

**(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

|                                                              |                                                                                                                                          |
|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (22) Data de pedido: <b>2006.03.29</b>                       | (73) Titular(es):<br><b>VIRGINIA TECH INTELLECTUAL PROPERTIES,<br/>INC.<br/>2200 KRAFT DRIVE, SUITE 1050 BLACKSBURG,<br/>VA 24060 US</b> |
| (30) Prioridade(s):                                          |                                                                                                                                          |
| (43) Data de publicação do pedido: <b>2008.12.31</b>         |                                                                                                                                          |
| (45) Data e BPI da concessão: <b>2011.01.26<br/>082/2011</b> | (72) Inventor(es):<br><b>PERCIVAL Y. H. ZHANG US</b>                                                                                     |
|                                                              | (74) Mandatário:<br><b>PEDRO DA SILVA ALVES MOREIRA<br/>RUA DO PATROCÍNIO, N.º 94 1399-019 LISBOA PT</b>                                 |

(54) Epígrafe: **FRACCIONAMENTO DE LENHOCELULOSE À BASE DE SOLVENTES DE CELULOSE COM CONDIÇÕES DE REACÇÃO MODERADAS E CICLAGEM DE REAGENTES**

(57) Resumo:

AS FORMAS DE REALIZAÇÃO DA PRESENTE INVENÇÃO SUPERAM A RECALCITRÂNCIA BEM CONHECIDA DE BIOMASSA LENHOCELULÓSICA DE UMA FORMA ECONOMICAMENTE VIÁVEL. SÃO PROPORCIONADOS UM PROCESSO E UM SISTEMA PARA O FRACCIONAMENTO EFICIENTE DA BIOMASSA LENHOCELULÓSICA EM CELULOSE, AÇÚCARES HEMICELULÓSICOS, LENHINA E ÁCIDO ACÉTICO. A CELULOSE DESTA MODO OBTIDA É ALTAMENTE AMORFA E PODE SER FACILMENTE CONVERTIDA EM GLUCOSE UTILIZANDO MÉTODOS CONHECIDOS. OS AÇÚCARES HEMICELULÓSICOS FERMENTESCÍVEIS, LENHINA DE BAIXO PESO MOLECULAR E O ÁCIDO ACÉTICO PURIFICADO SÃO TAMBÉM PRODUTOS PRINCIPAIS DO PROCESSO E DO SISTEMA. AS CONDIÇÕES DO PROCESSO MODERADAS E AS BAIXAS PROPORÇÕES SOLVENTE/SÓLIDO DE ALGUMAS FORMAS DE REALIZAÇÃO DA INVENÇÃO ENVOLVEM CUSTOS DE CAPITAL E DE PROCESSAMENTO RELATIVAMENTE BAIXOS.

## **DESCRIÇÃO**

### **"FRACCIÓNAMENTO DE LENHOCELULOSE À BASE DE SOLVENTES DE CELULOSE COM CONDIÇÕES DE REACÇÃO MODERADAS E CICLAGEM DE REAGENTES"**

#### CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se ao campo dos processos de pré-tratamento e fraccionamento para converter biomassa lenhocelulósica em celulose, açúcares hemicelulósicos, lenhina e ácido acético.

#### ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

As biorrefinarias podem tornar-se a base do desenvolvimento industrial no século vinte e um. A biorrefinaria é semelhante em conceito à refinaria de petróleo, excepto por ser baseada na conversão de matérias-primas de biomassa em vez de petróleo bruto. As biorrefinarias, em teoria, podem utilizar formas múltiplas de biomassa para produzir uma mistura flexível de produtos, incluindo compostos químicos, combustíveis, energia, calor e materiais.

O conceito de biorrefinaria já provou ser bem sucedido nas indústrias globais de agricultura e de produtos florestais, em que tais instalações produzem agora alimentos, rações, fibras ou compostos químicos, assim como calor e electricidade para realizar as operações fabris. Há muito que as biorrefinarias

foram implementadas na indústria da pasta e do papel, em que a madeira de folhosas ou a madeira de coníferas são convertidas em pasta para a produção de papel e outras utilizações. Presentemente, os custos de processamento elevados e a margem estreita entre os custos da matéria-prima e o valor do produto constituem obstáculos importantes à comercialização para além destas indústrias tradicionais.

O crescimento da indústria da biorrefinaria baseia-se na conversão eficiente não apenas de madeira mas também de muitos outros tipos de biomassa lenhocelulósica que estão disponíveis abundantemente anualmente. Exemplos desta biomassa lenhocelulósica incluem madeira de folhosas, madeira de coníferas, papel reciclado, resíduos de papel, resíduos florestais, resíduos de pasta e de papel, caules de milho, fibra de milho, palha de trigo, palha de arroz, bagaço de cana de açúcar e painço. A conversão eficiente inclui ultrapassar um dos principais desafios técnicos para a indústria de biorrefinaria emergente: a recalcitrância da celulose contida na biomassa lenhocelulósica de ocorrência natural. É importante ultrapassar a recalcitrância da celulose de forma a que esta possa ser despolimerizada em glucose, uma vez que a glucose é um intermediário da plataforma de biorrefinaria que pode ser fermentado ou feito reagir para dar origem a uma grande variedade de compostos químicos industrialmente relevantes, como etanol, ácido cítrico e semelhantes.

A biomassa lenhocelulósica contém tipicamente 35-50% em peso, de celulose de 15-35% em peso de hemicelulose e 5-30% em peso de lenhina, dependendo da sua origem (Zhang e Lynd, 2004; Klein e Snodgrass, 1993; Wyman, 1994). Apesar da celulose, a hemicelulose e a lenhina serem normalmente os principais

componentes da biomassa lenhocelulósica, estão também presentes quantidades variáveis de outros materiais na forma ligada e na forma não ligada. Estes componentes de menor importância incluem proteínas, ácidos urónicos, ácido acético, cinza, açúcares livres, tal como sacarose, solo e materiais estranhos, tal como metais provenientes de operações de colheita.

A celulose é o polímero mais abundante na natureza e é um polímero de glucose. As moléculas de glucose estão ligadas por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas que permitem que as cadeias de glucose assumam uma conformação em fita estendida. As ligações de hidrogénio entre cadeias levam à formação de folhas planas que assentam umas sobre as outras de uma forma intercalada. Em resultado, a celulose é quimicamente muito estável e serve de componente estrutural nas paredes das plantas (Paster *et al.*, 2003).

A hemicelulose é um polímero contendo principalmente açúcares com 5 carbonos, tais como xilose e arabinose com algumas moléculas de glucose e manose dispersas ao longo desta. A hemicelulose forma um polímero que interage com a celulose e a lenhina na parede das plantas, reforçando-a.

A lenhina ajuda a ligar a matriz de celulose-hemicelulose, adicionando ao mesmo tempo flexibilidade. A estrutura molecular dos polímeros de lenhina é aleatória e desorganizada e consiste principalmente em estruturas de anéis de carbono (anéis de benzeno com grupos metoxilo, hidroxilo e propilo) interligados por polissacáridos.

Pensa-se que a recalcitrância da biomassa lenhocelulósica seja causada por (i) ligações complicadas entre vários

polissacáridos principais - celulose, hemicelulose e lenhina, o que restringe a acção de hidrólise das celulases, hemicelulases e lacases; e (ii) propriedades inerentes do material celulósico - baixa acessibilidade ao substrato pelas celulases, elevado grau de polimerização e baixa solubilidade dos fragmentos de celulose em água (Zhang e Lynd, 2004). A matriz de lenhina-hemicelulose envolve a celulose e impede o acesso das enzimas celulásicas à fase celulósica. A celulose e a hemicelulose na biomassa lenhocelulósica nativa são apenas ligeiramente digestíveis pelas enzimas celulásica e hemicelulase.

O pré-tratamento da biomassa lenhocelulósica tem sido um campo activamente investigado há várias décadas e foram investigadas e relatadas na literatura científica uma ampla gama de abordagens de pré-tratamento térmico, mecânico e químico (e suas combinações) (McMillan, 1994). Historicamente, o objectivo do pré-tratamento tem sido o de quebrar as ligações entre a celulose, a hemicelulose e a lenhina, pela remoção da lenhina e/ou da hemicelulose, para produzir sólidos celulósicos enzimaticamente digeríveis. O objectivo tem sido o de maximizar a conversão do polímero de hidratos de carbono no monómero pretendido, minimizando ao mesmo tempo a perda do monómero pretendido em produtos de degradação.

Por exemplo, a Patente U.S. N° 4281063 divulga um processo para o tratamento de materiais celulósicos para obter glucose. O processo inclui um primeiro tratamento com ácido ou base para remover a hemicelulose a partir dos materiais celulósicos, seguido por um tratamento com um solvente para dissolver a celulose presente nos materiais celulósicos. A celulose dissolvida é separada dos contaminantes contendo lenhina e depois a celulose é precipitada com água.

As abordagens de pré-tratamento modernas evoluíram a partir dos processos tradicionais de hidrólise termoquímica da biomassa que foram desenvolvidos antes da II Guerra Mundial (McMillan, 1994). Estes processos empregavam tipicamente o cozimento da biomassa com um catalisador ácido (frequentemente ácido clorídrico ou sulfúrico) num reactor pressurizado para hidrolisar a fracção celulósica da biomassa em glucose. Nestes processos, os rendimentos de glucose são tipicamente não superiores a cerca de 60%, pois as condições severas necessárias para a hidrólise da celulose resultam numa fracção significativa da glucose libertada sendo convertida em produtos não fermentáveis de degradação de açúcares, tal como o 5-hidroximetilfurfural. Além disso, os processos com um único passo concebidos para a hidrólise da celulose resultaram na perda de hidratos de carbono de tipo pentose (açúcares C5) a partir da fracção hemicelulósica.

A descoberta de enzimas celulásicas e o desenvolvimento subsequente de uma indústria de celulasas industriais, juntamente com a disponibilidade de microrganismos fermentadores de pentoses eficientes, alteraram drasticamente a forma como é abordado o pré-tratamento da biomassa. Em lugar de necessitar de um processo termoquímico para hidrolisar a celulose em glucose, o objectivo de muitas abordagens de pré-tratamento é produzir um substrato sólido no qual a celulose possa ser digerida (despolimerizada em glucose) eficientemente por enzimas celulásicas.

