celulose no material em um biocombustível. Por exemplo, uma reação definida por qualquer combinação de valores / escalas de valores de temperatura, pressão e/ou pH acima mencionados podem ser efetuados por um período de entre 2 e 60 minutos. Em algumas modalidades, a reação é efetuada por entre cerca de 2 minutos e cerca de 40 minutos. Em outras modalidades, a reação é feita durante entre cerca de 5 minutos e cerca de 40 minutos. Em outras modalidades, a reação é efetuada durante entre cerca de 5 minutos e cerca de 30 minutos. Em outras modalidades, a reação é efetuada por um período de menos do que cerca de 20 minutos.

As condições de reação específicas utilizadas para os

métodos de produção de óleo biológico fornecidas neste documento irão depender de fatores tais como o tipo de solvente utilizado, se o solvente é aquoso e se assim for a percentagem de água no solvente, a quantidade da matéria-prima, o tipo específico de matéria-prima e assim por diante. Por exemplo, fatores tais como a temperatura e o pH da mistura de reação, a isotonicidade, a quantidade de matéria-prima, a quantidade de solvente, e a duração do tempo de reação podem ser variados de modo a otimizar a reação.

A composição do solvente (por exemplo, percentagem de água se aquoso) e a temperatura / pressão utilizada durante a reação podem ser otimizadas de modo a maximizar o rendimento e/ou reduzir o tempo de processamento. Em modalidades preferidas, toda ou quase toda a lignina e celulose em uma determinada matéria-prima é convertida em produto de óleo biológico.

As condições de reação desejadas podem ser obtidas, por exemplo, ao realizar a reação em um aparelho mecânico adequado capaz de manter o aumento da temperatura e/ou o aumento da pressão. Um aparelho mecânico adequado vai, em geral, incluir qualquer aparelho conferido com meios de aquecimento adequados, que é projetado de modo a gerar e a suportar a pressão.

Será entendido que um solvente utilizado de modo a produzir um óleo biológico, de acordo com os métodos da invenção pode fazê-lo em condições de temperatura e pressão que estão acima do ponto crítico do solvente (isto é, supercrítico), abaixo do ponto crítico do solvente (ou seja, subcrítico) e/ou no ponto crítico do solvente. O ponto crítico do solvente utilizado nos métodos irá depender de fatores tais como a porcentagem de água (se for utilizado um solvente aquoso) e o estado químico do material sob tratamento. Por exemplo, o ponto crítico de um determinado solvente é suscetível de mudar ao longo de uma determinada reação enquanto o material de entrada se torna dissolvido. Também se prevê que as condições de reação, de acordo com os métodos da invenção podem oscilar em volta do ponto crítico de uma substância (isto é, movimento a partir de condições supercríticas até condições subcrítica e vice-versa).

Em certas modalidades, o material que compreende lignina e celulose (por exemplo, uma pasta que compreende 2% a 45% de matéria sólida em peso) é convertido em um produto de óleo biológico utilizando álcool aquoso como solvente (por exemplo, qualquer um dos solventes de etanol aquoso específicos acima referidos) a uma temperatura de reação ou uma escala de temperaturas de reação de entre

cerca de 250 °C e 400 °C e uma pressão de reação ou uma escala de pressões de reação entre cerca de 10 MPa (100 bar) e cerca de 25 MPa (250 bar), durante um período de cerca de 2 minutos e cerca de 60 minutos. De preferência, o álcool aquoso é etanol aquoso. De preferência, o etanol aquoso compreende entre cerca de 1% e cerca de 30% de etanol em peso, e mais de preferência entre cerca de 5% e cerca de 30% de etanol em peso. Ainda mais de preferência, o etanol aquoso compreende cerca de 20% ou cerca de 25% de etanol em peso.

Em modalidades adicionais, o material que compreende lignina e celulose (por exemplo, uma pasta que compreende 2% a 30% de matéria sólida em peso) é convertido em um produto de óleo biológico utilizando etanol aquoso que compreende entre cerca de 15% e cerca de 30% de etanol em peso, a uma temperatura de reação ou a uma escala de temperaturas de reação de entre cerca de 280 °C e 350 °C e a uma pressão de reação ou a uma escala de pressões de reação de entre cerca de 15 MPa (150 bar) e cerca de 25 MPa (250 bar), durante um período de entre cerca de 5 minutos e cerca de 30 minutos.

Em outras modalidades, o material que compreende lignina e celulose (por exemplo, uma pasta que compreende 2% a 30% de matéria sólida em peso) é convertido em um

produto de óleo biológico utilizando etanol aquoso que compreende entre cerca de 20% e cerca de 25% de etanol em peso, a uma temperatura de reação ou a uma escala de temperaturas de reação de entre cerca de 280 °C e 330 °C, e
5 a uma pressão de reação ou a uma escala de pressões de reação de entre cerca de 18 MPa (180 bar) e cerca de 22 MPa (220 bar), durante um período de entre cerca de 5 minutos e cerca de 20 minutos.

Em outras modalidades, o material que compreende
10 lignina e celulose (por exemplo, uma pasta que compreende 4% a 30% de matéria sólida em peso) é convertido em um produto de óleo biológico utilizando etanol aquoso que compreende entre cerca de 20% e cerca de 25% de etanol em peso, a uma temperatura de reação ou a uma escala de
15 temperaturas de reação de entre cerca de 280 °C e 330 °C, e a uma pressão de reação ou a uma escala de pressões de reação de entre cerca de 18 MPa (180 bar) e cerca de 22 MPa (220 bar), durante um período de entre cerca de 5 minutos e cerca de 20 minutos.

20 Em uma modalidade, é formado um produto de óleo biológico a partir de um material que compreende lignina e celulose com a utilização de etanol aquoso (1 parte de etanol: 99 partes de água) a uma temperatura de reação de cerca de 320 °C e a uma pressão de reação de cerca de 18

MPa (180 bar).

Em uma modalidade, é formado um produto de óleo biológico a partir de um material que compreende lignina e celulose com a utilização de etanol aquoso (1 parte de etanol: 9 partes de água) a uma temperatura de reação de cerca de 320 °C e uma pressão de reação de cerca de 18 MPa (180 bar).

Em outra modalidade, é formado um produto de óleo biológico a partir de um material que compreende lignina e celulose com a utilização de etanol aquoso (1 parte de etanol: 4 partes de água) a uma temperatura de reação de cerca de 320 °C e uma pressão de reação de cerca de 18 MPa (180 bar).

Produção de óleo biológico a partir de celulose

Em modalidades alternativas da invenção, um produto de óleo biológico é gerado utilizando um material que compreende celulose (por exemplo, material celulósico) a partir do qual a lignina foi completamente ou substancialmente removida (como pode ser o caso depois da purificação ou do fracionamento da celulose a partir de um material mais complexo). O óleo biológico pode ser gerado a partir do material utilizando qualquer um dos métodos (que incluem condições de reação) descritos na seção acima intitulada "produção de óleo biológico a partir de celulose

e lignina”.

A matéria lignocelulósica pode ser utilizada de modo a produzir material celulósico a partir do qual a lignina foi completamente ou substancialmente removida.

5 Por exemplo, o material celulósico a partir do qual a lignina foi completamente ou substancialmente removida pode ser obtido através do fracionamento da lignina (e, opcionalmente, da hemicelulose) a partir da matéria celulósica, conforme descrito na seção abaixo intitulada
10 “produção de óleo biológico a partir de lignina”.

Em alternativa, o material celulósico pode ser gerado através do fracionamento da celulose a partir da matéria lignocelulósica. Em modalidades preferidas, o fracionamento é efetuado depois de uma etapa inicial de fracionamento da
15 hemicelulose conforme descrito na seção acima intitulada “Fracionamento da hemicelulose”.

O fracionamento da celulose a partir da matéria lignocelulósica pode ser atingido utilizando um solvente.

Exemplos de solventes adequados e métodos através dos
20 quais a celulose pode ser dissolvida são descritos na Patente dos EUA nº 2,179,181, na Patente dos EUA nº 3,447,939, na Patente dos EUA nº 4,097,666, na Patente dos EUA nº 4,302,252, na Patente dos EUA nº 5,410,034 e na Patente dos EUA Nº 6,824,599.

Exemplos de métodos através dos quais a celulose pode ser dissolvida incluem desintegração hidrolítica através da utilização de vapor superaquecido a pressão elevada. Adicionalmente ou em alternativa, a celulose pode ser
5 dissolvida utilizando líquidos iônicos, ou aminas terciárias.

Os solventes adequados para fracionamento da celulose a partir da matéria lignocelulósica ou formas modificadas dessa (por exemplo matéria lignocelulósica com a
10 hemicelulose removida ou substancialmente removida) incluem, mas não estão limitados a, água, soluções ácidas aquosas, soluções alcalinas aquosas e solventes orgânicos.

De preferência a celulose é fracionada a partir da matéria lignocelulósica ou uma forma modificada,
15 utilizando, para isso, um solvente aquoso. Em geral, o fracionamento da celulose através da dissolução em solução aquosa também irá envolver a hidrólise parcial da celulose.

O solvente aquoso pode ser um solvente ácido aquoso, um solvente básico aquoso, ou um solvente aquoso de pH
20 neutro (isto é de pH de cerca de 7,0). Uma solução aquosa básica adequada terá um pH superior a cerca de 7,0. Por exemplo, uma solvente base aquoso adequado, pode ter um pH entre cerca de 7,0 e cerca de 12,0. Um solvente ácido aquoso apropriado pode ter um pH de menos do que cerca de

7,0. Por exemplo, um solvente adequado ácido aquoso pode ter um pH entre cerca de 7,0 e cerca de 2,0.

A dissolução da celulose em um solvente aquoso pode ser efetuada a qualquer temperatura de reação adequada (em
5 combinação com qualquer uma das escalas de valores de pH acima referidas).

Por exemplo, a temperatura de reação pode ser entre 80 °C e 400 °C. Em certas modalidades da invenção, a temperatura de reação é entre cerca de 100 °C e cerca de
10 400 °C, entre cerca de 120 °C e cerca de 400 °C, entre cerca de 140 °C e cerca de 400 °C, entre cerca de 160 °C e cerca de 400 °C, entre cerca de 180 °C e cerca de 400 °C, entre cerca de 200 °C e cerca de 400 °C, entre cerca de 220 °C e cerca de 400 °C, entre cerca de 240 °C e cerca de 400
15 °C, entre cerca de 260 °C e cerca de 400 °C, entre cerca de 280 °C e cerca de 400 °C, entre cerca de 300 °C e cerca de 400 °C, entre cerca de 320 °C e cerca de 400 °C, entre cerca de 340 °C e cerca de 400 °C, entre cerca de 360 °C e cerca de 400 °C, entre cerca de 380 °C e cerca de 400 °C,
20 entre cerca de 80 °C e 380 °C, entre cerca de 80 °C e cerca de 360 °C, entre cerca de 80 °C e cerca de 340 °C, entre cerca de 80 °C e cerca de 320 °C, entre cerca de 80 °C e cerca de 300 °C, entre cerca de 80 °C e cerca de 280 °C, entre cerca de 80 °C e cerca de 260 °C, entre cerca de 80

°C e cerca de 240 °C, entre cerca de 80 °C e cerca de 220 °C, entre cerca de 80 °C e cerca de 200 °C, entre cerca de 80 °C e cerca de 180 °C, entre cerca de 80 °C e cerca de 160 °C, entre cerca de 80 °C e cerca de 140 °C, entre cerca de 80 °C e cerca de 120 °C, entre cerca de 80 °C e cerca de 100 °C, ou entre cerca de 80 °C e cerca de 90 °C.

Em uma modalidade, a celulose é dissolvida e parcialmente hidrolisada utilizando água a um pH de cerca de 7,0 e uma temperatura de reação de cerca de 340 °C.

10 A dissolução da celulose em solução aquosa pode ser efetuada a qualquer pressão de reação (em combinação com qualquer uma das escalas de valores de temperatura de reação e/ou pH de reação acima referidas).

Por exemplo, a dissolução da celulose em solução
15 aquosa pode ser efetuada a uma pressão de reação de entre cerca de 0,01 MPa (0,1 bar) e cerca de 25 MPa (250 bar), entre cerca de 0,01 MPa (0,1 bar) e cerca de 10 MPa (100 bar), entre cerca de 0,01 MPa (0,1 bar) e cerca de 5 MPa (50 bar), de preferência entre cerca de 0,02 MPa (0,2 bar)
20 e cerca de 5 MPa (50 bar) e mais de preferência entre cerca de 1 MPa (10 bar) e cerca de 4 MPa (40 bar).

Em geral, as reações são efetuadas durante um período de tempo suficiente para dissolver (isto é, fracionar) substancialmente toda a celulose, ou, a maioria da

celulose.

Por exemplo, uma reação sob condições definidas através de uma combinação de qualquer um dos valores ou escalas de pH de reação e/ou temperatura de reação e/ou pressão de reação acima referidos podem ser realizados durante menos de 20 minutos. Em algumas modalidades, a reação é feita durante entre cerca de 2 minutos e cerca de 20 minutos. Em outras modalidades, a reação é efetuada a partir de entre cerca de 5 minutos e cerca de 15 minutos. Em outras modalidades, a reação é efetuada por um período de mais do que 20 minutos.

As condições de reação ótimas para a dissolução da celulose, dependem, em última instância, de fatores que incluem a pureza do tipo de celulose sob tratamento e o solvente específico utilizado. Por exemplo, fatores tais como a temperatura e o pH da mistura de reação, a isotonicidade, a quantidade de material celulósico e de solvente, e a duração do tempo de reação podem ser variados de forma a otimizar a reação.

As condições de reação ótimas serão rapidamente aparentes para o destinatário qualificado na análise da celulose dissolvida, que pode ser efetuada utilizando métodos padrão geralmente conhecidos na técnica. Por exemplo, a celulose dissolvida pode ser analisada

utilizando técnicas de espectroscopia. As técnicas de espectroscopia adequadas incluem, mas não estão limitados a, espectroscopia de infravermelho próximo, espectroscopia de infravermelho da transformada de Fourier, espectroscopia de ressonância magnética nuclear, microscopia de Raman, micro espectrofotometria UV e difração de raios X. Adicionalmente ou em alternativa, a celulose solubilizada pode ser quantificada através da cromatografia líquida de alta performance.

Em certas modalidades, o fracionamento da celulose a partir da matéria lignocelulósica pode ser obtida através do tratamento com água supercrítica. Em geral, a água pode ser conduzida a um estado supercrítico através do aquecimento a uma temperatura acima de cerca de 370 °C sob pressão de cerca de 22,0 MPa (220 bar).

As condições supercrítica podem ser alcançadas, por exemplo, através da condução da reação em um aparelho mecânico adequado capaz de manter a temperatura elevada e/ou a pressão elevada. Exemplos de um aparelho mecânico adequado incluem uma autoclave, um reator supercrítico, ou qualquer aparelho dotado com meios de aquecimento adequados e projetado de forma a suportar as pressões utilizadas. Em geral, o aparelho irá fornecer de preferência um meio de mistura de um solvente com o material que compreende a

celulose e trazendo / mantendo o solvente na mistura para um estado supercrítico.

O material celulósico a partir do qual a lignina foi completamente ou substancialmente removida ainda pode ser tratado ou modificado antes da conversão em um óleo biológico utilizando os métodos da invenção. Isto pode ser feito de modo a auxiliar ou a melhorar as características químicas ou físicas do material que contem celulose de tal modo que é mais apropriado para a conversão de óleo utilizando os métodos descritos neste documento.

Produção de óleo biológico a partir da lignina

Em modalidades alternativas da invenção, é gerado um produto de óleo biológico utilizando um material que compreende lignina a partir do qual a celulose foi completamente ou substancialmente removida (como pode ser o caso depois da purificação ou do fracionamento da lignina a partir de um material mais complexo). O óleo biológico pode ser gerado a partir do material utilizando qualquer um dos métodos (que incluem condições de reação), descritos na seção acima intitulada "produção de óleo biológico a partir da celulose e lignina".

O material que compreende lignina a partir do qual a celulose foi completamente ou substancialmente removida pode ser obtido através do fracionamento da celulose (e,

opcionalmente da hemicelulose) a partir da matéria lignocelulósica, conforme descrito na seção abaixo acima "óleo biológico de produção a partir de celulose".

Em alternativa, o material pode ser gerado através do
5 fracionamento da lignina da matéria lignocelulósica. Em modalidades preferidas, o fracionamento é efetuado depois de uma etapa inicial de fracionamento da hemicelulose, conforme descrito na seção acima intitulada "Fracionamento da hemicelulose".

10 O fracionamento da lignina da matéria lignocelulósica pode ser alcançado, por exemplo, por tratamento com um solvente supercrítico. Em modalidades preferidas, o fracionamento é efetuado depois de uma etapa inicial de fracionamento da hemicelulose, conforme descrito na seção
15 acima intitulada "Fracionamento da hemicelulose".

Em geral, um solvente supercrítico é um solvente aquecido acima da sua temperatura crítica e pressurizado acima da sua pressão crítica de tal forma que exhibe propriedades de ambos, de um gás e de um líquido. No
20 entanto, será entendido que o termo "supercrítico", conforme utilizado neste documento também abrange as condições de temperatura e/ou de pressão que estão uma pequena, embora não substancial, quantidade (por exemplo, cerca de 5%) abaixo do ponto supercrítico da substância em

questão (isto é, "subcrítica"). De acordo com isso, o termo "supercrítico" também abrange o comportamento oscilatório em torno do ponto supercrítico de uma substância (isto é movimento a partir de condições supercríticas até condições subcríticas e vice-versa).

Pode ser utilizado qualquer solvente supercrítico que seja capaz de diluir a lignina a partir da biomassa. Exemplos não limitativos de solventes adequados incluem o óxido nitroso, o dióxido de enxofre, os solventes à base de amônia, as aminas, o dióxido de carbono e as misturas desses.

O fracionamento da lignina com um solvente supercrítico pode ser efetuado a uma temperatura que seja pelo menos a temperatura crítica para o solvente selecionado e, de preferência, acima da temperatura crítica. Quando tais temperaturas operacionais são contempladas, a pressão aplicada durante a reação será pelo menos equivalente ao requerido para manter o solvente como um fluido supercrítico. A temperatura, a composição do solvente, e a escala de pressão durante o processo de dissolução da lignina pode ser selecionada de forma a maximizar o fracionamento da lignina, bem como a diminuir o tempo de processamento. Exemplos de temperaturas e pressões supercríticas para vários solventes adequados para a

dissolução de lignina são fornecidos na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1: Exemplos não limitativos de vários solventes supercríticos que podem ser utilizados de modo a solubilizarem a lignina da matéria lignocelulósica (ou uma
5 forma modificada desses com a hemicelulose removida)

Solvente	Peso molecular	Temperatura crítica	Pressão crítica	Densidade crítica
	g / mol	K	MPa (atm)	g/cm ³
Dióxido de carbono (CO ₂)	44,01	304,1	7,38 (72,8)	0,469
Água (H ₂ O)	18,02	647,3	22,12 (218,3)	0,348
Metano (CH ₄)	16,04	190,4	4,60 (45,4)	0,162
Etano (C ₂ H ₆)	30,07	305,3	4,87 (48,1)	0,203
Propano (C ₃ H ₈)	44,09	369,8	4,25 (41,9)	0,217
Etileno (C ₂ H ₄)	28,05	282,4	5,04 (49,7)	0,215
Propeno (C ₃ H ₆)	42,08	364,9	4,60 (45,4)	0,232

Metanol (CH ₃ OH)	32,04	512,6	8,09 (79,8)	0,272
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	46,07	513,9	6,14 (60,6)	0,276

Condições supercríticas podem ser alcançadas, por exemplo, através da condução da reação em um aparelho mecânico adequado capaz de manter o aumento da temperatura e/ou o aumento da pressão. Exemplos de um aparelho mecânico

5 adequado incluem uma autoclave, um reator supercrítico, ou qualquer dispositivo equipado com meios adequados de aquecimento e que são projetados de forma a suportarem as pressões utilizadas. Em geral, o aparelho irá fornecer de preferência um meio para mistura de um solvente com o

10 material que compreende lignina e trazendo / mantendo o solvente na mistura para um estado supercrítico.

Em uma modalidade da invenção, é utilizado um álcool supercrítico de modo a dissolver o componente de lignina. Exemplos de álcoois adequados incluem, mas não estão

15 limitados a, metanol, etanol, álcool isopropílico, álcool isobutílico, álcool pentil, hexanol, e iso-hexanol.

Em uma modalidade preferida, a lignina é fracionada a partir da biomassa através da utilização de etanol supercrítico. Em geral, o etanol pode ser conduzido até um

20 estado supercrítico por aquecimento da reação acima de uma

temperatura acima de cerca de 245 °C sob pressão acima de cerca de 6,0 MPa (60 bar).

Em certas modalidades, a lignina é separada do material sólido restante depois do fracionamento da hemicelulose da matéria lignocelulósica. A separação da lignina é efetuada através da utilização de etanol supercrítico como um solvente, a uma temperatura de reação acima de cerca de 230 °C e uma pressão acima de cerca de 5,5 MPa (55 bar). De preferência, a reação é efetuada a uma temperatura de reação acima de cerca de 250 °C e uma pressão acima de cerca de 6,5 MPa (65 bar). Em certas modalidades, a reação é efetuada durante entre cerca de 2 minutos e cerca de 15 minutos. De preferência, a reação é feita durante entre cerca de 3 minutos e cerca de 10 minutos.

A fração de lignina dissolvida pode ser removida a partir da restante matéria sólida, por exemplo, através da utilização de aparelhos de ciclone. Um aparelho de ciclone pode funcionar de forma a separar a lignina da restante matéria sólida conforme se segue. Uma rotação de alta velocidade do fluxo de ar que compreende lignina dissolvida pode ser estabelecida dentro de um ciclone cônico ou cilíndrico, em que o ar flui em um padrão em espiral a partir de uma extremidade superior (mais ampla) para uma

extremidade inferior (mais estreita). O fluxo de ar sai do ciclone em uma corrente em linha reta através do centro do ciclone e para fora da parte superior. Partículas do restante material sólido na corrente de ar rotativo têm
5 muita inércia de forma a permanecerem na corrente de ar, e caem no fundo da extremidade inferior do ciclone, onde são removidos.

O material que compreende lignina a partir do qual a celulose foi completamente ou substancialmente removida
10 pode ainda ser tratado ou modificado antes da conversão em óleo utilizando os métodos descritos neste documento. Isso pode ser feito de modo a auxiliar ou a melhorar as características químicas ou físicas do material que contém lignina uma vez que essa é mais adequada para a conversão
15 de óleo utilizando os métodos descritos neste documento.

Produto de óleo biológico

Certas modalidades da invenção se destinam a um produto de óleo biológico alcançado ou alcançável através dos métodos da invenção. O produto de óleo biológico irá,
20 no geral, ser um produto de óleo biológico estável.

O produto de óleo biológico pode conter compostos que incluem, mas não se limitando a, alifáticos e aromáticos lineares e ramificados, com e sem grupos funcionais (por exemplo, hexano, tolueno), metoxifenol, etilmetoxifenol e

metoxipropenilfenol. Os compostos dentro do óleo biológico podem incluir grupos funcionais, que incluem mas não estão limitados a, fenóis (por exemplo, ArOH), aldeídos (por exemplo RCHO), grupos aromáticos, grupos alquilantes (por exemplo olefinas), grupos funcionais que contêm oxigênio (por exemplo, álcoois, éteres, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos), metila, metileno e metila aromática.

O produto de óleo biológico pode ser produzido na forma de uma emulsão. Exemplos não limitativos de compostos que podem estar presentes na emulsão incluem fenol, 2-ciclopenteno-1-ona, 2-metila, metoxifenol, etilmetoxifenol e metoxipropilfenol.

Em certas modalidades, a emulsão compreende uma fase aquosa mais leve e uma fase mais pesada de óleo negro.

A fase aquosa mais leve pode incluir compostos, que incluem mas não limitados a, Éter, 1 - propenilo propil, 2 ciclopenten-1-ona, 2-metil-, fenol, fenol, 2-metoxi, 2,3-Dimetil hidroquinona, Fenol, 4-etil-2-metoxi-, 1,2-benzenodiol, 4-metil-, fenol, 2-metoxi-4-propil-, vanilina, e fenol, 2-metoxi.