O pré-tratamento da biomassa celulósica é frequentemente o passo mais dispendioso num processo de conversão global e isto tem impacto no custo da maioria das outras operações, incluindo a redução do tamanho da matéria-prima antes do pré-tratamento,

assim como a hidrólise enzimática e a fermentação após o pré-tratamento. O pré-tratamento pode estar fortemente associado a custos a jusante, envolvendo a hidrólise enzimática, consumo de energia, concentração de produto, destoxificação de inibidores, purificação de produto, produção de energia, exigências de tratamento de resíduos e outras operações do processo (Wooley et al., 1999; Wyman et al., 2005).

Nas últimas décadas realizaram-se esforços intensos no pré-tratamento da lenhocelulose, mas as tecnologias actuais não foram ainda comercializadas em grande escala devido aos elevados custos de processamento e aos enormes riscos do investimento (Wyman et al., 2005). Muitas tecnologias de pré-tratamento empregam condições de reacção severas, resultando na degradação de açúcares e formação de inibidores, e custos de processamento geralmente elevados.

Em geral, existe uma boa concordância na técnica em como a celulose amorfa é mais digerível do que a celulose cristalina. A hidrólise da celulose amorfa requer uma menor quantidade de catalisador e um tempo de reacção mais curto e tem rendimentos de açúcares mais elevados, em comparação com os da celulose cristalina. A celulose amorfa pode ser considerada como um substrato homogéneo com uma velocidade de reacção pelo menos uma ordem de grandeza superior à da hidrólise da celulose cristalina por ácidos (Fengel e Wegener, 1984) ou por enzimas da celulose (Zhang e Lynd, 2005).

Uma revisão do estado da técnica do pré-tratamento (Chang e Holtzapple, 2000) verificou que a reactividade enzimática da biomassa lenhocelulósica se correlaciona mais proximamente com o teor em lenhina e com a cristalinidade da celulose, ambos

relacionados com a acessibilidade da celulose. É consequentemente reconhecido que um processo de pré-tratamento da biomassa lenhocelulósica eficiente compreende a descristalização de parte da celulose, tornando-a amorfa, assim como a remoção de alguma lenhina do material inicial. Também é desejável o fraccionamento da biomassa de forma a que os açúcares hemicelulósicos e o ácido acético possam ser recuperados.

O que é necessário é uma tecnologia eficiente de pré-tratamento e/ou fraccionamento para a biomassa lenhocelulósica, em que a celulose seja descristalizada, a lenhina seja substancialmente removida e recuperada, os açúcares hemicelulósicos sejam substancialmente removidos e recuperados e em que as condições do processo para a realização da separação reactiva não degradem os açúcares extraídos nem produzam quantidades apreciáveis de inibidores para a fermentação a jusante.

Um outro obstáculo económico ao fraccionamento da biomassa lenhocelulósica é serem geralmente necessárias grandes quantidades de solvente, originando custos de capital e de operação elevados para a fábrica. Consequentemente, o que é necessário é um processo que possa alcançar as vantagens caracterizadas acima, utilizando quantidades relativamente baixas de solvente, tal como proporções solvente/sólidos de cerca de 5 ou menos.

É ainda desejável que essa tecnologia eficiente de pré-tratamento e/ou fraccionamento seja flexível para uma diversidade de matérias-primas de biomassa e opções de

co-produtos e que necessite condições de processo moderadas para ser económica.

### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção aborda várias necessidades na técnica, incluindo a utilização de todos os componentes principais da biomassa lenhocelulósica por não de recuperação de celulose, hemicelulose, lenhina e ácido acético; a produção de celulose altamente amorfa que possa ser facilmente convertida em glucose; e solventes eficientes que permitam condições moderadas do processo que traduzam em custos de capital e de operação relativamente baixos.

De acordo com a invenção, como caracterizado nas reivindicações, é proporcionado um processo para o fraccionamento da biomassa lenhocelulósica, incluindo combinações de solventes que sejam eficazes para o fraccionamento da biomassa lenhocelulósica. Algumas formas de realização da presente invenção descrevem a celulose amorfa altamente reactiva que pode ser produzida e de seguida facilmente convertida em glucose para fermentação ou outras utilizações. Algumas formas de realização da invenção proporcionam um sistema para o fraccionamento da biomassa lenhocelulósica em celulose, hemicelulose, lenhina e ácido acético.

Podem ser descritas formas de realização da invenção através dos seguintes passos do processo, que também se referem a elementos de um sistema da invenção:

O passo (i) proporciona biomassa lenhocelulósica, que pode ser por exemplo madeira de folhosas, madeira de coníferas, papel reciclado, resíduos de papel, resíduos florestais, resíduos de pasta e de papel, caules de milho, fibra de milho, palha de trigo, palha de arroz, bagaço de cana de açúcar ou painço. A biomassa lenhocelulósica pode ter sido modificada antes do passo (i). Por exemplo, podem ter sido realizados a redução do tamanho das partículas, a modificação do teor em humidade ou o condicionamento em parte ou na totalidade da matéria-prima antes de a submeter ao processo e ao sistema da presente invenção.

O passo (ii) combina um primeiro solvente com a biomassa lenhocelulósica, dissolvendo alguma, de um modo preferido pelo menos 50%, de um modo mais preferido pelo menos 90% e, de um modo muito preferido, substancialmente a totalidade da celulose e hemicelulose presentes.

O passo (iii) combina um segundo solvente com o material do passo (ii), precipitando parte, de um modo preferido pelo menos 50%, de um modo mais preferido pelo menos 90% e, de um modo muito preferido, substancialmente toda a celulose amorfa e hemicelulose dissolvida e extraíndo parte, de um modo preferido pelo menos 50% e de um modo mais preferido pelo menos 75% da lenhina.

O primeiro solvente compreende um ou mais compostos químicos seleccionados do grupo consistindo em ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido acético, dióxido de enxofre, cloreto de zinco, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, amónia, cloreto de lítio/*N,N*-dimetilacetamida, hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, dimetilsulfóxido/tri-hidrato de

fluoreto de tetrabutílamónio, *N*-metilmorfolina-*N*-óxido, monóxido de cádmio/etilenodiamina (cadoxeno) e água. Em algumas formas de realização preferidas, o primeiro solvente compreende ácido polifosfórico.

O segundo solvente compreende um ou mais compostos químicos seleccionados do grupo consistindo em metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), *t*-butanol e água. Em algumas formas de realização preferidas, o segundo solvente compreende acetona.

Em algumas formas de realização, a invenção compreende ainda os passos seguintes:

O passo (iv) combina um terceiro solvente (que pode ser igual ou diferente do segundo solvente) com o material do passo (iii) para lavar o primeiro solvente e a lenhina da celulose amorfa sólida e depois separa a fase sólida do licor negro. Em algumas formas de realização preferidas, este terceiro solvente compreende também acetona, para reduzir a complexidade da recuperação do solvente a jusante.

O passo (v) combina um quarto solvente, que de um modo preferido compreende água, com a fase sólida do passo (iv) para lavar o segundo e/ou terceiro solventes e os açúcares hemicelulósicos da celulose amorfa sólida e em seguida separa a fase sólida do licor branco.

Em algumas formas de realização, a invenção compreende ainda os passos seguintes, que não têm necessariamente de ser realizados por ordem sequencial:

O passo (vi) separa o licor negro no primeiro solvente, no segundo solvente e/ou no terceiro solvente, líquido rico em lenhina e ácido acético. De um modo preferido, a remoção do segundo e/ou terceiro solventes reduz a solubilidade da lenhina de forma a que a lenhina precipita, aumentando deste modo a eficiência do passo (vii) que se segue.

O passo (vii) recupera a lenhina de baixo peso molecular a partir do líquido rico em lenhina no passo (vi).

O passo (viii) separa o licor branco nos açúcares hemicelulósicos solúveis e em um ou mais de segundo solvente, terceiro solvente e quarto solvente.

O passo (ix) recupera ainda o primeiro solvente a partir de um fluxo do processo saindo do passo (viii). O solvente recuperado pode ser armazenado ou reciclado para utilização no passo (ii).

Podem ser desejáveis vários passos secundários para purificar ou tratar de outra forma ainda os solventes antes de os reciclar novamente para o processo ou para o sistema.

#### BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A Figura 1 representa um fluxograma representando várias formas de realização do processo de fraccionamento para a biomassa lenhocelulósica, de acordo com a presente invenção.

A Figura 2 representa um diagrama do processo, representando uma forma de realização ilustrativa do processo e sistema de fraccionamento para caules de milho, de acordo com a presente invenção.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DE FORMAS DE REALIZAÇÃO DA INVENÇÃO

No processo da presente invenção, a biomassa lenhocelulósica é fraccionada em celulose, açúcares hemicelulósicos, lenhina e ácido acético. A “biomassa lenhocelulósica” pode consistir numa grande variedade de materiais, tal como madeira de folhosas, madeira de coníferas, papel reciclado, resíduos de papel, resíduos florestais, resíduos de pasta e de papel, caules de milho, fibra de milho, palha de trigo, palha de arroz, bagaço de cana de açúcar, painço e misturas de um ou mais tipos de biomassa lenhocelulósica. Um especialista na técnica irá reconhecer que existem outras matérias-primas contendo celulose e que podem ser fraccionadas utilizando os métodos da presente invenção.

Em geral, a biomassa lenhocelulósica está sob a forma de um particulado, mas o tamanho das partículas não é considerado como crítico. A redução do tamanho das partículas pode ser realizada em conjunto com os métodos da invenção, de forma a proporcionar um processamento conveniente da biomassa lenhocelulósica sólida.

Como utilizado aqui, o termo “fraccionamento” significa a remoção de pelo menos alguma celulose a partir de uma matéria-prima de biomassa lenhocelulósica. “Pré-tratamento” significa que a fase lenho celulósica da biomassa celulósica é modificada de alguma forma, tal como uma alteração na

cristalinidade, grau de polimerização, área superficial, ligação à hemicelulose e/ou à lenhina e solubilidade num determinado solvente.

Como utilizado aqui, o termo “celulose amorfa” significa o estado físico quebrado das moléculas de celulose quando em solução e durante o período de tempo após a precipitação e antes da reversão na estrutura cristalina altamente ordenada associada à celulose nativa. Como é bem conhecido, quando está nesse estado amorfo, a celulose é muito mais facilmente hidrolisável em comparação com o seu estado nativo cristalino.

A separação de “substancialmente da totalidade” de um componente do material inicial significa que a quantidade do restante componente no material inicial é tal que a sua concentração se encontra no limite de detecção das técnicas analíticas convencionais ou abaixo. Os limites de detecção podem ser de 1% ou menos, dependendo do componente e da técnica.