A fase mais pesada de óleo negro pode compreender cerca de 70% - 80% de carbono, e cerca de 5% - 10% de hidrogênio. A fase de óleo preto pode conter compostos, que incluem mas não estão limitados a, fenol, 4-etil-2-metoxi-,

fenol, 2-metoxi-4-propil-, ácido oléico, 2-isopropil-10-metilfenantreno, 3-(3-hidróxi-4-metoxifenil)-1-alanina (-)-Nortrachelogenina, 7-(3,4-metilenodióxi)-tetrahidrobenzofuranona, ácido 1-Fenantrenecarboxílico, 1, 2, 3, 4, 4a, 9, 10, 10a-octa hidro-1,4a-dimetil-7-(1-metiletil)-, éster metílico, [1R-(1.alfa, 4a.beta, 10a.alfa)], ácido 1-Fenantrenecarboxílico, 1, 2, 3, 4, 4a, 9, 10, 10a-octa hidro-1,4a-dimetil-7-(1-metiletil)-, [1R - (1.alfa, 4a.beta, 10a.alfa)], e Carinol.

10 A fase de óleo biológico pode ser separada a partir da emulsão através da utilização de técnicas padrão conhecidas na técnica, exemplos das quais incluem a utilização de altas temperaturas, pressão, gravidade, micro filtração, químicos (por exemplo, tal como extratores e
15 demulsionantes), alto cisalhamento e energia sônica. Exemplos específicos de métodos através dos quais o óleo pode ser separado da emulsão incluem a utilização de alto cisalhamento ou turbulência de forma a conduzir o óleo a partir da mistura (ver, por exemplo, a Patente dos EUA nº
20 4,481,130), dispositivos tais como aqueles descritos na Patente dos EUA nº 5,538,628 e na Patente dos EUA nº 4,483,695, e processos tais como os descritos na publicação PCT nº WO 2001/074468.

De preferência, o produto de óleo biológico tem um

conteúdo energético de entre cerca de 10 MJ/kg e cerca de 30 MJ/kg. Em certas modalidades, o produto de óleo biológico tem um conteúdo energético de entre cerca de 10 MJ/kg e cerca de 25 MJ/kg, entre cerca de 18 MJ/kg e cerca de 28 MJ/kg, ou entre cerca de 10 MJ/kg e cerca de 15 MJ/kg. Em modalidades específicas, o produto de óleo biológico tem um conteúdo energético de cerca de 30 MJ/kg.

O produto de óleo biológico pode ser utilizado em qualquer número de aplicações. Em certas modalidades, o óleo biológico é utilizado como biocombustível. O produto de óleo biológico pode ser utilizado diretamente. Adicionalmente ou em alternativa, o óleo biológico pode ser utilizado como um aditivo de combustível. Por exemplo, o produto de óleo biológico pode ser misturado com outros combustíveis, que incluem, por exemplo, etanol, biodiesel e semelhantes. Adicionalmente ou em alternativa, o produto de óleo biológico podem ser ainda mais processados, por exemplo, para a conversão em outro combustível.

Sacarificação e fermentação da hemicelulose

A hemicelulose fracionada obtida de acordo com os métodos descritos da invenção pode ser submetida a sacarificação de modo a produzir açúcares fermentáveis. Por exemplo, a sacarificação da hemicelulose fracionada pode produzir polissacarídeos, oligossacarídeos, dissacarídeos,

monossacarídeos ou misturas desses. De preferência, a sacarificação do componente da hemicelulose irá produzir cadeias de polissacarídeos que compreende entre cerca de duas e cerca de 50 unidades de monossacarídeo. Mais de preferência, a sacarificação do componente de hemicelulose irá produzir cadeias de polissacarídeos que compreendem entre cerca de duas e cerca de 10 unidades de monossacarídeo, e/ou entre cerca de cinco unidades de monossacarídeos e cerca de duas unidades de monossacarídeos. Mais de preferência, a sacarificação da hemicelulose irá produzir monossacarídeos.

A produção de cadeias menores de polissacarídeos, de oligossacarídeos, de dissacarídeos e/ou de monossacarídeos pode ser obtida através da clivagem de uma ou mais ligações químicas presentes na hemicelulose fracionada através da utilização de quaisquer meios adequados. Exemplos não limitativos de ligações preferenciais dentro da estrutura da hemicelulose que pode ser clivada incluem as ligações S-glicosídicas, as ligações N-glicosídicas, as ligações C-glicosídicas, as ligações O-glicosídicas, as ligações α -glicosídicas, as ligações β -glicosídicas, as ligações 1,2-glicosídicas, as ligações 1,3-glicosídicas, as ligações 1,4-glicosídicas e as ligações 1,6-glicosídicas, as ligações éter, as ligações de hidrogênio e/ou as ligações

éster.

A sacarificação da hemicelulose fracionada pode ser efetuada através da utilização de qualquer método adequado conhecido na técnica.

5 Por exemplo, a pirólise pode ser utilizada de forma a clivar as ligações químicas na hemicelulose fracionada de modo a produzir menores polissacarídeos, oligossacarídeos, dissacarídeos, monossacarídeos ou misturas desses. Em geral, a pirólise envolve a clivagem das ligações químicas
10 através da aplicação de calor. Exemplos não limitativos de técnicas de pirólise, que podem ser utilizados para a sacarificação incluem pirólise anidra (realizada na ausência de oxigênio), pirólise hidratada (realizada na presença de água) e de pirólise em vácuo (realizada em
15 vácuo). Métodos através dos quais o calor pode ser fornecido para pirólise são geralmente conhecidos na técnica e incluem, por exemplo, transferência de calor direto através da transferência de um gás quente ou circulação de sólidos e de transferência de calor indireto
20 com superfícies de troca, tais como paredes ou tubos. Os reatores de pirólise apropriados são descritos, por exemplo, na Patente dos EUA n°. 3,853,498, na Patente dos EUA n°. 4,510,021, em Scott *et al*, *Canadian Journal of Chemical Engineering* (1984) 62: 404 - 412 e Scott *et al*,

Industrial and Engineering Chemistry Process and Development (1985) 24: 581 - 588.

Adicionalmente ou em alternativa, a sacarificação da hemicelulose fracionada pode ser obtida através de
5 hidrólise. Por exemplo, a hemicelulose fracionada pode ser hidrolisada pela adição de um ácido diluído (por exemplo, ácido sulfúrico), uma base diluída, ou água de pH neutro com a aplicação de calor.

A hemicelulose fracionada a partir da matéria
10 lignocelulósica pode ser hidrolisada utilizando um ou mais enzimas hidrolíticas. Pode ser utilizado qualquer enzima capaz de catalisar a hidrólise da hemicelulose de modo a produzir menores polissacarídeos, oligossacarídeos, dissacarídeos, monossacarídeos e misturas desses. Em geral,
15 as enzimas hidrolíticas adequadas para a sacarificação da hemicelulose fracionada utilizando os métodos da invenção são aquelas classificadas como 3 EC (hidrólases), na nomenclatura das enzimas do Comitê da Nomenclatura da União Internacional de Bioquímica e Biologia Molecular (NC-IUBMB)
20 (<http://www.chem.qmul.ac.uk/iubmb/>) nomenclatura a partir da data de apresentação deste pedido. De preferência, os enzimas hidrolíticas utilizadas são aquelas classificadas na classe 3.2 EC (glicosilase) na nomenclatura das enzimas da NC-IUBMB.

Em certas modalidades, as enzimas hidrolíticas apropriadas para utilização nos métodos descritos neste documento são aquelas classificadas na subclasse 3.2.1 (enzimas glicosidases, ou seja, hidrolisando compostos O- e S-glicosil) da nomenclatura NC-IUBMB. Em outras modalidades, as enzimas hidrolíticas que podem ser utilizadas são aquelas classificadas na subclasse EC 3.2.2 (hidrolisando compostos N-glicosil) da nomenclatura NC-IUBMB. Em outras modalidades, as enzimas hidrolíticas que podem ser utilizadas são aquelas classificadas na subclasse EC 3.2.3 (hidrolisando compostos S-glicosil) da nomenclatura NC-IUBMB.

Exemplos não limitativos de hidrolases glicosídicas e carboidrases adequadas para utilização em métodos descritos neste documento e em fontes comerciais destas enzimas são descritas na Publicação da Patente dos EUA nº 20060073193. Exemplos preferidos incluem celulasas, xilanases, arabinosidases, β -glicosidases, β -xilosidases, mananases, galactanases, dextranases, endoglucanases e alfa-galactosidase.

As enzimas hidrolíticas podem ser aplicadas em uma forma purificada ou substancialmente purificada à hemicelulose fracionada, ou em combinação com outras substâncias ou compostos (por exemplo, como parte de um

sobrenadante de cultura). Adicionalmente ou em alternativa, uma enzima hidrolítica que produz microrganismos ou misturas de microrganismos capazes de produzirem enzimas hidrolíticas pode ser cultivado na presença de hemicelulose fracionada, de acordo com os métodos descritos neste documento de forma a conferir uma fonte de enzimas hidrolíticas.

As enzimas hidrolíticas adequadas para utilização de acordo com os métodos descritos neste documento podem ser provenientes de qualquer microrganismo adequado, incluindo mas não se limitando a, bactérias e fungos / leveduras. O microrganismo pode ser um organismo psicrófilo, mesófilo, termófilo ou extremamente termófilo, de acordo com a classificação descrita em Brock, 1986, "*Thermophiles: General Molecular and Applied Microbiology*", (TD Brock, Ed), John Wiley and Sons, Inc. Nova York, e Bergquist et al, 1987, *Biotechnol Genet. Eng. Rev.* 5: 199 - 244.

Em uma modalidade, a hidrólise enzimática da hemicelulose fracionada é feita utilizando enzimas hidrolíticas termofílicas. A utilização de enzimas hidrolíticas termoestáveis para a hidrólise da hemicelulose fracionada oferece várias vantagens sobre a utilização de enzimas hidrolíticas que atuam otimamente a temperaturas mais baixas, incluindo uma maior atividade específica e

maior estabilidade. Tipicamente, enzimas hidrolíticas termofílicas exibem atividade hidrolítica a elevada temperatura de reação. Por exemplo, uma enzima hidrolítica termofílica normalmente permanece ativa a uma temperatura
5 de reação de mais de 60 °C.

Exemplos não limitativos de bactérias a partir das quais podem derivar as enzimas hidrolíticas apropriadas incluem *Acidothermus* sp. (Por exemplo, *A. cellulolyticus*), *Anaerocellum* sp. (Por exemplo, *A. thermophilum*) *Bacillus*
10 sp., *Butyrivibrio* sp. (Por exemplo, *B. fibrisolvens*), *Cellulomonas* sp. (Por exemplo, *C. fimi*), *Clostridium* sp. (Por exemplo, *C. thermocellum*, *C. stercorarium*), *Erwinia* sp. (Por exemplo, *E. chrysanthemi*), *Fibrobacter* sp. (Por exemplo, *F. succinogenes*), *Micromonospora* sp., *Rhodothermus*
15 sp. (Por exemplo, *R. marinus*), *Ruminococcus* sp. (Por exemplo, *R. albus*, *R. flavefaciens*), *Streptomyces* sp., *Thermotoga* sp. (Por exemplo, *T. maritima*, *T. neapolitana*), *Xanthomonas* sp. (Por exemplo, *X. campestris*) e *Zymomonas* sp. (Por exemplo, *Z. mobilis*).

20 Exemplos não limitativos de fungos / leveduras a partir dos quais podem derivar as enzimas hidrolíticas apropriadas incluem *Aureobasidium* sp., *Aspergillus* sp. (Por exemplo, *A. awamori*, *A. niger* e *A. oryzae*), *Candida* sp., *Chaetomium* sp. (Por exemplo, *C. thermophilum*, *C.*

thermophila), *Chrysosporium* sp. (Por exemplo, *C. lucknowense*), *Corynascus* sp. (Por exemplo *C. thermophilus*), *Dictyoglomus* sp. (Por exemplo, *D. thermophilum*), *Emericella* sp., *Fusarium* sp, *Gliocladium* sp., *Hansenula* sp., *Humicola* sp. (Por exemplo, *H. insolens* e *H. grisea*), *Hypocrea* sp., *Kluyveromyces* sp., *Myceliophthera* sp. (Por exemplo, *M. thermophila*), *Neurospora* sp., *Penicillium* sp., *Pichia* sp., *Rhizomucor* sp. (Por exemplo, *R. pusillus*), *Saccharomyces* sp., *Schizosaccharomyces* sp., *Sporotrichum* sp.,
 10 *Thermoanaerobacterium* sp. (Por exemplo, *T. saccharolyticum*), *Thermoascus* sp. (Por exemplo, *T. aurantiacus*, *T. lanuginosa*), *Thermomyces* sp. (Por exemplo, *T. lanuginosa*), *Thermonospora* sp. (Por exemplo, *T. curvata*, *T. fusca*), *Thielavia* sp. (Por exemplo, *T. terrestris*),
 15 *Trichoderma* sp. (Por exemplo, *T. reesei*, *T. viride*, *T. koningii*, *T. harzianum*) e *Yarrowia* sp.

Microrganismos apropriado que naturalmente produzem enzimas hidrolíticas, como por exemplo qualquer das bactérias ou fungos / leveduras acima referidos, podem ser
 20 cultivados em condições adequadas para a propagação e/ou expressão da enzima hidrolítica ou enzimas de interesse. Métodos e condições apropriadas para o cultivo de microrganismos são geralmente conhecidas na técnica e são descritas em, por exemplo, *Current Protocols in*

Microbiology (Coico et al. (Eds), John Wiley and Sons, Inc, 2007).

Os organismos recombinantes podem ser utilizados como uma fonte de enzimas hidrolíticas para sacarificação da hemicelulose fracionada de acordo com os métodos descritos neste documento. Adicionalmente ou em alternativa, os organismos recombinantes capazes de produzir enzimas hidrolíticas podem ser cultivados com hemicelulose fracionada. Podem ser gerados microrganismos recombinantes, que incluem as estirpes de bactérias ou de fungos / leveduras que expressam um ou mais enzimas hidrolíticas derivadas a partir de uma fonte exógena. Os métodos para a produção de microrganismos recombinantes são geralmente conhecidos na técnica e são descritos, por exemplo, em Ausubel et al, (Eds) *Current Protocols in Molecular Biology* (2007) John Wiley & Sons; Sambrook et al, *Molecular Cloning: A Laboratory Manual*, (2000) 3ª Ed., Cold Spring Harbor Laboratory Press; *Molecular Cloning* (Maniatis et al, Cold Spring Harbor Laboratory, Cold Spring Harbor, NY, 1982); e *Current Protocols in Microbiology* (Coico et al (Eds), John Wiley and Sons, Inc, 2007).

As condições de reação para a hidrólise enzimática são tipicamente baseadas tendo em consideração as condições adequadas para a enzima específica ou para uma mistura de

enzimas. Em geral, as condições típicas para a hidrólise enzimática incluem uma temperatura de reação de entre cerca de 30 °C e cerca de 90 °C e um pH de entre cerca de 4,0 e cerca de 8,0. As temperaturas de reação e o pH adequados para a hidrólise enzimática de polissacarídeos são descritos, por exemplo, em Viikari et al., "*Thermostable Enzymes in Lignocellulosic Hydrolysis*", 2007, 108: 121 - 145.

Exemplos não limitativos de fragmentos de oligossacarídeos que podem ser produzidos através da sacarificação da hemicelulose incluem oligossacarídeos tais como mannan-oligossacáridos, fruto-oligossacáridos e galacto-oligossacáridos.

Exemplos não limitativos de fragmentos dissacarídeos que podem ser produzidos por sacarificação da hemicelulose incluem a sacarose, a lactose, a maltose, a trealose, a celobiose, a laminaribiose, a xilobiose, a gentiobiose, a isomaltose, a manobiose, a kojibiose, a rutinose, a nigerose e a melibiose.

Exemplos não limitativos de fragmentos monossacarídeos que podem ser produzidos por sacarificação da hemicelulose incluem as trioses que incluem aldotrioses (por exemplo, gliceraldeído) e ketotrioses (por exemplo, dihidroxiacetona), Tetroses que incluem aldotetroses (por

exemplo, treose e eritrose) e ketotetroses (por exemplo, eritrulose), pentoses que incluem aldopentoses (por exemplo, lixose, ribose, arabinose, desoxirribose) e cetopentoses (por exemplo, xilulose e ribulose), hexoses
 5 que incluem aldohexoses (por exemplo, glicose, manose, altrose, idose, galactose, alose, talsoe e gulose) e ceto-hexoses (por exemplo, frutose, psicose, tagatose e sorbose), heptoses que incluem ceto-heptoses (por exemplo, sedoheptulose e Manoheptulose), octoses que incluem octolose
 10 e 2-ceto-3-desoxi-mano-octonate e nonoses que incluem sialose.

Em uma modalidade preferida, a sacarificação das frações de hemicelulose produz uma solução aquosa que compreende menores cadeias de polissacarídeos, de
 15 oligossacarídeos, de dissacarídeos, de monossacarídeos, ou misturas desses.

Em uma modalidade alternativa da invenção, a hemicelulose fracionada obtida de acordo com os métodos descritos neste documento pode ser submetida ao aumento
 20 hidrotermal na água sub-supercrítica de modo a produzir açúcares fermentáveis. Métodos para atualizações hidrotermais são conhecidos na técnica e são descritos, por exemplo em Srokol *et al.*, "Hydrothermal upgrading of biomass to biofuel; studies on some monosaccharide model

compounds", Carbohydr Res. 2004 Jul 12; 339(10): 1717 - 26.

Certas modalidades da invenção se destinam a sacarídeos alcançados ou alcançáveis a partir da hemicelulose fracionada de acordo com os métodos descritos
5 neste documento.

De acordo com os métodos descritos neste documento, os açúcares derivados a partir da hemicelulose fracionada podem ser fermentados de modo a produzirem um ou mais produtos de açúcar fermentado. Por exemplo, o microrganismo
10 pode ser capaz de converter fragmentos de sacarídeo em álcoois (por exemplo, etanol), ou ácidos orgânicos (por exemplo, ácido succínico e ácido glutâmico). Os ácidos orgânicos podem ser utilizados na produção de outros produtos, por exemplo, biopolímeros, aminoácidos e
15 antibióticos. Os microrganismos adequados para a fermentação incluem, mas não estão limitados a, bactérias, fungos / leveduras e/ou variedades recombinantes desses organismos.

A fermentação pode ser efetuada diretamente na
20 hemicelulose fracionada. Adicionalmente ou em alternativa, a fermentação pode ser efetuada em sacarídeos fragmentados derivados da sacarificação da hemicelulose fracionada. Adicionalmente ou em alternativa, a fermentação pode ser efetuada simultaneamente com a sacarificação da

hemicelulose fracionada. Por exemplo, uma mistura de reação que compreende enzimas hidrolíticas e/ou microrganismos capazes de produzirem enzimas hidrolíticas pode ser combinada com microrganismos que fermentam açúcares e aplicada sob condições de cultura apropriadas para a hemicelulose fracionada de acordo com os métodos descritos neste documento.

Em certas modalidades, a lignina residual pode ser removida a partir de componentes da hemicelulose fracionada antes da fermentação. A lignina residual pode ser removida, por exemplo, utilizando métodos descritos em Mosier *et al.*, "*Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass*", 2005, Bioresource Technology, 96: 673 - 86.

Em geral, a fermentação pode ser efetuada utilizando qualquer microrganismo capaz de converter sacarídeos em um ou mais produtos de açúcar fermentado desejados. Por exemplo, o microrganismo pode ser capaz de converter sacarídeos em álcoois (incluindo etanol), ou, ácidos orgânicos (por exemplo o ácido succínico e ácido glutâmico). Os ácidos orgânicos podem ser utilizados na produção de outros produtos de açúcar fermentado, por exemplo biopolímeros, aminoácidos e antibióticos.

Em certas modalidades, o microrganismo é capaz de

fermentar sacarídeos derivados de hemicelulose fracionada em um ou mais álcoois. Exemplos não limitativos de álcoois que podem ser produzidos de acordo com os métodos descritos neste documento incluem xilitol, manitol, butanol, arabinol e etanol.

Em uma modalidade preferida, sacarídeos de 5 carbonos (pentoses) derivados da sacarificação da fração de hemicelulose são fermentados de modo a produzir álcool, exemplos não limitativos dos quais incluem xilitol, manitol, arbinol e etanol.

Exemplos não limitativos de microrganismos capazes de produzirem etanol a partir de sacarídeos incluem *Zymomonas* sp. (Por exemplo, *Z. mobilis*), *Saccharomyces* sp. (Por exemplo, *S. cerevisiae*), *Candida* sp. (Por exemplo, *C. shehatae*), *Schizosaccharomyces* sp. (Por exemplo, *S. pombe*), *Pachysolen* sp. (Por exemplo, *P. tannophilus*), e *Pichia* sp. (Por exemplo, *P. stipitis*).

Microrganismos adequados para a fermentação dos açúcares para a produção de manitol incluem, por exemplo, os fungos / leveduras e as bactérias lácticas. Os microrganismos apropriados irão, em geral, expressar as enzimas necessárias para a produção de manitol, por exemplo, manitol desidrogenase.

Exemplos de espécies de bactérias que podem ser

utilizadas para a fermentação de sacarídeos em manitol incluem *Leuconostoc* sp. (Por exemplo, *Leuconostoc mesenteroides*), *Lactobacillus* sp. (Por exemplo, *L. bevis*, *L. buchnei*, *L. fermeyitum*, *L. sanfranciscensis*), *Oenococcus* sp. (Por exemplo, *O. oeni*), *Leuconostoc* sp. (Por exemplo, *L. mesenteriode*) e *Mycobacterium* sp. (Por exemplo, *M. smegmatis*).

Exemplos de fungos / leveduras adequadas para a fermentação de sacarídeos para a produção de manitol incluem, mas não estão limitados a, *Basidiomycetes* sp., *Trichocladium* sp., *Geotrichum* sp., *Fusarium* sp., *Mucor* sp. (Por exemplo, *M. rouxii*), *Aspergillus* sp. (Por exemplo, *A. nidulans*), *Penicillium* sp. (Por exemplo, *P. scabrosum*), *Candida* sp. (Por exemplo, *C. zeylannoide*, *C. lipolitica*), *Cryptococcus* sp. (Por exemplo, *C. neoformans*) e *Torulopsis* sp. (Por exemplo, *T. mannitofaciens*).

Métodos para a fermentação de sacarídeos para a produção de manitol são descritos, por exemplo, na Patente dos Estados Unidos No. 6,528,290 e na publicação PCT N°. WO/2006/044608.

Os microrganismos adequados para a fermentação dos sacarídeos de modo a produzirem xilitol incluem leveduras tais como *Saccharomyces* sp., *Candida* sp. (Por exemplo, *C. magnoliae*, *C. tropicalis*, *C. guilliermondif*), *Pichia* sp. e

Debaryomyces sp. (Por exemplo, *D. hansenii*). Os métodos para a fermentação de xilitol a partir de sacarídeos são descritos, por exemplo, na Patente dos EUA N°. 5,081,026, na Patente dos EUA N°. 5,686,277, na Patente dos EUA N°. 5,998,181 e na Patente dos EUA N°. 6,893,849.

Em modalidades preferidas da invenção, a fermentação dos sacarídeos é efetuada através da utilização de um ou mais microrganismos recombinantes. Os métodos para a produção de microrganismos recombinantes são geralmente conhecidos na técnica e são descritos, por exemplo, em Ausubel et al, (Eds) *Current Protocols in Molecular Biology* (2007) John Wiley & Sons e em Sambrook et al, *Molecular Cloning: A Laboratory Manual*, (2000) 3ª Ed., Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY. Em geral, os microrganismos recombinantes apropriados para utilização nos métodos descritos neste documento irão expressar um ou mais genes que codificam as enzimas necessárias para a conversão dos sacarídeos no produto alvo desejado.

Exemplos de microrganismos etanologênicos recombinantes preferidos são aqueles que expressam a desidrogenase do álcool e a descarboxilase do piruvato. A desidrogenase do álcool de codificação dos genes e a descarboxilase do piruvato podem ser obtidas, por exemplo, a partir de *Zymomonas mobilis*. Exemplos de microrganismos

recombinantes que expressam um ou ambos destas enzimas e os métodos para a sua geração são descritos, por exemplo, na Patente dos EUA No. 5,000,000, na Patente dos EUA No. 5,028,539, na Patente dos EUA No. 424,202 e na Patente dos
5 EUA No. 5,482,846.

Os microrganismos recombinantes apropriados podem ser capazes de converter tanto pentoses e hexoses em etanol. Os microrganismos recombinantes capazes de converter pentoses e hexoses em etanol são descritos, por exemplo, na Patente
10 dos EUA No. 5,000,000, na Patente dos EUA No. 5,028,539, na Patente dos EUA No. 5,424,202, na Patente dos EUA No. 5,482,846 e na Patente dos EUA No. 5,514,583.