A menos que indicado em contrário, todos os números expressando concentrações de componentes, condições de reacção, condições de separação e assim por diante, utilizados na descrição e reivindicações, devem ser entendidos como sendo modificados em todas as ocorrências pelo termo “cerca de”. Consequentemente, a menos que indicado em contrário, os parâmetros numéricos apresentados na descrição seguinte e reivindicações anexas são aproximações que podem variar dependendo pelo menos da técnica analítica específica. Os valores numéricos apresentados são reportados tão precisamente quanto possível. No entanto, qualquer valor numérico contém alguns erros inerentes resultantes necessariamente do desvio-padrão encontrado nas respectivas medições de teste.

A invenção pode ser entendida por referência ao fluxograma da Figura 1, que representa várias formas de realização mas não pretende limitar o âmbito da invenção reivindicada. Estas formas de realização são descritas em detalhe suficiente para permitir aos especialistas na técnica realizar a invenção e deve ser entendido que podem ser realizadas modificações às várias formas de realização divulgadas e que podem ser utilizadas outras formas de realização, sem se afastar do espírito e do âmbito da presente invenção. A descrição detalhada seguinte não deve, consequentemente, ser considerada como limitante de alguma forma. Além disso, algumas formas de realização da presente invenção abrangem menos do que o total dos passos descritos, como é aí descrito. Do mesmo modo, os passos (iv)-(ix) não são necessariamente sequenciais.

O passo (i) proporciona biomassa lenhocelulósica.

O passo (ii) combina um primeiro solvente com a biomassa lenhocelulósica, dissolvendo parte da celulose e da hemicelulose presentes. O solvente pode compreender alguma actividade catalítica para hidrolisar moderadamente a celulose e a hemicelulose em pequenos fragmentos, como descrito adicionalmente abaixo.

O passo (iii) combina um segundo solvente com o material do passo (ii), precipitando alguma da celulose amorfa e da hemicelulose dissolvida e extraíndo parte da lenhina.

O passo (iv) combina um terceiro solvente com o material do passo (iii) para lavar o primeiro solvente e a lenhina da celulose amorfa sólida e depois separa a fase sólida do licor negro.

O passo (v) combina um quarto solvente com a fase sólida do passo (iv) para lavar o segundo e/ou terceiro solventes e alguns açúcares hemicelulósicos da celulose amorfa sólida e depois separa a fase sólida do licor branco.

O passo (vi) separa o licor negro no primeiro solvente, no segundo solvente e/ou no terceiro solvente, num líquido rico em lenhina e ácido acético. De um modo preferido, a remoção do segundo e/ou terceiro solventes reduz a solubilidade da lenhina de forma a que a lenhina precipita, aumentando deste modo a eficiência do passo (vii) que se segue.

O passo (vii) recupera a lenhina de baixo peso molecular a partir do líquido rico em lenhina do passo (vi).

O passo (viii) separa o licor branco nos açúcares hemicelulósicos solúveis e num ou mais do segundo solvente, do terceiro solvente e do quarto solvente.

O passo (ix) recupera ainda o primeiro solvente a partir de um fluxo do processo do passo (viii).

A descrição seguinte irá permitir a um especialista na técnica realizar a presente invenção.

De acordo com a Figura 1, a biomassa lenhocelulósica é fornecida no passo (i). Um especialista na técnica do pré-tratamento ou fraccionamento da biomassa irá reconhecer que existem vários processos de preparação possíveis que podem ser realizados sobre a matéria-prima de biomassa lenhocelulósica, antes do reactor no passo (ii). Alguns exemplos de preparação incluem redução do tamanho das partículas através de moagem,

trituração, corte e semelhantes; lavagem para remover o solo e/ou outras partículas exógenas; modificação do teor em humidade dos sólidos; e condicionamento tal como através de determinadas condições de armazenamento. A vantagem na utilização de processos de preparação deste tipo (e outros) irá depender do tipo e da origem da biomassa lenhocelulósica, da selecção de equipamento a jusante e, em alguma medida, da mistura de produto pretendida. As condições do processo economicamente óptimas para os passos subsequentes irão por vezes depender da forma como a matéria-prima é preparada, mas não é necessária experimentação adicional para compreender a influência da preparação da matéria-prima na eficiência do fraccionamento, de acordo com os métodos da presente invenção.

Em qualquer dos passos (ii)-(v), o reactor ou separador ("recipiente") pode ser geralmente um tanque agitado continuamente, um reactor tubular contínuo ou um tanque descontínuo. Qualquer recipiente pode funcionar desde que exista uma forma de deslocar o material sólido e líquido para dentro e para fora do sistema (e, no caso do passo (ii), meios para um fluxo de vapor). Os teores do recipiente são de um modo preferido misturados em alguma medida, de forma a reduzir as limitações de transferência de massa entre o solvente e a fase sólida e para melhorar a velocidade de aproximação à fase de equilíbrio. Os materiais de construção são seleccionados com base no solvente e nas condições do processo seleccionadas, e a flexibilidade pretendida para o recipiente em particular. Em geral, não são necessários recipientes especiais devido às condições de processo moderadas necessárias para a prática desta invenção.

No passo (ii), a biomassa lenhocelulósica e um primeiro solvente são alimentados num reactor. O primeiro solvente para o passo (ii) é seleccionado de forma a dissolver parte da celulose presente na fase sólida inicial. Por “solvente de celulose” entende-se um líquido que consiga penetrar na matriz de celulose-hemicelulose-lenhina e dissolver a celulose, o que pode ocorrer através de diversos mecanismos. Um mecanismo possível, por exemplo, refere-se ao inchamento da celulose e a proporcionar ao solvente acesso às moléculas de celulose cristalina. No entanto, o inchamento não origina necessariamente dissolução; da mesma forma, pode ocorrer dissolução sem inchamento *per se*. A “dissolução da celulose” por um solvente de celulose compreende uma transição de um sistema em duas fases para um sistema numa fase, em que a estrutura supramolecular original da celulose é destruída (Klemm *et al.*, 1998). Outros mecanismos para a dissolução referem-se a reacções químicas reversíveis entre o solvente e a matriz de celulose-hemicelulose-lenhina. O solvente pode conter actividade catalítica, de forma a que pelo menos um dos seus componentes seja capaz de destruir as ligações entre a celulose, hemicelulose e lenhina e/ou seja capaz de hidrolisar moderadamente a celulose e/ou a hemicelulose em pequenos fragmentos. Em algumas formas de realização, a hemicelulose é hidrolisada no passo (ii), de forma a que os oligómeros hemicelulósicos possuam uma boa solubilidade em água, o que tende a aumentar a eficiência da separação no passo (v), se presente. A celulose amorfa e os oligómeros de celulose em geral não irão ter uma boa solubilidade em água, o que permite uma separação limpa (se pretendida) entre a celulose e a hemicelulose no passo (v).

De um modo preferido, o primeiro solvente dissolve pelo menos 50%, pelo menos 60%, pelo menos 70%, pelo menos 80%, pelo menos 90%, pelo menos 95%, pelo menos 98%, pelo menos 99% ou mais, da celulose presente. De um modo muito preferido, o primeiro solvente dissolve substancialmente a totalidade da celulose presente. Em algumas formas de realização, o primeiro solvente também dissolve pelo menos 50%, pelo menos 60%, pelo menos 70%, pelo menos 80%, pelo menos 90%, pelo menos 95%, pelo menos 98%, pelo menos 99% ou mais, da hemicelulose presente.

O solvente para a celulose ("primeiro solvente") compreende um ou mais compostos químicos seleccionados do grupo consistindo em ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido acético, dióxido de enxofre, cloreto de zinco, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, amónia, cloreto de lítio/*N,N*-dimetilacetamida, hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, dimetilsulfóxido/tri-hidrato de fluoreto de tetrabutylamónio, *N*-metilmorfolina-*N*-óxido, monóxido de cádmio/etilenodiamina (cadoxeno) e água. As concentrações eficazes irão depender pelo menos do(s) solvente(s) específico(s) seleccionado(s).

Um solvente particularmente eficaz para a celulose é o ácido polifosfórico. A discussão seguinte descreve características associadas ao ácido polifosfórico, que é o solvente da celulose (primeiro solvente) para algumas formas de realização da presente invenção. Irão ser reconhecidas por um especialista na técnica características semelhantes para solventes contendo ácidos para além do ácido polifosfórico.

Por “ácido polifosfórico” pretende-se significar ácido fosfórico concentrado, de forma a que possa estar presente qualquer número de polímeros de ácido fosfórico em solução. O ácido fosfórico (também conhecido como ácido ortofosfórico) é um ácido tribásico comum,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , tendo três átomos de hidrogénio substituíveis. Quando duas moléculas de ácido fosfórico são condensadas numa molécula, obtém-se ácido pirofosfórico ( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) como se segue:



Este processo pode ser repetido para aumentar o grau médio de polimerização do ácido fosfórico presente. As moléculas de ácido polifosfórico podem ter dúzias dessas unidades fosfóricas ligadas numa série. Uma fórmula geral para o ácido polifosfórico é  $\text{HO}(\text{PO}_2\text{OH})_x\text{H}$ , em que  $x$  é o número de unidades fosfóricas na molécula. Qualquer solução concentrada irá ter uma distribuição de graus de polimerização. O ácido polifosfórico proporciona actividade catalítica no sentido da hidrólise da celulose e da hemicelulose durante o passo (ii) e a actividade específica é função do grau de polimerização.

As unidades de ácido fosfórico podem ser ligadas em conjunto em estruturas cíclicas formando moléculas de ácido metafosfórico. O mais simples destes compostos é o ácido trimetafosfórico ou o ácido ciclotrifosfórico,  $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$ .

Pode ser também utilizado o terceiro grupo  $-\text{OH}$  numa unidade de repetição do ácido polifosfórico para a condensação com outros grupos fosfóricos para formar ramos nas cadeias de ácido polifosfórico. A unidade de quatro fosfatos cíclica que ramifica duas vezes, para remover toda a água, cria anidrido fosfórico,

$P_4O_{10}$ , o que é frequentemente escrito de forma empírica como  $P_2O_5$ .  $P_2O_5$  é também o composto de fósforo oxidado que é produzido por soluções de combustão (ou outro tipo de oxidação) de ácido fosfórico ou ácido polifosfórico, como por exemplo durante operações de recuperação de solvente. Apesar do  $P_2O_5$  não ser formalmente um dador de protões, para os efeitos da presente invenção o  $P_2O_5$  é considerado como sendo um composto fosfórico pertencendo ao "ácido polifosfórico".

O ácido polifosfórico é solúvel em água. Em soluções aquosas, a água irá hidrolisar o ácido polifosfórico em unidades mais pequenas e por último em ácido fosfórico monomérico ( $H_3PO_4$ ), desde que exista água suficiente. A velocidade a que a solução se aproxima da distribuição de equilíbrio dos pesos moleculares por hidrólise irá depender pelo menos da temperatura e do pH. Temperatura elevada e pH baixo tendem a causar uma hidrólise mais rápida.

No ácido polifosfórico, pode dissociar-se qualquer número dos grupos -OH algo acídicos presentes para se transformarem em locais de oxigénio carregados negativamente, formando numerosas combinações de aniões polifosfato carregados multiplamente. Numa solução aquosa, o grau de dissociação irá depender do pH. O ácido polifosfórico pode formar polifosfatos por substituição de um ou mais átomos de hidrogénio disponíveis com um ou mais iões positivos diferentes. Podem então formar-se sais ou ésteres de polifosfatos, dependendo de que catiões estão presentes no reactor.

Como é conhecido, a biomassa lenhocelulósica pode conter vários sais e componentes tamponantes que podem contribuir com catiões para a solução. Alguns exemplos de sais de polifosfato

que podem ser produzidos no passo (ii) são fosfato de cálcio,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; fosfato de cálcio monobásico,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ; fosfato de cálcio dibásico,  $\text{CaHPO}_4$ ; fosfato de cálcio tribásico,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; fosfato de amónio,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ; hexametáfosfato de sódio,  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ; e seus oligómeros. Em geral, a concentração dos sais de polifosfato irá ser menor e a sua presença não diminui necessariamente a eficiência do passo (ii) ou de quaisquer das operações a jusante. Para o objectivo da presente invenção, "ácido polifosfórico" pretende incluir os vários sais de polifosfato que podem ser também formados.

Sem estar limitada a qualquer teoria em particular, a dissolução da celulose em ácido polifosfórico envolve dois processos principais: (1) uma reacção de esterificação entre os grupos hidroxilo alcoólicos da celulose e o ácido polifosfórico para formar polifosfato de celulose e (2) uma competição na formação de ligações de hidrogénio entre os grupos hidroxilo das cadeias de celulose e formação de ligações de hidrogénio entre um grupo hidroxilo de uma cadeia de celulose e uma molécula de água ou com um ião hidrogénio. O polifosfato de celulose converte-se de novo reversivelmente em ácido polifosfórico livre e celulose amorfa sem qualquer substituição e recristalização significativas. O ácido polifosfórico dissolve a celulose rapidamente e a baixas temperaturas, em parte devido à rápida difusividade dos iões de hidrogénio do ácido polifosfórico para a fase de celulose heterogénea. A celulose regenerada permanece amorfa e tem elevada reactividade.

O segundo solvente para o passo (iii) é seleccionado principalmente de forma a precipitar pelo menos 50%, pelo menos 60%, pelo menos 70%, pelo menos 80%, pelo menos 90%, pelo menos 95%, pelo menos 98%, pelo menos 99% ou mais, da celulose amorfa

presente na mistura produzida no passo (ii). De um modo muito preferido, o segundo solvente precipita substancialmente a totalidade da celulose amorfa. Pensa-se que a precipitação seja causada por uma redução na solubilidade da celulose dissolvida de forma a que ocorra uma separação de fases, em que a fase sólida contendo celulose amorfa pode ser recuperada.

Em algumas formas de realização, o segundo solvente precipita também pelo menos 50%, pelo menos 60%, pelo menos 70%, pelo menos 80%, pelo menos 90%, pelo menos 95%, pelo menos 98%, pelo menos 99% ou mais, da hemicelulose presente na mistura produzida no passo (ii).

Em algumas formas de realização, o segundo solvente também dissolve parte da lenhina que está presente na mistura. A dissolução da lenhina no solvente durante o passo (iii) irá levar à obtenção de celulose e hemicelulose com pureza mais elevada, o que se pensa ser vantajoso para a conversão em glucose e açúcares hemicelulósicos a jusante e irá aumentar a quantidade de lenhina que pode ser recuperada durante o passo (vii) adiante. De um modo preferido, o segundo solvente extrai para a fase líquida pelo menos 50%, pelo menos 60%, pelo menos 70%, pelo menos 80%, pelo menos 90%, pelo menos 95%, pelo menos 98%, pelo menos 99% ou mais, da lenhina presente na biomassa lenhocelulósica. De um modo muito preferido, 75% ou mais do total de lenhina presente no material inicial é dissolvida durante o passo (iii).

O segundo solvente para o passo (iii) compreende um ou mais compostos químicos seleccionados do grupo consistindo em metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona),

t-butanol e água. Durante o passo (iii), pode-se adicionar sequencialmente qualquer número de compostos químicos diferentes, mas o segundo solvente irá compreender pelo menos um destes compostos químicos.

Um especialista na técnica irá reconhecer que existem outros solventes que apresentam as propriedades pretendidas para o passo (iii) e que a selecção do segundo solvente pode ser influenciada pela selecção do primeiro solvente no passo (ii). O segundo solvente, de um modo preferido, é volátil, para poder ser recuperado economicamente nos passos (vi) e/ou (viii). No entanto, o segundo solvente não tem de ter qualquer volatilidade particular, desde que seja eficaz na precipitação da celulose e da hemicelulose e na dissolução na lenhina.

O terceiro solvente para o passo (iv), se presente, é seleccionado de forma a proporcionar um meio de lavar a celulose amorfa do primeiro solvente, o segundo solvente e a lenhina. Como é conhecido, pode ocorrer deslenhificação (remoção de lenhina) significativa durante os passos de lavagem após o pré-tratamento, porque as forças mecânicas (para qualquer solvente) e/ou as forças motrizes termodinâmicas (para os solventes que dissolvem a lenhina) favorecem a remoção de lenhina ligada fracamente a partir da celulose e para a fase do solvente. O terceiro solvente compreende um ou mais compostos químicos seleccionados do grupo consistindo em metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), t-butanol e água. Nas formas de realização preferidas, o terceiro solvente é igual ao segundo solvente, mas não é necessário que seja. Por exemplo, o terceiro solvente pode compreender água quente, remoção de parte

da lenhina por forças principalmente mecânicas, tais como as que seriam suportadas durante uma filtração simples.

O quarto solvente para o passo (viii), se presente, é seleccionado principalmente para solubilizar os açúcares hemicelulósicos (monómeros e/ou oligómeros). Exemplos de açúcares hemicelulósicos que podem estar presentes incluem xilose, arabinose, galactose, manose e glucose (a hemicelulose contém frequentemente algum glicano, que é o principal componente da celulose). O quarto solvente também deve ser capaz de lavar outros solventes residuais a partir da celulose amorfa. Os solventes residuais são um ou mais de primeiro solvente, segundo solvente e terceiro solvente. O quarto solvente preferido é uma solução aquosa porque os açúcares hemicelulósicos são em geral solúveis em água e especialmente quando os solventes anteriores no processo são solúveis em água. O quarto solvente, de um modo preferido, compreende um ou mais materiais seleccionados do grupo que consiste em água líquida, vapor, água reciclada, condensado do processo, condensado do caldo de fermentação e dióxido de carbono.

A quantidade de solventes utilizados ao longo do processo, relativa à quantidade de biomassa lenhocelulósica total, tem um impacto significativo na economia do processo, como é bem conhecido. Na presente invenção, a concentração eficaz de solvente para qualquer passo irá depender em alguma medida pelo menos do tipo de solvente, temperatura, pH, tempo de residência e configuração do equipamento.

Por “proporção solvente/sólido” pretende-se significar a proporção de massa do solvente total presente dividida pela massa total da fase sólida num passo em particular. Se o passo

compreender uma separação contínua, e. g., um leito fixo de sólidos através do qual passa um solvente líquido, então a proporção solvente/sólido é calculada por divisão da massa total de solvente alimentado num tempo de residência pela massa total de sólidos tratada nesse mesmo tempo de residência.

No passo (ii), a proporção solvente/sólido para o primeiro solvente é inferior a cerca de 10, de um modo preferido inferior a cerca de 5, de um modo mais preferido inferior a cerca de 3 e de um modo muito preferido cerca de 2.

No passo (iii), a proporção solvente/sólido para o segundo solvente é inferior a cerca de 50, de um modo preferido inferior a cerca de 20, de um modo mais preferido inferior a cerca de 10 e de um modo muito preferido inferior a cerca de 5.

No passo (iv), a proporção solvente/sólido para o terceiro solvente é inferior a cerca de 50, de um modo preferido inferior a cerca de 20, de um modo mais preferido inferior a cerca de 10 e de um modo muito preferido inferior a cerca de 5.

No passo (viii), a proporção solvente/sólido para o quarto solvente é inferior a cerca de 100, de um modo preferido inferior a cerca de 50, de um modo mais preferido inferior a cerca de 20 e de um modo muito preferido inferior a cerca de 10.

Em formas de realização preferidas da presente invenção, não são necessárias condições severas de temperatura no reactor. A temperatura no passo (ii) pode ser a temperatura ambiente (cerca de 25 °C) ou pode ser desde cerca de 20 °C a cerca de 80 °C. Uma temperatura preferida para o passo (ii) é de cerca de 50 °C. As temperaturas para todos os outros passos da presente

invenção também podem ser desde cerca de 20 °C a cerca de 80 °C. Durante qualquer dos passos, a temperatura pode variar (intencionalmente ou não). As temperaturas específicas para qualquer dos passos do processo não são consideradas críticas e a funcionando além de 20-80 °C não deve necessariamente interpretada como sendo uma forma de realização que esteja fora do âmbito da presente invenção. No entanto, como é conhecido, as temperaturas excessivas irão frequentemente causar reacções secundárias indesejáveis, tal como a hidrólise dos oligómeros de açúcares; degradação de açúcares solúveis em e. g., furfural ou hidroximetilfurfural; e reacções formando complexos entre açúcares, lenhina e solventes.

O pH é outro parâmetro do processo que é normalmente de interesse. O pH em qualquer dos passos da invenção não está limitado a nenhum intervalo em particular, porque os critérios de desempenho podem ser cumpridos por muitos solventes diferentes (com valores de pKa de variação ampla). O pH da fase líquida irá influenciar a cinética das reacções secundárias, além do efeito da temperatura, mas as temperaturas baixas, conforme descrito acima, traduzem-se numa flexibilidade processual no que respeita ao pH. Em algumas formas de realização, o pH no passo (ii) está entre 1 e cerca de 2 e os valores de pH nos passos (iii)-(v) estão entre cerca de 4 e cerca de 8. Em outras formas de realização, os valores de pH irão ser diferentes.