As condições de cultura propícias para a fermentação dos sacarídeos em álcoois, ácidos orgânicos e outros
15 produtos de açúcar fermentado são geralmente conhecidos na técnica, e são descritos, por exemplo, em Bonifacino *et al.* (Eds) *Current Protocols in Cell Biology* (2007) John Wiley and Sons, Inc. e Coico *et al.* (Eds) *Current Protocols in Microbiology* (2007) John Wiley and Sons, Inc. Geralmente,
20 os microrganismos podem ser cultivados a uma temperatura de entre cerca de 30 °C e cerca de 40 °C e um pH de entre cerca de 5,0 e cerca de 7,0. Pode ser vantajoso adicionar co-fatores para as enzimas de fermentação e/ou nutrientes para os microrganismos de forma a otimizar a fermentação

enzimática. Por exemplo, os co-fatores tais como NADPH e/ou NAD podem ser adicionados à cultura de forma a assistir a atividade de enzimas de fermentação (por exemplo, redutase da xilose e desidrogenase do xilitol). As fontes de carbono, de nitrogênio e de enxofre também podem ser incluídas na cultura.

Os produtos derivados do açúcar fermentado a partir da hemicelulose fracionada podem ser ainda mais refinados ou processados.

Dessa forma, certas modalidades da invenção estão relacionadas com produtos de açúcar fermentado alcançados ou alcançáveis a partir da hemicelulose fracionada produzida de acordo com os métodos descritos neste documento.

Será apreciado pelos entendidos na técnica que inúmeras variações e/ou modificações podem ser feitas à invenção, conforme mostrado nas modalidades específicas, sem sair do espírito ou do âmbito da invenção conforme amplamente descrito. Dessa forma, a atual modalidade, deve ser considerada em todos os aspetos como ilustrativa e não como restritiva.

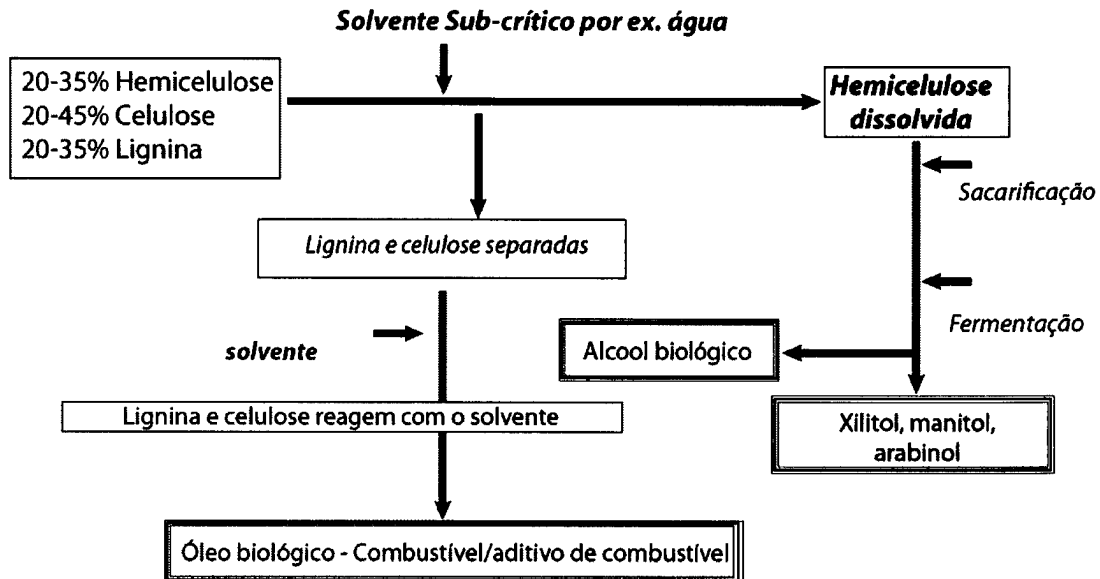
EXEMPLOS

A invenção será agora descrita em referência a exemplos específicos, os quais não devem ser interpretados

como limitantes de qualquer forma.

Exemplo 1: Visão Geral

Um fluxograma que ilustra algumas modalidades da invenção é fornecido abaixo.



5 Exemplo 2: Extração de hemicelulose a partir da serradura

Preparação da pasta de serradura

A quantidade medida de água foi adicionada a um tanque de alimentação, utilizando um indicador de fluxo. A serradura foi adicionada ao tanque e foi utilizado um agitador de forma a suspender a serradura e formar uma pasta.

A pasta foi alimentada na instalação do reator através de uma bomba de deslocamento de velocidade variável positiva. A velocidade da bomba foi ajustada de forma a fornecer a taxa de produção requerida. A bomba tanto pode

ser alimentada com pasta de serradura com água da rede para fins de iniciar e desligar através da válvula automática de três vias.

Uma válvula de alívio da pressão encaixada na descarga da alimentação da pasta limitou a pressão máxima do sistema a 60 bar. A descarga de pressão foi monitorada através de um transmissor de pressão em linha. O tanque de alimentação pode ser drenado e lavado através do desvio da descarga da bomba de alimentação para drenagem através de uma válvula manual de três vias.

Aquecimento

A pasta foi aquecida em duas etapas, primeiro utilizando tubos de calor duplos ou concêntricos de uma base de permutação fornecida com vapor saturado a partir de uma caldeira e, posteriormente com elementos de aquecimento elétrico.

Na primeira fase de aquecimento da pasta foi levantada até perto da temperatura do vapor saturado (180 °C) diretamente alimentada a partir da caldeira à pressão total. A temperatura que sai deste estado de aquecimento foi monitorada através de um transmissor de temperatura em linha. O vapor condensado a partir do primeiro estágio de aquecimento foi devolvido ao tanque de alimentação da caldeira de vapor de água através de desvios. Isto aumentou

a eficiência térmica da caldeira e permitiu uma maior taxa de geração de vapor.

Ao sair do estágio de aquecimento a vapor, a pasta faz o seu caminho através de três elementos de aquecimento elétrico de 4 kW e 3 m de comprimento encaixados em séries para a tubagem do processo. Este caminho de aquecimento longo (9 m) aquece gradualmente a pasta até à temperatura alvo final (210 °C). A temperatura alvo da suspensão foi monitorada através de um transmissor de temperatura em linha, e foi controlada através da variação da tensão de alimentação de todos os três elementos de aquecimento.

Os estágios de aquecimento foram organizados de forma a permitir um lento e gradual aquecimento da pasta para a temperatura alvo de 210 °C, de modo a evitar o risco de decomposição térmica de qualquer material e conduzindo a bloqueio de processos.

Reação

Depois do aquecimento à temperatura alvo, a pasta foi retida em uma série de tubos de maior diâmetro (50 mm) durante 5 minutos de forma a conferir tempo suficiente para que a reação ocorra. O tempo de permanência no reator pode ser reduzido para 2,5 minutos (se desejado), através da reconfiguração da tubagem do reator. Estes tubos de reação foram bem isolados mas não aquecidos, e a temperatura de

saída era controlado através de um transmissor de temperatura em linha. A instalação foi preaquecida antes da operação através da passagem de água até que as condições alvo tiverem sido atingidas.

5 **Arrefecimento**

Depois de sair do reator, a pasta foi arrefecida a cerca de 80 °C, utilizando uma base de permutadores de tubos concêntricos de calor e água da rede. O arrefecimento para essa temperatura foi necessário para a operação do
10 filtro a vácuo, devido à alta pressão de vapor de água quente, prevenindo a operação de vácuo. Em geral, é desejável filtrar a pasta quão quente quanto possível de modo a reduzir o risco de precipitação e formação de depósitos.

15 A temperatura de saída do arrefecedor foi monitorada por um transmissor de temperatura em linha, e controlada através da manipulação do fluxo de água da rede, com uma válvula de controlo.

Filtragem

20 Depois do resfriamento, a pasta foi descarregada para uma cuba de um filtro de tambor de um pequeno aspirador através de uma válvula de controlo. Esta válvula de controlo foi utilizada de modo a definir o sistema de pressão conforme monitorado pelo transmissor de pressão.

Uma válvula automática de três vias também permitiu a descarga alternativa através de uma válvula manual como um sistema de reserva.

A pasta também pode ser descarregada para drenagem através de uma válvula automática de três vias. Isso permite que a totalidade do sistema seja iniciada na água ou esvaziada no fim de um ciclo. Esta válvula também permite que a instalação continue a funcionar durante um curto período se surgir qualquer problema com o filtro.

O filtro de tambor rotativo incluiu uma bomba de vácuo e uma bomba centrífuga. Estes recolhem e transferem o filtrado para e a partir de um tubo vertical equipado com um interruptor de nível. O filtrado (licor de hemicelulose / açúcar) foi esvaziado a partir do tubo vertical em um tanque de recolha para uma utilização posterior. O pano de filtro sintético tinha uma permeabilidade ao ar de cerca de 35 cfm e cobriu uma área de 1.858 cm².

O filtro de tambor utilizou um agitador de balanço de forma a impedir a sedimentação da pasta no tanque de recolha. Os motores do cilindro e de agitação eram controlados por transmissão de velocidade variável operados localmente, de modo a permitir que a espessura do bolo e o desempenho do filtro fossem otimizados.

O bolo de filtração foi retirado do tambor coberto por

pano sintético através de uma lâmina cirúrgica ajustável, a partir do qual ele caiu por gravidade em um tanque de recolha cheio de água constantemente agitado por um agitador de forma a quebrar e a suspender o bolo de
5 filtração. Antes da operação, esse tanque foi cheio com água através de um indicador de fluxo para um nível acima do agitador para prevenir possíveis danos no agitador.

Do tanque de recolha, a pasta (contendo lignina e celulose) foi transferida para um tanque de alimentação em
10 um reator diferente (para processamento adicional) através de uma bomba de diafragma pneumático, em que o ar da qual é controlado por uma válvula solenóide.

Sistema de Duche

Uma barra de chuveiro instalado por cima do cilindro
15 foi utilizada de modo a lavar o produto (licor de hemicelulose / açúcar) solução a partir do bolo de filtração de forma a maximizar a recuperação. A barra de chuveiro recebeu água da rede quente do arrefecedor, reduzindo o consumo de água e permitindo uma lavagem mais
20 eficaz do que na utilização de água fria.

O fluxo da água de lavagem era controlado por uma válvula de controlo e um medidor de fluxo em rede. A válvula de controlo desvia o excesso de água quente não exigido para a barra do chuveiro escorrer.

O fluxo de água de lavagem era controlado para a relação entre a taxa de alimentação, de modo que o fluxo fosse suficiente para deslocar apenas o licor ligado no bolo de filtração. Desta forma, foi efetuada uma boa
5 lavagem sem diluição em excesso do licor do produto.

A hemicelulose liberada pode então passar pela despolimerização enzimática e posteriormente pela fermentação e destilação através de métodos padronizados de forma a produzir etanol. As restantes frações de madeira de
10 celulose / lignina da madeira podem ser recolhidas como um sólido e serem tratadas posteriormente.

ESPECIFICAÇÕES DO EQUIPAMENTO

Especificações do Reator da instalação:

As especificações operacionais fundamentais da
15 instalação do reator foram como se segue:

Taxa de alimentação: 120 kg / h de pasta por hora

Consistência da alimentação: Máximo de 10% de sólidos secos

Tamanho da alimentação: tamanho máximo de partícula 300 micrômetros

20 Pressão do funcionamento do processo: 40 bar (bitola)

Pressão do projeto do processo: 60 bar (bitola)

Temperatura do projeto do processo: 250 °C

Pressão do funcionamento do processo: 210 °C

Pressão do projeto da proteção de troca de calor: 20 bar

Temperatura do projeto da proteção de troca de calor: 325 °C

Pressão / Temperatura de entrega de vapor saturado :10 bar (bitola); 180 °C

5 Exemplo 3: Fracionamento de licores de hemicelulose a partir do pinheiro radiata (*Pinus radiata*)

Uma série de ensaios diferentes foram efetuados nos quais foi extraído licor de hemicelulose do pinheiro radiata (*Pinus radiata*). Foram utilizadas diferentes
10 condições de reação para cada um dos treze ciclos representativos conforme descritos na Tabela 2 abaixo.