Os tempos de residência dos vários passos não são também considerados críticos, desde que a função pretendida seja realizada. Uma vez mais, as temperaturas baixas reduzem a necessidade de um controlo apertado dos tempos de residência no reactor (ou no separador). Para efeitos de ilustração e para

possibilitar completamente a presente invenção, em algumas formas de realização os tempos de residência dos passos individuais (ii)-(v) são entre 5 minutos e cerca de 4 horas, de um modo preferido cerca de 30 minutos, seleccionados simplesmente por conveniência.

De um modo muito preferido cada passo é otimizado de forma a ser apenas suficientemente longo para obter uma distribuição quase uniforme dos teores e para atingir a fase de equilíbrio, de modo a que a separação/lavagem seja a mais eficaz. Tempos mais prolongados irão ser um desperdício da perspectiva da capacidade global da instalação, mas estes não irão limitar em geral a eficácia do fraccionamento da biomassa. Como é tido em consideração nas indústrias de processamento, a flexibilidade nos tempos de residência ou nos tempos de cozedura das várias operações unitárias é importante para minimizar perturbações do processo e em última análise proporcionar uma unidade de produção robusta.

As pressões das vários passos da invenção são também flexíveis. Para maior conveniência, todas as pressões são seleccionadas como sendo de aproximadamente 1 bar. As pressões que são demasiado baixas poderão causar perdas de solvente, enquanto as pressões demasiado elevadas se traduzem geralmente em equipamento mais dispendioso. De um modo preferido, as pressões são seleccionadas para variar entre cerca de 0,1 bar a cerca de 2 bar ao longo do processo da invenção. Podem ser necessárias pressões mais elevadas para determinados solventes que são voláteis e para temperaturas mais elevadas (*i. e.*, próximo de 80 °C). De um modo muito preferido todos os passos são operados à pressão atmosférica ou próxima.

Além das características discutidas acima que podem produzir celulose amorfa altamente reactiva, um processo economicamente viável de fraccionamento da biomassa lenhocelulósica tem de reciclar os seus solventes e tem de recuperar açúcares hemicelulósicos e lenhina. Os passos (vi)-(ix) destinam-se à recuperação de solventes, açúcares hemicelulósicos, ácido acético e lenhina.

No passo (vi), o licor negro do passo (iv) é alimentado numa operação unitária de separação, seleccionada do grupo consistindo em destilação, evaporação num único passo (flash), evaporação de efeito múltiplo, termocompressão e remoção de Venturi. Em formas de realização preferidas, é empregue uma coluna de destilação, sendo a coluna proporcionada de plataformas suficientes de forma a que possa ser removido um segundo solvente substancialmente puro (ou uma combinação de segundo e terceiro solventes, se estes forem diferentes). A remoção realiza-se de um modo preferido próximo do topo da coluna se o segundo solvente for um solvente com baixo ponto de ebulição, tal como acetona. Este segundo solvente recuperado pode ser então armazenado num tanque ou reciclado de volta para o processo nos passos necessitando desse solvente.

Além disso, o primeiro solvente ou um fluxo contendo o primeiro solvente, pode ser removido directamente do separador no passo (vi). Em algumas formas de realização preferidas em que o passo (iv) compreende uma coluna de destilação e em que o primeiro solvente é o ácido polifosfórico, pode ser removido um fluxo de material próximo fundo da coluna. Este fluxo pode ser reciclado directamente de volta ao passo (ii), mas, de um modo preferido, é enviado para uma fornalha ou para outra forma de

oxidação em que o fluxo de saída compreenda  $\text{H}_2\text{O}$  (vapor),  $\text{CO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

A recuperação do ácido polifosfórico desta forma apresenta várias vantagens que podem ser obtidas em várias formas de realização. Em primeiro lugar, um passo de oxidação purifica significativamente o primeiro solvente e pode ser obtido com rendimentos elevados. Em segundo lugar, a proporção entre  $\text{P}_2\text{O}_5$  e vapor pode ser ajustada antes da reciclagem para o passo (ii), modificando o peso molecular médio e deste modo as propriedades do solvente ácido polifosfórico. Em terceiro lugar, a concentração de  $\text{P}_2\text{O}_5$  pode ser ajustada com base no teor em humidade da biomassa que entra do passo (i), uma vez que o  $\text{P}_2\text{O}_5$  recuperado e reciclado irá reagir com a água da matéria-prima de biomassa para produzir ácido polifosfórico. Em quarto lugar, o teor em energia do vapor deste passo de recuperação é recuperado no passo (ii), em que é desejável aquecer o teor do reactor. Em quinto lugar, a alimentação do primeiro solvente reciclado como um fluxo de vapor de água e  $\text{P}_2\text{O}_5$ , em lugar de sob a forma de ácido polifosfórico líquido, é vantajosa porque a transferência de massa do solvente para a fase sólida irá ser mais rápida. Finalmente, é possível utilizar completamente todos os compostos químicos da recuperação oxidativa, uma vez que para além do  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}$  ser reciclado para o passo (ii), o  $\text{CO}_2$  pode ser reciclado para a operação de lavagem no passo (v).

Também no passo (vi), o ácido acético é recuperado da unidade de separação. Em formas de realização que utilizam destilação, o ácido acético pode ser removido directamente a partir da coluna. Dependendo da utilização pretendida para o ácido acético, pode ser necessária purificação adicional fora do passo (vi).

A remoção de um ou mais solventes para a lenhina no passo (vi) irá reduzir a solubilidade da lenhina para que a lenhina precipita. Pode ser retirado um líquido contendo lenhina precipitada do separador no passo (vi), o que no caso de um destilador irá situar-se normalmente próximo da base da coluna. O líquido rico em lenhina pode ser utilizado directamente (tal como para a produção de energia). Em alternativa, pode ser alimentado para uma operação de separação sólido/líquido no passo (vii), em que o líquido é removido e devolvido à etapa (vi) e o sólido compreende lenhina de baixo peso molecular. O separador sólido/líquido é de um modo preferido uma centrífuga, mas pode ser também um dispositivo de filtração, separador electrostático, coluna de adsorção ou absorção ou qualquer outro meio para separação de líquidos de sólidos. O baixo peso molecular pode ser seco adicionalmente, se pretendido.

No passo (viii), o licor branco do passo (v) é alimentado para uma operação em unidade de separação, seleccionada do grupo consistindo em destilação, evaporação num único passo (flash), evaporação de efeito múltiplo, termocompressão e remoção de Venturi. Em algumas formas de realização, o separador para o passo (viii) é um tanque flash, em que o vapor inclui solvente recuperado e o líquido inclui açúcares hemicelulósicos solúveis. Em outras formas de realização, é utilizada uma coluna de destilação, sendo esta coluna dotada com plataformas suficientes de forma a que possa ser removido pelo menos um solvente (próximo do topo da coluna se um dos solventes tiver um ponto de ebulição baixo, tal como acetona). A coluna também pode ser concebida de forma a remover vários solventes diferentes. Estes solventes recuperados podem ser então armazenados em tanques ou reciclados de volta para o processo nos passos que necessitam desses solventes em particular.

Os açúcares hemicelulósicos solúveis, do passo (viii), podem ser utilizados directamente, por exemplo por alimentação num fermentador para produzir etanol; podem ser armazenados em tanques ou de outras formas; ou podem ser utilizados para outros fins. Também pode ser removido do separador do passo (viii) um fluxo de líquido compreendendo o primeiro solvente e enviado para uma unidade de separação sólido/líquido no passo (ix), em que o líquido é removido e devolvido à etapa (viii) e o sólido compreende o primeiro solvente. O separador sólido/líquido é de um modo preferido uma centrífuga, mas pode ser também um dispositivo de filtração ou qualquer outra forma de separação entre líquidos e sólidos. O primeiro solvente pode ser combinado com o primeiro solvente recuperado do passo (vi) ou ser recuperado e reciclado de outra forma.

Embora vários parâmetros do processo específicos dos recipientes aqui descritos não sejam críticos para definir os limites e fronteiras da invenção, um especialista na técnica sabe que irão existir determinadas combinações preferidas destes parâmetros, para proporcionar um processo económico para o fraccionamento da biomassa. A optimização das condições dos distintos passos é melhor realizada através da optimização de todo o processo, o que pode envolver a modelação e simulação do processo, teste de diversas condições relativas à matéria-prima seleccionada, compreensão da influência de determinados critérios específicos do local e semelhantes.

Pela realização dos métodos da invenção, a biomassa lenhocelulósica é fraccionada em celulose amorfa, açúcares hemicelulósicos, lenhina e ácido acético. Nas formas de realização preferidas, os rendimentos do produto são elevados. "Rendimento" é a massa de um determinado produto recuperado,

dividida pelo máximo teórico baseado na quantidade presente na biomassa lenhocelulósica inicial (tendo em consideração a adição de água para hidrolisar a celulose e a hemicelulose). O “rendimento líquido”, como aqui utilizado, é calculado como sendo a massa de um produto dividida pela massa da matéria-prima inicial. Para chegar a este valor, basta simplesmente multiplicar os rendimentos pela fracção da massa do componente em questão na matéria-prima inicial. Por exemplo, um rendimento em lenhina de 50% a partir de uma matéria-prima inicial com lenhina a 30% em peso irá significar um rendimento líquido de 15% (e. g., 150 kg de lenhina por tonelada métrica de matéria-prima de biomassa).

Em algumas formas de realização, o rendimento da celulose amorfa é de pelo menos 80%, pelo menos 85%, pelo menos 90%, pelo menos 95%, pelo menos 96%, pelo menos 97%, pelo menos 98%, pelo menos 99% ou mais. A celulose amorfa pode ainda ser hidrolisada em glucose em algumas formas de realização, em que o rendimento em glucose é de pelo menos 80%, pelo menos 85%, pelo menos 90%, pelo menos 95%, pelo menos 96%, pelo menos 97%, pelo menos 98%, pelo menos 99% ou mais. Em algumas formas de realização, o rendimento em açúcares hemicelulósicos é de pelo menos 70%, pelo menos 75%, pelo menos 80%, pelo menos 85%, pelo menos 90%, pelo menos 95%, pelo menos 96%, pelo menos 97%, pelo menos 98%, pelo menos 99% ou mais. Em algumas formas de realização, o rendimento em lenhina é de pelo menos 50%, pelo menos 60%, pelo menos 70%, pelo menos 80%, pelo menos 90%, pelo menos 95%, pelo menos 98%, pelo menos 99% ou mais. Em algumas formas de realização, o rendimento em ácido acético é de pelo menos 70%, pelo menos 75%, pelo menos 80%, pelo menos 85%, pelo menos 90%, pelo menos 95%, pelo menos 96%, pelo menos 97%, pelo menos 98%, pelo menos 99% ou mais.