Foi preparada serradura (150 - 300 micrômetros) e combinada com água em um tanque de composição de modo a produzir uma pasta (5% - 10% v/v de concentração de
15 sólidos), que era então bombeada para um reator. A pasta foi aquecida com vapor a uma temperatura de 120 °C - 210 °C e a hemicelulose extraída a pH neutro, ou em condições de acidez proporcionadas pela adição de ácido sulfúrico (0,1% - 0,4% em peso) ou de dióxido de carbono. As reações de
20 extração da hemicelulose foram efetuadas durante até 10 minutos.

Depois da conclusão da reação a mistura foi passada através de um filtro de forma a fornecer frações separadas de sólidos (lignina e celulose) e de líquidos (hemicelulose

e água). Em alguns casos, a fração sólida (bolo de filtração) foi lavada de forma a obter licor de hemicelulose residual. A fração de hemicelulose separada foi então analisada quanto ao teor em açúcar, conforme descrito nos exemplos 4 e 5 abaixo.

Tabela 2: Condições de reação para a extração de hemicelulose a partir de *P. radiata*

Variável	Escala disponível	Condições dos ciclos					
		1	2	3	4	5	6
Pressão (bar)	22 - 60	40	40	40	30	30	30
Temperatura (°C)	120-210	120-210	120-210	120-210	120-190	120-190	120-190
Concentração de sólidos (%)	5 - 15%	10	10	10	10	20	10
Tempo de retenção	0 - 10	10	5	0	10	20	10

o (min)							
pH	2 - 7	7	7	7	~ 2	7	~ 2
Aditivos	Etanol, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, dióxido de carbono	Nenhum	Nenhum	Nenhum	0,4% de ácido sulfúrico	Nenhum	dióxido de carbono
Serradura da classe	180 e 300 micrômetros	300	300	300	300	300	300
Espécie de madeira	pinheiro radiata, Carvalho	pinheiro radiata	pinheiro radiata	pinheiro radiata	pinheiro radiata	pinheiro radiata	pinheiro radiata

Tabela 2 (cont): Condições de reação para a extração

de hemicelulose a partir de *P. radiata*

Variável	Escala disponível	Condições dos ciclos					
		7	8	9	10	11	12
Pressão (bar)	22 - 60	30	30	30	30	30	30
Temperatura (°C)	120-210	120-190	160-190	160-190	190	140-160	190
Concentração de sólidos (%)	5 - 15%	15% ou superior	10	10	10	10	10
Tempo de retenção (min)	0 - 10	20	2,5	5	5	5	5
pH	2 - 7	7	7	7	7	7	7
Aditivos	Etanol, ácido fosfórico,	Nenhum	Nenhum	Nenhum	Nenhum	0,1% de ácido sulfú	Nenhum

	ácido sulfúri co, dióxido de carbono					rico	
Serradu ra da classe	180 e 300 micrôme tros	300	300	300	150	300	150
Espécie de madeira	pinheir o radiata , Carvalh o	pinhe iro radia ta	pinhe iro radia ta	pinhe iro radia ta	pinhe iro radia ta	pinhe iro radia ta	pinhe iro radia ta

Exemplo 4: produção de açúcares redutores da fração de hemicelulose utilizando hidrólise enzimática

A hidrólise enzimática foi efetuada em frações de licor de hemicelulose obtidas a partir de amostras de pinheiro radiata através do processo descrito no Exemplo 3
5 acima.

3.1 Materiais e métodos

As condições de hidrólise enzimática foram conforme

apresentadas na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3: hidrólise enzimática de amostras

Amostra número	pH (amostra s de licor)	pH (com enzima + tampão)	Temper. durante a amostrag em (°C)	Pesos extrativ os * (mg/mL)	Descriçã o / Comentár ios
1,1	4,90	5,16	RT	5,2	10% FS
1,2	3,82	4,8	190	12,0	
1,3	3,84	4,8	190	11,12	
1,4	4,12	4,96	150	11,68	
1,5	4,24	5,02	150	11,08	
1,6	4,37	5,11	130	7,76	
1,7	4,49	5,10	130	7,40	
2,1	4,75	5,15	RT	5,16	10% FS
2,2	4,19	5,0	190	13,12	
2,3	4,21	5,0	190	13,08	
2,4	4,40	5,08	163	9,56	
2,5	4,46	5,12	163	8,44	
2,6	4,72	5,17	105	6,28	
2,7	4,62	5,20	105	5,68	

FS: pasta de stock de entrada;

RT: temperatura ambiente

*: Com base no peso seco de 25 mL de amostras de licor claro secas em placas de Petri a 70 °C, durante 14,5 horas

Tampões e pH

5 120 mM de tampão universal (pH 6,5) foi incluído na mistura de reação de forma a conferir condições ideais para enzimas hidrolíticas para agirem na hemicelulose presentes nas diferentes frações. O pH alvo durante estes ensaios foi ~ 5 - 6. Conforme mostrado na Tabela 3 acima, o pH de cada
10 amostra foi medido antes e depois da adição do tampão e das amostras de enzima.

Enzimas hidrolíticas

Uma estirpe de *Trichoderma reesei* recombinante foi utilizado de modo a produzir uma mistura de enzimas
15 hidrolíticas que compreende tanto as enzimas de fungos hidrolíticos como uma xilanase termofílica (XynB).

Misturas de reação

As misturas de reação da hidrólise enzimática forma preparadas conforme se segue:

20 (i) amostras de licor de hemicelulose

Substrato	500 µL
Enzima	300 µL
Tampão Univ. (pH 6,5)	200 µL

(ii) Substrato apenas de controle

Substrato	500 µL
Tampão Univ. (pH 6,5)	200 µL
H ₂ O	300 µL

(iii) Enzima apenas de controle:

5	Enzima	300 µL
	Tampão Univ. (pH 6,5)	200 µL
	H ₂ O	500 µL

Todos os tubos foram incubados a 50 °C (com rotação) durante 1,5 horas e depois retirados e mantidos a 4 °C.

10 **Ensaio colorimétrico para reduzir o açúcar**

Um ensaio de redução de açúcar de ácido dinitrosalicílico colorimétrico (DNS) foi utilizado como um indicador da hidrólise enzimática (ver Bailey e Poutanen (1989), "*Production of xylanases by strains of*
 15 *Aspergillus*", Appl. Microbiol. Biotechnol. 30: 5 - 10). O método de redução do açúcar DNS testa a presença de grupos carbonilo livres (C=O), presentes em açúcares redutores (como glicose, xilose, manose, etc.) Como resultado, o ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) é reduzido a 3-amino,5-
 20 ácido nitrosalicílico em condições alcalinas e é formada uma intensa cor laranja-castanha, indicativa de açúcares redutores, etc.

50 µL de amostra foi coletada a partir de cada tubo depois da hidrólise enzimática, misturada com 75 µL de DNS

e fervido durante 5 minutos. A absorvância I_{540} foi lida a partir de amostras de 100 μ L.

3.2 Resultados

Ensaio colorimétrico para reduzir o açúcar

5 As leituras da absorvância obtidas a partir das amostras de 100 μ L rotulados 1,1 - 1,7 e 2,1 - 2,7 foram tabelados e são mostradas na Figura 1. Estes resultados são indicativos da presença e do subsequente aumento da redução de terminações depois da hidrólise com a mistura de enzimas
10 hidrolíticas utilizadas.

Exemplo 5: Hidrólise ácida total de açúcar e análise através de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A hidrólise enzimática foi efetuada em frações de licor de hemicelulose obtidas a partir de amostras de
15 pinheiro radiata pelo processo descrito no Exemplo 3.

4.1 Materiais e métodos

A análise dos açúcares totais foi efetuada de acordo com o Método de Ensaio Padrão para a distribuição do carboidrato de materiais celulósicos, Padrão TAPPI,
20 Designação: D 5896 - 96 (2007), com algumas pequenas modificações.

Resumidamente, as amostras foram preparadas da seguinte forma:

1. Amostras de licor (contendo 100 mg de extrativos

totais, ver Tabela 3) foram transferidas para tubos de cultura de vidro com 20 x 150 mm e secas utilizando uma estufa a 75 °C.

2. 1 mL de ácido sulfúrico 72% a frio foi adicionado a
5 cada tubo contendo 100 mg de extrativos / carboidrato (base seca óssea), cuidadosamente misturados, de seguida incubadas na geladeira durante a noite (4 °C).

3. As amostras foram aquecidas a 30 °C durante 1 hora seguida pela adição de 28 mL de MilliQ-H₂O.

10 4. As amostras foram autoclavadas a 121 °C durante 1 hora (processo úmido), depois resfriado à temperatura ambiente.

5. Foi removido 20 - 25 mL de sobrenadante e centrifugado a 13.500 rpm durante 30 - 60 minutos à
15 temperatura ambiente.

6. O sobrenadante limpo foi retirado para análise, ou armazenado a -20 °C.

A cromatografia líquida de alta eficiência foi então efetuada no Australian Proteome Analysis Facility (APF,
20 www.proteome.org.au).

4.2 Resultados

Hidrólise ácida de açúcar total e análise por HPLC

As tabelas 4 - 9 resumem os cálculos da concentração de açúcar total e as relações moleculares de diferentes

tipos de mono açúcares em amostras de licor hemicelulose submetidos a hidrólise ácida. Os resultados são resumidos na Tabela 10.

Tabela 4. Quantidade detectada por HPAEC-PAD (pmol)

	Amostra (i)	Amostra (i) (controlelo)	Amostra (ii)	Amostra (ii) (controlelo)
Ara	192	220	112	223
Gal	329	35	332	52
Glc	319	91	298	36
Xly	132	49	346	90
Man	465	21	756	29
Fru	0	87	0	0

5 **Tabela 5. Concentração da amostra diluída com água para 1 / 50 (µM)**

	Amostra (i)	Amostra (i) (controlelo)	Amostra (ii)	Amostra (ii) (controlelo)
Ara	19	22	11	22
Gal	33	4	33	5
Glc	32	9	30	4
Xly	13	5	35	9
Man	46	2	76	3

Fru	0	9	0	0
-----	---	---	---	---

Tabela 6. Concentração da amostra (μM , x 50 fator de diluição)

MW		Amostra (i)	Amostra (i) (controle)	Amostra (ii)	Amostra (ii) (controle)
150,13	Ara	959	1100	561	1117
180,16	Gal	1647	176	1658	261
180,2	Glc	1593	456	1489	182
150,1	Xly	661	247	1731	448
180,16	Man	2325	105	3780	147
	SUM	7184	2083	9218	2154

Tabela 7. Proporção molecular (%)

	Amostra (i)	Amostra (i) (controle)	Amostra (ii)	Amostra (ii) (controle)
Ara	13	53	6	52
Gal	23	8	18	12
Glc	22	22	16	8
Xly	9	12	19	21
Man	32	5	41	7
SUM	100	100	100	100

Tabela 8. Peso em 29 mL (mg)

	Amostra (i)	Amostra (i) (controlelo)	Amostra (ii)	Amostra (ii) (controlelo)
Ara	4,2	4,8	2,4	4,9
Gal	8,6	0,9	8,7	1,4
Glc	8,3	2,4	7,8	0,9
Xly	2,9	1,1	7,5	1,9
Man	12,1	0,5	19,7	0,8
SUM	36,1	9,7	46,2	9,9

Tabela 9. Relação de peso (%)

	Amostra (i)	Amostra (i) (controlelo)	Amostra (ii)	Amostra (ii) (controlelo)
Ara	12	49	5	49
Gal	24	9	19	14
Glc	23	25	17	10
Xly	8	11	16	20
Man	34	6	43	8
SUM	100	100	100	100

Tabela 10. Resumo da hidrólise ácida de açúcar total

Açúcar	concentração (µM)				Relação de Peso (%)			
	Amostra (i)	Amostra (i) (controle)	Amostra (ii)	Amostra (ii) (controle)	Amostra (i)	Amostra (i) (controle)	Amostra (ii)	Amostra (ii) (controle)
Ara	959	1100	561	1117	12	49	5	49
Gal	1647	176	1658	261	24	9	19	14
Glc	1593	456	1489	182	23	25	17	10
Xly	661	247	2325	105	8	11	16	20
Man	2325	105	3780	147	34	6	43	8
SUM	7184	2083	9218	2154	100	100	100	100

Os resultados da HPLC demonstram que cada amostra analisada foi uma fração de hemicelulose com base no tipo e na proporção de mono açúcares liberados depois da hidrólise ácida. Assumindo um total de 100 mg de mono açúcares, as

5 proporções percentuais dos principais açúcares depois da hidrólise ácida para a amostra (ii) foram conforme se segue: Man: Gal: Glc: Xyl: Ara = 43: 19: 17: 16: 5.

Exemplo 6: Extração de hemicelulose a partir da polpa de

serradura e estabilização dos compostos de lignina / celulose de modo a produzir um produto de óleo biológico

Um processo passo a passo foi utilizado de modo a extrair a hemicelulose a partir da alimentação da serradura
5 e para produzir um óleo estável a partir do restante composto de lignina / celulose.

Preparação da pasta de serradura

A pasta de serradura para a extração de hemicelulose foi preparada a partir de cerca de 25 kg de serradura. Foi
10 adicionada água de modo a que a pasta resultante contivesse cerca de 18 % de serradura e 82% de água.

Extração de hemicelulose

A hemicelulose foi extraída a partir da polpa, conforme descrito no Exemplo 2 acima, utilizando as
15 seguintes condições:

Temperatura do reator: 190 °C,

Pressão do reator: 31 bar,

Tempo de residência 5 minutos,

Tamanho da serradura 150 micrômetros (em água).

20 O resultante bolo de filtragem (contendo lignina e celulose) foi transferido para outro reator para processamento adicional.

Conversão de lignina / celulose para produtos de óleo biológico

O bolo de filtragem contendo compostos de lignina e de celulose derivados de um pré-tratamento foi submetido a tratamento com etanol aquoso em um reator. As condições de reação foram as seguintes:

5 Temperatura do reator: 320 °C

Pressão do reator: 200 bar

Estimativa da relação da pasta de Serradura (em peso):
5%

Aditivos - Etanol (80 L): 25% em volume

10 Tempo de residência: 18 minutos

Análise da emulsão de óleo biológico

A amostra analisada foi à base de água e contida em um frasco de PET. Ficou com a forma de uma emulsão de cor laranja. Alguns óleos castanhos / alcatrão foram revestidos
15 na parede do frasco. Uma pequena quantidade da emulsão laranja foi agitada com éter dietílico, resultando em uma camada de éter castanha, e uma camada (aquosa) inferior límpida levemente colorida. A camada de éter foi analisada através de espectrometria de massa cromatografia gasosa
20 (GCMS), tal como foi o óleo castanho / fase de alcatrão, também dissolvido em éter.

Resultados da espectrometria de massa cromatografia gasosa (GCMS)

Os cromatogramas GCMS revelaram a presença de muitos

compostos na emulsão. Os picos maiores nos relatórios GCMS foram automaticamente integrados e os espectros de massa associados com os picos comparados com uma biblioteca espectral. O composto da biblioteca com a correspondência espectral mais próxima foi então atribuído ao pico pelo software. Exemplos de compostos que foram combinados com um elevado grau de confiança incluem:

(i) compostos em emulsão:

fenol, 2-ciclopenteno-1-ona,

10 2-metila, metoxifenol,

etilmetoxifenol,

metoxipropilfenol.

(ii) compostos no óleo:

metoxifenol,

15 etilmetoxifenol,

metoxipropenilfenol

Análise de Protão NMR

A amostra de óleo foi dissolvida em acetona-d₆ e o espectro de prótons NMR gravado. Alguma da restante emulsão / fase aquosa foi extraída com éter dietílico, que foi então removido sob pressão reduzida, de forma a conferir um "extrato de éter" de óleo laranja-castanho. A amostra foi dissolvida em acetona-d₆ e o espectro de prótons NMR gravado.

Os espectros de NMR do óleo castanho / alcatrão e o extrato de éter foram complexos. O espectro do óleo em particular, tinha picos amplos, mal definidos. O espectro do extrato de éter foi dividido em 5 regiões de deslocamento químico de forma que os sinais pudessem ser integrados fornecendo uma idéia aproximada dos tipos e abundâncias relativas dos grupos funcionais presentes que poderiam ser obtidos (ver Tabela 11). Estas abundâncias foram arredondadas para o número inteiro mais próximo (exceto para a primeira linha) e a possível presença de sinais de solvente residual (éter, álcool etílico, isopropanol, acetona, água) ignorada, assim como foram as imprecisões no processo de integração.

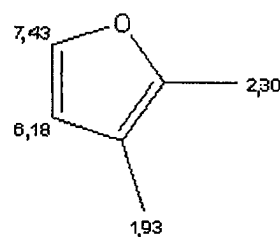
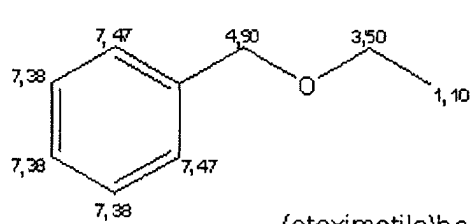
Tabela 11: Análise de espectros de NMR

Ambiente químico possível de próton	Abundância relativa aproximada de prótons	Escala de deslocamento químico
ArOH ou RCHO	0,5	9 +
Aromáticas ou olefinas	7	9 - 5
Adjacente ao oxigênio	4	5 - 3
Metileno ou metila aromática	6	3 - 1,2

Metila	3	< 1,2
--------	---	-------

Uma mistura complexa desta natureza não pode ser representada por um pequeno número de compostos. Para propósitos conceituais, uma mistura equimolar dos dois compostos abaixo pode produzir integrações semelhantes para as regiões de deslocamento químico na Tabela 11 acima (NB: os prótons de ArOH / RCHO não foram considerados para essa finalidade).

Os deslocamentos químicos dos prótons estimados são mostrados a azul



Também foi observado que não parecia que estivesse presente qualquer pasta de madeira na emulsão do produto inferindo que toda a pasta foi convertida em óleo e produtos potencialmente gasosos.

Exemplo 7: Produção de óleo biológico a partir de serradura de pinheiro radiata

(i) condições de reação

Para melhorar a qualidade do produto de óleo biológico, o efeito da variação do tempo de retenção do

reator e de várias condições de reação foi testado em serradura de pinheiro radiata despojada de hemicelulose (ver Exemplo 2 acima) em uma mistura de água e 5 - 20% em peso de etanol sob pressão.

5 Foram realizados ensaios sob diferentes condições mostrados na Tabela 12. A Tabela 12 lista a temperatura e a pressão alvo às quais as condições de instalação piloto foram mantidas o mais próximo possível.

Tabela 12: variações nas condições de reação

Reator de retenção (minutos)	Pressão Alvo (bar)	Temperatura Alvo (°C)	Concentração de sólidos da pasta (peso%)
15	120 - 240	280 - 350	4 - 30
5	120 - 240	280 - 350	4 - 30
30	120 - 240	280 - 350	4 - 30

10 Em qualquer caso, a serradura foi processada de modo a gerar um produto líquido que contém duas fases:

1. Uma fase aquosa mais leve que contém orgânicos mais leves dissolvidos que poderiam ser a extração de modo a produzir um óleo leve móvel.

15 2. Uma fase de óleo negro mais pesada.

(ii) Análises do produto

Fase de óleo negro

Amostras do óleo mais pesado produzido a partir de

retenções de reator de 15 e 30 minutos foram analisadas utilizando a cromatografia de permeação em gel (GPC) de modo a fornecer uma indicação de uma distribuição do peso molecular de vários compostos dentro do óleo pesado. As 5 distribuições típicas medidas são mostradas na Figura 2.

Os resultados da GPC mostram que o aumento do tempo de retenção diminui a distribuição do peso molecular, resultando em óleo mais leve.

Uma amostra do óleo mais pesado produzido a partir de 10 15 minutos de retenção do reator foi seca e removida a água de ligação por destilação e então efetuada uma última análise, com a amostra seca. Os elementos testados e as frações de peso medidas são apresentados na Tabela 13. Em uma base seca, o pinheiro radiata é tipicamente 40% de 15 oxigênio em peso. A partir dos resultados se pode observar que a amostra de óleo pesado não pode ter mais do que 19% de oxigênio, conforme determinado pela diferença. Isto representa uma redução de pelo menos 50% no teor de 20 oxigênio comparado com a matéria-prima, aumentando imenso a energia do óleo pesado em comparação com a matéria-prima inicial.

Tabela 13: Última Análise da retenção de óleo mais pesado de 30 minutos

Elemento	Fração de Peso
Carbono	74,71%
Hidrogênio	6,39%
Nitrogênio	0,00%
Enxofre	0,00%

Uma amostra do óleo pesado produzido a partir de 30 minutos de retenção do reator foi utilizada para a Análise termogravimétrica (TGA). A Análise termogravimétrica (TGA) mede a perda de massa a partir de uma amostra durante o aquecimento de um fluxo de nitrogênio seco. Conforme indicado pelos resultados da Figura 3, o óleo mais pesado tem uma escala do ponto de ebulição muito ampla, e é bastante volátil até cerca de 400 °C.

A GCMS é uma técnica que pode ser utilizada para identificar os compostos. Uma cromatografia gasosa (GC) é utilizada de modo a separar os componentes individuais em uma amostra e o resultado do GC é então introduzido em um espectrômetro de massa (MS), que ioniza os compostos e mede a massa para carregar as relações dos fragmentos. Os dados são então comparados com uma biblioteca para fornecer uma provável identificação dos compostos.

As Figuras 4 e 5 mostram os dados fornecidos pela análise da GCMS das fases aquosas e mais pesadas de óleo dos produtos de retenção de 30 minutos. Centenas de

compostos estão presentes, e os 10 maiores picos com base na área têm sido atribuídos a partir da biblioteca espectral NIST. As atribuições conferem uma indicação quanto à natureza dos óleos que são largamente aromáticos oxigenados. A Figura 4 mostra os resultados da análise GCMS da fase aquosa. A Figura 5 mostra os resultados da análise GCMS da fase do óleo mais pesado.

Incorporação por referência

Esta aplicação reivindica prioridade ao pedido provisório dos Estados Unidos número 61/101,805 submetido a 01 de Outubro de 2008, cujo conteúdo é totalmente incorporado neste documento para referência.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir um óleo biológico a partir da matéria lignocelulósica **caracterizado pelo** fato de o método compreender as etapas de:

5 (a) diluição da hemicelulose a partir da matéria lignocelulósica utilizando um solvente,

(b) remoção da hemicelulose dissolvida a partir da restante matéria sólida depois da etapa (a);

(c) diluição da lignina e celulose a partir da matéria
10 sólida restante depois da etapa (a) utilizando um solvente a uma temperatura de reação entre 180 °C e 350 °C e uma pressão de reação de 8 MPa e 26 Mpa,

em que a etapa de diluição (c), da lignina e da celulose produz o óleo biológico.

15 2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de a referida matéria lignocelulósica compreender 10% - 35% de hemicelulose, 15% - 45% de celulose e 2% - 35% de lignina.

3. Método, de acordo com as reivindicações 1 ou 2,
20 **caracterizado pelo** fato de o solvente da etapa (c) ser um álcool aquoso que compreende não mais do que dez átomos de carbono.

4. Método, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado pelo** fato de o álcool aquoso ser etanol ou

metanol.

5. Método, de acordo com a reivindicação 3 ou com a reivindicação 4, **caracterizado pelo** fato de o álcool aquoso compreender 1% - 30% de álcool em peso.

5 6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado pelo** fato de a etapa (c) ser realizada a uma temperatura de reação entre 280 °C e 350 °C.

7. Método, de acordo com qualquer uma das
10 reivindicações 1 a 6, **caracterizado pelo** fato de a etapa (c) ser realizada a uma pressão de reação entre 12 MPa e 24 MPa.

8. Método, de acordo com as reivindicações 1 a 7, **caracterizado pelo** fato de a pasta compreende entre 2% e
15 45% de matéria sólida em peso.

9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizado pelo** fato de a etapa (c) ser efetuada durante entre 5 minutos e 30 minutos.

10. Método, de acordo com qualquer uma das
20 reivindicações 1 a 9, **caracterizado pelo** fato de a diluição da hemicelulose na etapa (a) ser efetuada a uma temperatura de reação entre 100 °C e 250 °C, e a uma pressão de reação entre 0,2 MPa e 5 MPa.

11. Método, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1 a 10, **caracterizado pelo** fato de o solvente da etapa (a) ser água.

12. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, **caracterizado pelo** fato de também compreender o pré-tratamento da matéria lignocelulósica antes da diluição da hemicelulose na etapa (a).

13. Método, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado pelo** fato de o pré-tratamento compreender a produção de uma pasta que compreende uma mistura de um solvente e de partículas derivadas a partir da matéria lignocelulósica.