Algumas formas de realização da invenção referem-se à utilização de um processo ou de um sistema compreendendo determinados passos para fraccionar a biomassa lenhocelulósica em celulose, açúcares hemicelulósicos, lenhina e ácido acético. A utilização de um processo ou sistema de fraccionamento compreende os seguintes elementos:

- (i) Utilização de biomassa lenhocelulósica.
- (ii) Utilização de um primeiro solvente, dissolvendo parte da celulose e da hemicelulose presentes na biomassa lenhocelulósica.
- (iii) Utilização de um segundo solvente, precipitando parte da celulose amorfa e da hemicelulose dissolvida do elemento (ii) e extraíndo parte da lenhina.
- (iv) Utilização de um terceiro solvente para lavar o primeiro solvente e parte da lenhina a partir da celulose amorfa sólida.
- (v) Utilização de um quarto solvente para lavar o segundo e/ou terceiro solventes e parte dos açúcares hemicelulósicos a partir da celulose amorfa sólida.
- (vi) Utilização de um meio para separação do licor negro para o primeiro solvente, segundo solvente e/ou terceiro solvente, líquido rico em lenhina e ácido acético.
- (vii) Utilização de um meio de recuperação da lenhina de baixo peso molecular a partir do líquido rico em lenhina do elemento (vi).

(viii) Utilização de um meio de separação do licor branco nos açúcares hemicelulósicos solúveis e em um ou mais de segundo solvente, terceiro solvente e quarto solvente.

(ix) Utilização de um meio de recuperação do primeiro solvente através de um processo ou sistema a partir do elemento (viii).

Algumas formas de realização da invenção referem-se à utilização de uma combinação de solventes, em que é seleccionado um primeiro solvente do grupo consistindo em ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido acético, dióxido de enxofre, cloreto de zinco, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, amónia, cloreto de lítio/*N,N*-dimetilacetamida, hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, dimetilsulfóxido/tri-hidrato de fluoreto de tetrabutylamónio, *N*-metilmorfolina-*N*-óxido e monóxido de cádmio/etilenodiamina (cadoxeno); e um segundo solvente é seleccionado do grupo consistindo em metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), *t*-butanol e água.

Algumas formas de realização da presente invenção compreendem ainda a utilização dos produtos fraccionados e recuperados - celulose amorfa, açúcares hemicelulósicos, lenhina e ácido acético. Estes quatro produtos podem ser utilizados, em várias formas de realização da invenção, pelo menos das formas seguintes.

A celulose amorfa obtida é altamente reactiva e pode ser facilmente convertida ou sacarificada, em monómeros de glucose com enzimas de celulose ou com um ácido tal como ácido

sulfúrico. A glucose pode ser então fermentada numa ampla gama de produtos industriais, incluindo etanol, acetona, ácidos orgânicos, levedura de padeiro ou qualquer outro produto de metabolismo celular do microrganismo seleccionado para a fermentação. Como é conhecido na técnica, a celulose amorfa pode ser também directamente fermentada nos produtos por microrganismos, sem sacarificação enzimática ou ácida prévia em glucose.

Da mesma forma, os açúcares hemicelulósicos podem ser fermentados. O perfil dos açúcares hemicelulósicos irá depender do tipo específico de matéria-prima. Por exemplo, se a matéria prima forem aparas de madeira de folhosas ou caules de milho, o açúcar hemicelulósico predominante será a xilose. Os açúcares hemicelulósicos podem ser então fermentados em etanol, acetona, ácidos orgânicos, levedura de padeiro ou qualquer outro produto do metabolismo celular do microrganismo seleccionado para a fermentação. Os açúcares hemicelulósicos podem ser combinados com a glucose da celulose amorfa e fermentados em conjunto ou fermentados separadamente. Outros produtos comerciais que podem ser produzidos a partir dos açúcares hemicelulósicos incluem aditivos alimentares para animais; xilitol, que pode ser utilizado como adoçante; e furfural que tem muitas utilizações, incluindo solventes, assim como na produção de Nylon 6 e Nylon 6,6.

A lenhina que é obtida é uma lenhina de alta qualidade, relativamente pura, de baixo peso molecular, que não contém enxofre. A lenhina pode ser queimada para a produção de energia. Algumas outras aplicações potenciais para a lenhina incluem a produção de fibra de carbono, produção de asfalto e como um componente em biopolímeros. Os comuns especialistas na técnica

da biomassa irão ter em consideração o facto de existir um grande número de utilizações potenciais da lenhina que é produzida através de diversas formas de realização da presente invenção.

O ácido acético recuperado pode ser comercializado ou ainda purificado. O ácido acético é um produto químico industrial importante, que é utilizado na produção de tereftalato de polietileno, acetato de celulose e acetato de polivinilo. O ácido acético diluído é frequentemente utilizado em agentes desincrustantes; na indústria alimentar, o ácido acético é utilizado como um regulador da acidez. Existe uma grande procura global de ácido acético e prevê-se que a capacidade de captar valor a partir dos grupos acetilo contidos na biomassa lenhocelulósica contribua para a viabilidade económica da biorrefinação utilizando os métodos da presente invenção.

As formas de realização da presente invenção podem ser melhor compreendidas com referência aos aspectos seguintes. Por “aspecto” entende-se processo, método, sistema, composição, utilização de e/ou utilização para a invenção.

Aspecto 1. Um processo para o fraccionamento da biomassa lenhocelulósica, compreendendo o processo:

- (i) Proporcionar biomassa lenhocelulósica;
- (ii) Proporcionar um primeiro solvente e combinar com a biomassa lenhocelulósica, em que o primeiro solvente dissolve pelo menos parte da celulose presente na biomassa lenhocelulósica; e

(iii) Proporcionar um segundo solvente e combinar com o material do passo (ii), em que pelo menos alguma da celulose que é dissolvida pelo primeiro solvente no passo (ii) precipita da fase líquida.

Aspecto 2. O processo do aspecto 1, em que a celulose que precipita no passo (iii) tem uma cristalinidade reduzida em comparação com a celulose proporcionada no passo (i).

Aspecto 3. O processo do aspecto 2, em que a celulose que precipita no passo (iii) é pelo menos 90% amorfa.

Aspecto 4. O processo do aspecto 1, em que o segundo solvente extrai para a fase líquida pelo menos 50% da lenhina presente na biomassa lenhocelulósica.

Aspecto 5. O processo do aspecto 1, em que o segundo solvente extrai para a fase líquida pelo menos 75% da lenhina presente na biomassa lenhocelulósica.

Aspecto 6. O processo do aspecto 1, em que durante o passo (ii) o primeiro solvente dissolve pelo menos 50% da celulose presente na biomassa lenhocelulósica.

Aspecto 7. O processo do aspecto 1, em que durante o passo (ii) o primeiro solvente dissolve pelo menos 90% da celulose presente na biomassa lenhocelulósica.

Aspecto 8. O processo do aspecto 1, em que durante o passo (ii) o primeiro solvente dissolve substancialmente toda a celulose presente na biomassa lenhocelulósica.

Aspecto 9. O processo do aspecto 1, em que durante o passo (ii) o primeiro solvente dissolve pelo menos 50% da hemicelulose presente na biomassa lenhocelulósica.

Aspecto 10. O processo do aspecto 1, em que durante o passo (ii) o primeiro solvente dissolve pelo menos 90% da hemicelulose presente na biomassa lenhocelulósica.

Aspecto 11. O processo do aspecto 1, em que durante o passo (ii) o primeiro solvente dissolve substancialmente toda a hemicelulose presente na biomassa lenhocelulósica.

Aspecto 12. O processo do aspecto 1, em que durante o passo (ii) o primeiro solvente dissolve pelo menos 90% da hemicelulose presente na biomassa lenhocelulósica e dissolve pelo menos 90% da celulose presente na biomassa lenhocelulósica.

Aspecto 13. O processo do aspecto 1, em que durante o passo (iii) o segundo solvente precipita pelo menos 50% da celulose dissolvida.

Aspecto 14. O processo do aspecto 1, em que durante o passo (iii) o segundo solvente precipita pelo menos 90% da celulose dissolvida.

Aspecto 15. O processo do aspecto 1, em que durante o passo (iii) o segundo solvente precipita substancialmente toda a celulose dissolvida.

Aspecto 16. O processo do aspecto 1, em que durante o passo (iii) o segundo solvente precipita pelo menos 50% da hemicelulose dissolvida.

Aspecto 17. O processo do aspecto 1, em que durante o passo (iii) o segundo solvente precipita pelo menos 90% da hemicelulose dissolvida.

Aspecto 18. O processo do aspecto 1, em que durante o passo (iii) o segundo solvente precipita substancialmente toda a hemicelulose dissolvida.

Aspecto 19. O processo do aspecto 1, em que durante o passo (iii) o segundo solvente precipita pelo menos 90% da celulose dissolvida e precipita pelo menos 90% da hemicelulose dissolvida.

Aspecto 20. O processo do aspecto 1, em que durante o passo (iii) o segundo solvente precipita pelo menos 90% da celulose dissolvida; precipita pelo menos 90% da hemicelulose dissolvida; e extrai para a fase líquida pelo menos 75% da lenhina presente na biomassa lenhocelulósica.

Aspecto 21. O processo do aspecto 1, compreendendo ainda a conversão da celulose que precipita da fase líquida no passo (iii) em monómeros e/ou oligómeros de glucose.

Aspecto 22. O processo do aspecto 21, em que a conversão da celulose em glucose compreende reacções enzimáticas.

Aspecto 23. O processo do aspecto 21, em que a conversão da celulose em glucose compreende hidrólise ácida.

Aspecto 24. O processo do aspecto 1, compreendendo ainda a recuperação e reciclagem de pelo menos um dos solventes de volta para os passos (ii) e/ou (iii).

Aspecto 25. O processo do aspecto 1, em que os passos (ii) e (iii) são realizados a uma ou mais temperaturas de cerca de 20 °C a cerca de 80 °C.

Aspecto 26. O processo do aspecto 1, em que os passos (ii) e (iii) são realizados a uma ou mais pressões, desde cerca de 0,1 bar a cerca de 2 bar.

Aspecto 27. O processo do aspecto 1, em que os tempos de residência dos passos (ii) e (iii) são cada desde cerca de 5 minutos a cerca de 4 horas.