14. Método, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado pelo** fato de as referidas partículas terem um tamanho entre cerca de 50 micrômetros e cerca de 500 micrômetros.

15. Método, de acordo com a reivindicação 13 ou com a reivindicação 14, **caracterizado pelo** fato de a pasta compreender entre cerca de 5% e cerca de 20% de matéria lignocelulósica.

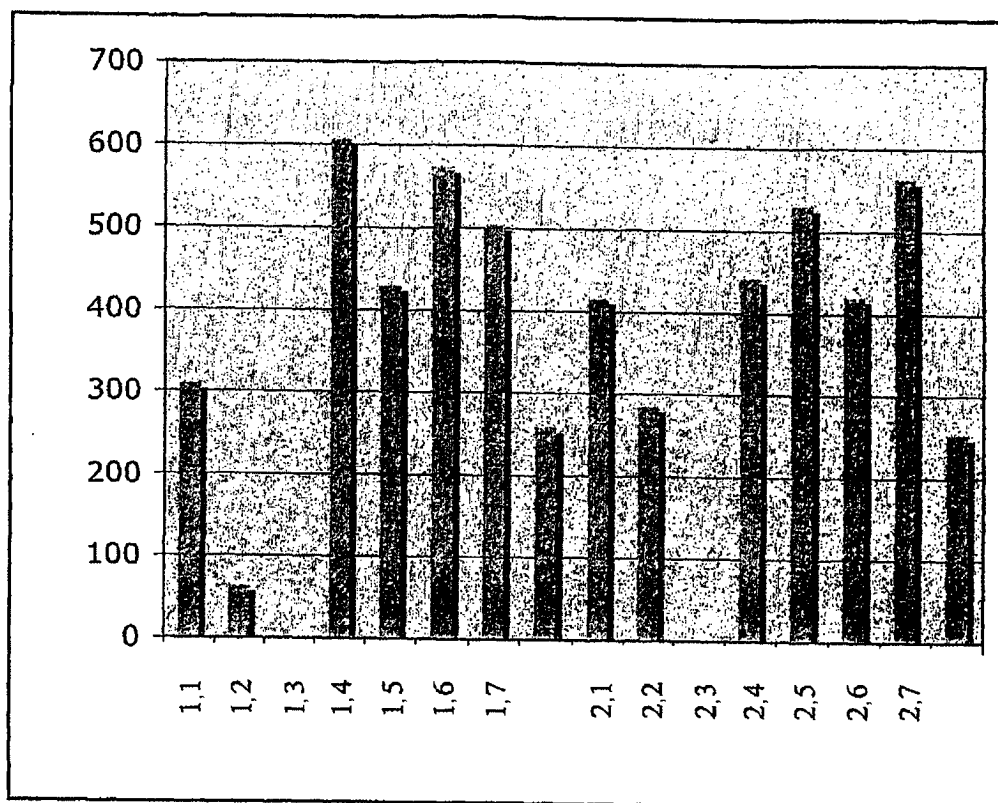


Figura 1

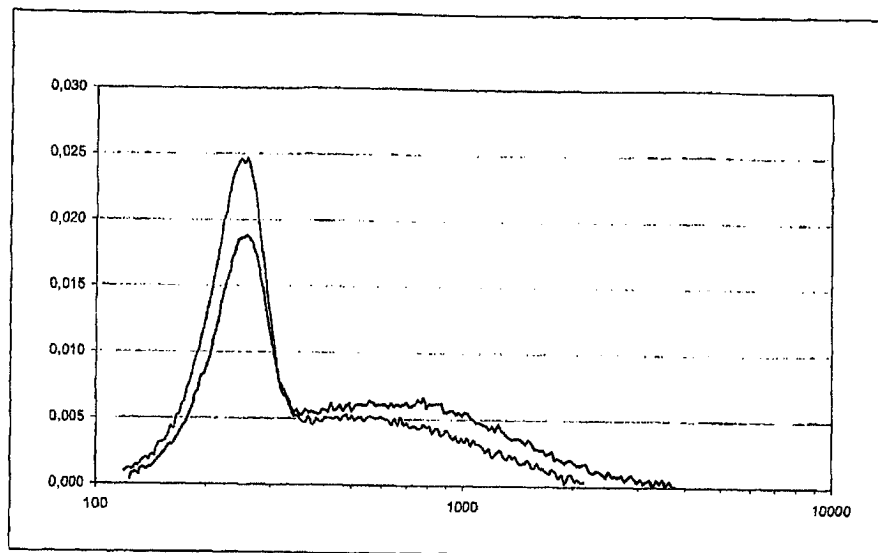


Figura 2

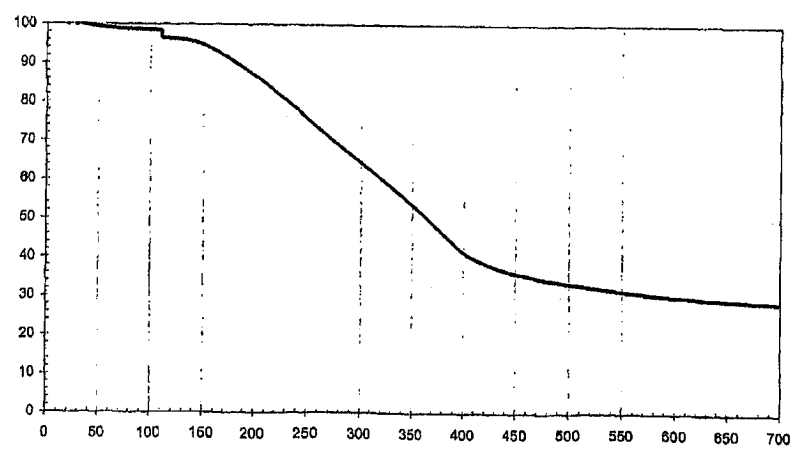
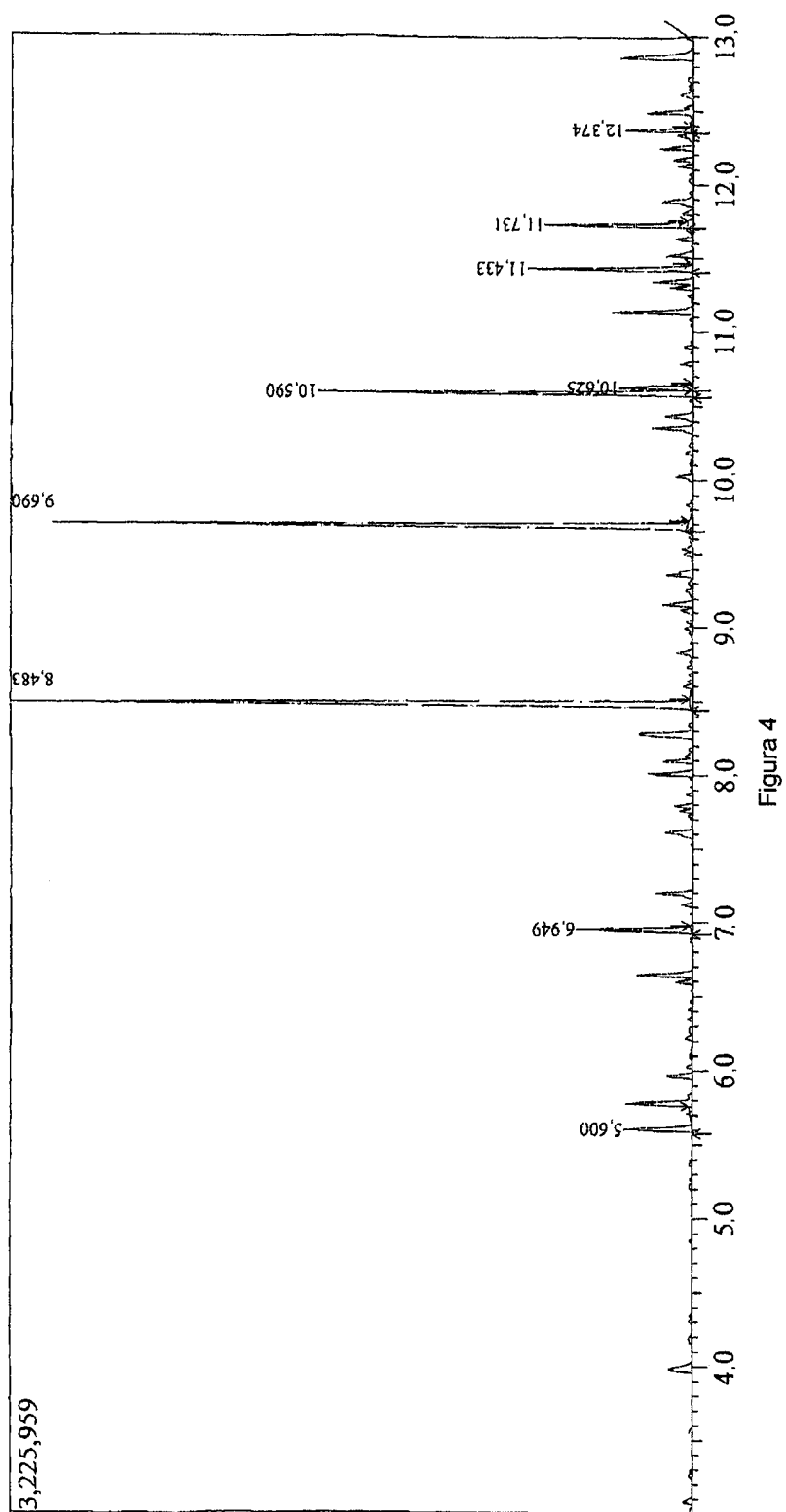


Figura 3



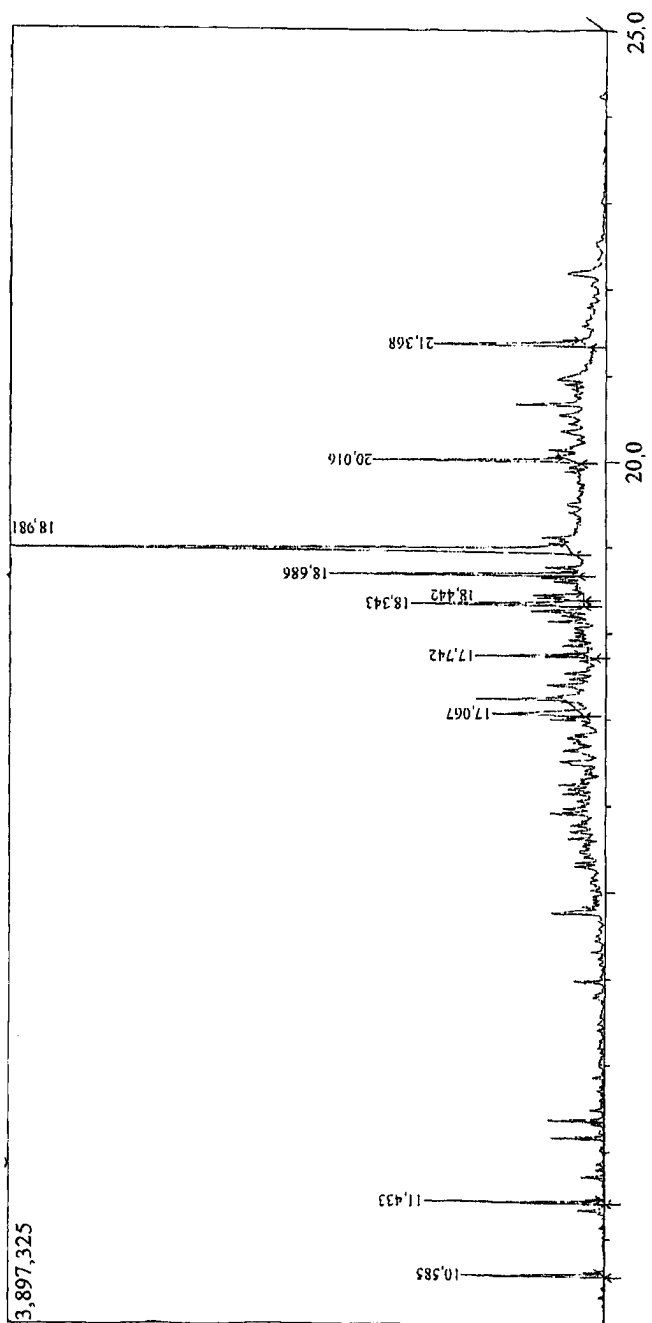


Figura 5