Aspecto 28. O processo do aspecto, em que um ou ambos os passos (ii) e (iii), são realizados continuamente, semicontinualmente ou pseudocontinuamente.

Aspecto 29. O processo do aspecto 1, em que um ou ambos os passos (ii) e (iii), são realizadas em descontínuo.

Aspecto 30. O processo do aspecto 1, em que o primeiro solvente no passo (ii) compreende um ou mais compostos químicos seleccionados do grupo consistindo em ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido acético, dióxido de enxofre, cloreto de zinco, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, amónia, cloreto de lítio/*N,N*-dimetilacetamida, hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, dimetilsulfóxido/tri-hidrato de fluoreto de tetrabutylamónio, *N*-metilmorfolina-*N*-óxido, monóxido de cádmio/etilenodiamina (cadoxeno) e água.

Aspecto 31. O processo do aspecto 1, em que o segundo solvente no passo (iii) compreende um ou mais compostos químicos

seleccionados do grupo consistindo em metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), t-butanol e água.

Aspecto 32. O processo do aspecto 31, em que são adicionados pelo menos dois compostos químicos no passo (iii) de uma forma sequencial, sendo os compostos químicos seleccionados do grupo consistindo em metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), t-butanol e água.

Aspecto 33. O processo do aspecto 30, em que o primeiro solvente no passo (ii) compreende ácido polifosfórico.

Aspecto 34. O processo do aspecto 31, em que o segundo solvente no passo (ii) compreende acetona.

Aspecto 35. O processo do aspecto 31, em que o segundo solvente no passo (iii) compreende água.

Aspecto 36. O processo do aspecto 32, em que o segundo solvente compreende acetona e água.

Aspecto 37. O processo do aspecto 30 ou 33, em que a proporção solvente/sólido para o passo (ii) é inferior a cerca de 5.

Aspecto 38. O processo do aspecto 37, em que a proporção solvente/sólido para o passo (ii) é inferior a cerca de 3.

Aspecto 39. O processo do aspecto 37, em que a proporção solvente/sólido para o passo (ii) é inferior a cerca de 2.

Aspecto 40. Um processo para o fraccionamento da biomassa lenhocelulósica, compreendendo o processo:

- (i) Proporcionar biomassa lenhocelulósica;
- (ii) Proporcionar um primeiro solvente e combinar com a biomassa lenhocelulósica, em que o primeiro solvente dissolve pelo menos parte da celulose presente na biomassa lenhocelulósica;
- (iii) Proporcionar um segundo solvente e combinar com o material do passo (ii), em que pelo menos alguma da celulose que é dissolvida pelo primeiro solvente no passo (ii) precipita da fase líquida.
- (iv) Proporcionar um terceiro solvente e combinar com o material do passo (iii) e depois separar a fase substancialmente sólida e o licor negro; e
- (v) Proporcionar um quarto solvente e combinar com a fase substancialmente sólida do passo (iv) e em seguida separar a fase sólida e o licor branco.

Aspecto 41. O processo do aspecto 40, em que o primeiro solvente no passo (ii) compreende um ou mais compostos químicos seleccionados do grupo consistindo em ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido acético, dióxido de enxofre, cloreto de zinco, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, amónia, cloreto de lítio/*N,N*-dimetilacetamida, hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, dimetilsulfóxido/tri-hidrato de fluoreto de

tetrabutílamónio, *N*-metilmorfolina-*N*-óxido, monóxido de cádmio/etilenodiamina (cadoxeno) e água.

Aspecto 42. O processo do aspecto 40, em que o segundo solvente no passo (iii) compreende um ou mais compostos químicos seleccionados do grupo consistindo em metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), *t*-butanol e água.

Aspecto 43. O processo do aspecto 40, em que o terceiro solvente no passo (iv) compreende um ou mais compostos químicos seleccionados do grupo consistindo em metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), *t*-butanol e água.

Aspecto 44. O processo do aspecto 40, em que o quarto solvente do passo (v) compreende um ou mais materiais seleccionados do grupo que consiste em água líquida, vapor, água reciclada, condensado do processo, condensado do caldo de fermentação e dióxido de carbono.

Aspecto 45. O processo do aspecto 40, compreendendo ainda submeter o licor negro, obtido no passo (iv), ao passo (vi), uma operação de separação vapor/líquido seleccionada do grupo consistindo em destilação, evaporação num único passo (flash), evaporação de efeito múltiplo, termocompressão e remoção de Venturi.

Aspecto 46. O processo do aspecto 45 em que o passo (vi) compreende destilação.

Aspecto 47. O processo do aspecto 45 ou 46, em que o ácido acético é recuperado.

Aspecto 48. O processo do aspecto 45 ou 46, compreendendo ainda a recuperação de pelo menos um solvente seleccionado do grupo consistindo em primeiro solvente, segundo solvente, terceiro solvente e quarto solvente.

Aspecto 49. O processo do aspecto 48, compreendendo ainda a reciclagem de pelo menos um dos solventes recuperados para um ou mais dos passos (ii)-(v).

Aspecto 50. O processo do aspecto 45 ou 46, em que pelo menos um dos solventes recuperados é ácido polifosfórico.

Aspecto 51. O processo do aspecto 45 ou 46, em que pelo menos um dos solventes recuperados é acetona.

Aspecto 52. O processo do aspecto 45 ou 46, em que são recuperados ácido polifosfórico e acetona.

Aspecto 53. O processo do aspecto 45, compreendendo ainda o passo (vii), uma operação de separação sólido/líquido seleccionada do grupo consistindo em centrífuga, dispositivo de filtração, separador electrostático, coluna de adsorção e coluna de absorção.

Aspecto 54. O processo do aspecto 53, em que o passo (vii) compreende uma centrífuga.

Aspecto 55. O processo do aspecto 53 ou 54, em que é recuperada lenhina.

Aspecto 56. O processo do aspecto 40, compreendendo ainda submeter o licor branco, obtido no passo (v), ao passo (viii), uma operação de separação vapor/líquido seleccionada do grupo consistindo em destilação, evaporação num único passo (flash), evaporação de efeito múltiplo, termocompressão e remoção de Venturi.

Aspecto 57. O processo do aspecto 56, em que o passo (viii) compreende um tanque flash.

Aspecto 58. O processo do aspecto 56 ou 57, em que os açúcares hemicelulósicos são recuperados.

Aspecto 59. O processo do aspecto 56 ou 57, compreendendo ainda a recuperação de pelo menos um solvente utilizado num passo diferente.

Aspecto 60. O processo do aspecto 59, compreendendo ainda a reciclagem de pelo menos um dos solventes recuperados para um ou mais dos passos (iii)-(v).

Aspecto 61. O processo do aspecto 59 ou 60, em que pelo menos um dos solventes recuperados é acetona.

Aspecto 62. O processo do aspecto 56, compreendendo ainda o passo (ix), uma operação de separação sólido/líquido seleccionada do grupo consistindo numa centrífuga, num dispositivo de filtração, num separador electrostático, numa coluna de adsorção e numa coluna de absorção.

Aspecto 63. O processo do aspecto 62, em que o passo (ix) compreende uma centrífuga.

Aspecto 64. O processo do aspecto 62 ou 63, compreendendo ainda a recuperação do primeiro solvente.

Aspecto 65. O processo do aspecto 64, compreendendo ainda a reciclagem do primeiro solvente para o passo (ii).

Aspecto 66. O processo do aspecto 40, em que os passos (ii)-(v) são todos realizados a uma ou mais temperaturas desde cerca de 20 °C a cerca de 80 °C.

Aspecto 67. O processo do aspecto 40, em que os passos (ii)-(v) são todos realizados a uma ou mais pressões, desde cerca de 0,1 bar a cerca de 2 bar.

Aspecto 68. O processo do aspecto 40, em que os tempos de residência dos passos (ii)-(v) são todos desde cerca de 5 minutos a cerca de 4 horas.

Aspecto 69. O processo do aspecto 40, em que os passos (ii)-(v) são todos realizados continuamente, semicontinualmente ou pseudocontinuamente.

Aspecto 70. O processo do aspecto 40, em que os passos (ii)-(v) são todos realizados em descontinuo.

Aspecto 71. O processo do aspecto 41, em que o primeiro solvente no passo (ii) compreende ácido polifosfórico.

Aspecto 72. O processo do aspecto 42, em que o segundo solvente no passo (iii) compreende acetona.

Aspecto 73. O processo do aspecto 42, em que o segundo solvente no passo (iii) compreende água.

Aspecto 74. O processo do aspecto 41 ou 71, em que a proporção solvente/sólido para o passo (ii) é inferior a cerca de 5.

Aspecto 75. O processo do aspecto 41 ou 71, em que a proporção solvente/sólido para o passo (ii) é inferior a cerca de 3.

Aspecto 76. O processo do aspecto 41 ou 71, em que a proporção solvente/sólido para o passo (ii) é inferior a cerca de 2.

Aspecto 77. O processo do aspecto 40, compreendendo ainda a conversão da celulose que precipita da fase líquida no passo (iii) em monómeros e/ou oligómeros de glucose.

Aspecto 78. O processo do aspecto 77, em que a conversão da celulose em glucose compreende reacções enzimáticas.

Aspecto 79. O processo do aspecto 77, em que a conversão da celulose em glucose compreende hidrólise ácida.

Aspecto 80. O processo de qualquer dos aspectos 21-23 e 77-79, compreendendo ainda a fermentação de parte da glucose.

Aspecto 81. O processo do aspecto 80, em que um dos produtos de fermentação é etanol.

Aspecto 82. O processo do aspecto 80, em que um dos produtos de fermentação é acetona.

Aspecto 83. O processo do aspecto 1 ou 40, compreendendo ainda a fermentação de parte da celulose amorfa directamente.

Aspecto 84. O processo do aspecto 83, em que um dos produtos de fermentação é etanol.

Aspecto 85. O processo do aspecto 83, em que um dos produtos de fermentação é acetona.

Aspecto 86. O processo de qualquer dos aspectos anteriores, em que a biomassa lenhocelulósica no passo (i) é seleccionada do grupo consistindo em madeira de folhosas, madeira de coníferas, papel reciclado, resíduos de papel, resíduos florestais, resíduos de pasta e de papel, caules de milho, palha de trigo, palha de arroz, bagaço de cana de açúcar, painço e suas misturas.

Aspecto 87. O processo do aspecto 86, em que o passo (i) compreende uma ou mais modificações da matéria-prima seleccionada do grupo consistindo em redução do tamanho das partículas, lavagem, modificação do teor em humidade e condicionamento.

Aspecto 88. Um processo para o fraccionamento da biomassa lenhocelulósica, o processo que compreende:

(i) Proporcionar biomassa lenhocelulósica;

(ii) Proporcionar ácido polifosfórico e combinar com a biomassa lenhocelulósica, em que o ácido polifosfórico dissolve pelo menos 90% da celulose presente na biomassa lenhocelulósica;

(iii) Proporcionar acetona e combinar com o material do passo (ii), em que pelo menos 90% da celulose que é dissolvida pelo ácido polifosfórico no passo (ii) precipita da fase líquida.

(iv) Proporcionar acetona e combinar com o material do passo (iii) e depois separar a fase substancialmente sólida e o licor negro; e

(v) Proporcionar água e combinar com a fase substancialmente sólida do passo (iv) e em seguida separar a fase sólida e o licor branco.

Aspecto 89. O processo do aspecto 88, compreendendo ainda a separação entre o licor negro e a recuperação do ácido polifosfórico.

Aspecto 90. O processo do aspecto 89, em que a recuperação do ácido polifosfórico compreende a combustão de um fluxo do processo e a reciclagem de  $P_2O_5$  e vapor de volta para o passo (ii).

Aspecto 91. O processo do aspecto 88, compreendendo ainda a recuperação de acetona do licor negro, do licor branco ou de ambos.

Aspecto 92. O processo de qualquer dos aspectos 1-91, em que o rendimento em glucose é de pelo menos 80%.

Aspecto 93. O processo do aspecto 92, em que o rendimento em glucose é de pelo menos 90%.

Aspecto 94. O processo do aspecto 92, em que o rendimento em glucose é de pelo menos 95%.

Aspecto 95. O processo de qualquer dos aspectos 1-91, em que o rendimento hemicelulósica é de pelo menos 70%.

Aspecto 96. O processo do aspecto 95, em que o rendimento em açúcares hemicelulósicos é de pelo menos 80%.

Aspecto 97. O processo do aspecto 95, em que o rendimento em açúcares hemicelulósicos é de pelo menos 85%.

Aspecto 98. O processo de qualquer dos aspectos 1-91, em que o rendimento em lenhina é de pelo menos 50%.

Aspecto 99. O processo do aspecto 98, em que o rendimento em lenhina é de pelo menos 75%.

Aspecto 100. O processo de qualquer dos aspectos 1-91, em que o rendimento em ácido acético é de pelo menos 80%.

Aspecto 101. O processo do aspecto 100, em que o rendimento em ácido acético é de pelo menos 90%.

Aspecto 102. O processo de qualquer dos aspectos 1-91, em que simultaneamente: o rendimento em glucose é de pelo menos 90%; o rendimento em açúcares hemicelulósicos é de pelo menos 80%; o rendimento em lenhina é de pelo menos 50%; e o rendimento em ácido acético é de pelo menos 80%.

Aspecto 103. O processo de qualquer dos aspectos 1-91, em que simultaneamente: o rendimento em glucose é de pelo menos 95%; o rendimento em açúcares hemicelulósicos é de pelo menos 90%; o rendimento em lenhina é de pelo menos 75%; e o rendimento em ácido acético é de pelo menos 90%.

Aspecto 104. Uma combinação de solventes para o fraccionamento da biomassa hemicelulósica, compreendendo a combinação de solventes:

Um primeiro solvente seleccionado do grupo consistindo em ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido acético, dióxido de enxofre, cloreto de zinco, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, amónia, cloreto de lítio/*N,N*-dimetilacetamida, hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, dimetilsulfóxido/tri-hidrato de fluoreto de tetrabutílamónio, *N*-metilmorfolina-*N*-óxido, monóxido de cádmio/etilenodiamina (cadoxeno), e

Um segundo solvente seleccionado do grupo consistindo em metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), t-butanol e água.

Aspecto 105. Uma combinação de solventes do aspecto 104, em que o primeiro solvente compreende ácido polifosfórico.

Aspecto 106. Uma combinação de solventes do aspecto 104, em que o segundo solvente compreende acetona.

Aspecto 107. Uma combinação de solventes do aspecto 104, em que o primeiro solvente compreende ácido polifosfórico e o segundo solvente compreende acetona.

Aspecto 108. A combinação de solventes de qualquer dos aspectos 104-107, em que o primeiro solvente compreende pelo menos dois compostos químicos seleccionados do grupo consistindo em ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido acético, dióxido de enxofre, cloreto de zinco, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, amónia, cloreto de lítio/*N,N*-dimetilacetamida, hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, dimetilsulfóxido/tri-hidrato de fluoreto de tetrabutílamónio, *N*-metilmorfolina-*N*-óxido e monóxido de cádmio/etilenodiamina (cadoxeno).

Aspecto 109. A combinação de solventes do aspecto 108, em que um dos compostos químicos seleccionados para o primeiro solvente é o dióxido de enxofre.

Aspecto 110. O processo do aspecto 30 ou 41, em que o primeiro solvente compreende ácido polifosfórico e dióxido de enxofre.

Aspecto 111. Celulose amorfa produzida de acordo com os processos de qualquer dos aspectos 1-103, em que a celulose amorfa pode ser hidrolisada em glucose ou fermentada directamente.

Aspecto 112. Um sistema para o fraccionamento da biomassa lenhocelulósica, compreendendo o sistema:

(a) Uma forma de conter separadamente um primeiro solvente e um segundo solvente;

(b) Um recipiente de reacção no qual o primeiro solvente seja combinado com a biomassa lenhocelulósica e em que o primeiro solvente dissolve pelo menos 90% da celulose presente na biomassa lenhocelulósica;

(c) Um recipiente de precipitação em que o segundo solvente é combinado com o material do recipiente (b) e em que pelo menos 90% da celulose que é dissolvida pelo primeiro solvente no recipiente (b) precipita da fase líquida; e

(d) Um meio de recuperação da celulose amorfa precipitada.

Aspecto 113. O sistema do aspecto 112, em que o primeiro solvente no recipiente (b) compreende um ou mais compostos químicos seleccionados do grupo consistindo em ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido acético, dióxido de enxofre, cloreto de zinco, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, amónia, cloreto de lítio/*N,N*-dimetilacetamida, hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, dimetilsulfóxido/tri-hidrato de fluoreto de tetrabutylamónio, *N*-metilmorfolina-*N*-óxido, monóxido de cádmio/etilenodiamina (cadoxeno) e água.

Aspecto 114. O sistema do aspecto 112, em que o segundo solvente no recipiente (c) compreende um ou mais compostos químicos seleccionados do grupo consistindo em metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), t-butanol e água.

Aspecto 115. O sistema de qualquer dos aspectos 112-114, compreendendo ainda (e) um meio para recuperar o primeiro solvente, o segundo solvente ou ambos.

Aspecto 116. O sistema do aspecto 115, em que o primeiro solvente compreende ácido polifosfórico e o segundo solvente compreende acetona.

Aspecto 117. O sistema do aspecto 112 ou 115, compreendendo ainda (f) um meio para recuperar os açúcares hemicelulósicos, o ácido acético ou a lenhina.

A presente invenção será agora ainda descrita no exemplo seguinte, que é ilustrativo de uma das formas de realização preferidas da invenção e não deve ser considerado como limitando a invenção de qualquer forma.

#### EXEMPLO

A Figura 2 mostra um diagrama de fluxo simplificado para o presente exemplo de fraccionamento contínuo de caules de milho em celulose amorfa, açúcares hemicelulósicos, lenhina e ácido acético, de acordo com os métodos da invenção. O primeiro solvente é o ácido polifosfórico ("Poli( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )" no diagrama), o segundo e terceiro solventes são acetona e o quarto solvente é água.

São alimentados caules de milho (com uma humidade de cerca de 50% em peso) num reactor de pré-tratamento (o "digestor") juntamente com o ácido polifosfórico reciclado, que está presente no digestor a de cerca de 86% em peso de  $\text{H}_3\text{PO}_4$

(equivalente). A proporção entre solventes e sólidos no digestor é de cerca de 5. Deixa-se a mistura reagir a cerca de 50 °C durante aproximadamente 30 minutos (tempo de residência) à pressão atmosférica. Não é necessária a introdução de calor durante este passo porque a mistura de ácido concentrado com água dá origem a uma reação fracamente exotérmica. O ácido polifosfórico não apenas quebra as ligações entre a lenhina, hemicelulose e celulose, como também dissolve fibrilhas de celulose elementares e hemicelulose. Ocorre uma pequena quantidade de hidrólise de grandes polissacáridos em pequenos fragmentos.

É adicionada acetona no “tanque de precipitação”, para precipitar a celulose e hemicelulose dissolvidas em formas amorfas insolúveis e para extrair a lenhina solúvel no solvente. A proporção de solvente/sólidos no tanque de precipitação é de cerca de 10. A temperatura e a pressão no tanque de precipitação são aproximadamente os valores ambientes e o tempo de residência é de cerca de uma hora.

Na operação unitária “dispositivo de lavagem 1” (um tanque) na Figura 2, é alimentada mais acetona para remover mais de 99% do ácido polifosfórico presente, assim como a lenhina solúvel no solvente a partir dos sólidos. A fase líquida que sai do dispositivo 1 de lavagem é designada “licor negro” e contém ácido polifosfórico, acetona, ácido acético e lenhina dissolvida. A temperatura e a pressão no dispositivo 1 de lavagem são aproximadamente as do ambiente e o tempo de residência é de cerca de 30 minutos.

No “dispositivo 2 de lavagem” (um tanque), a água é alimentada para lavar a acetona residual, ácido polifosfórico

residual e oligossacáridos hemicelulósicos solúveis em água (de baixo peso molecular) a partir da celulose amorfa sólida. O fluxo líquido que sai do dispositivo 2 de lavagem é designado "licor branco" e contém água, acetona, açúcares hemicelulósicos solúveis e uma quantidade vestigial de ácido polifosfórico. A fase sólida contém principalmente celulose amorfa regenerada. A temperatura e a pressão no dispositivo 2 de lavagem são aproximadamente as do ambiente e o tempo de residência é de cerca de 30 minutos.

O sistema de recuperação de solvente neste exemplo inclui "destilador" (uma coluna de destilação), "tanque flash", "fornalha", "centrífuga 1" e "centrífuga 2."

No destilador, o licor negro, contendo ácido polifosfórico, acetona, lenhina solúvel no solvente e ácido acético, é separado juntamente com a regeneração do ácido polifosfórico e a centrifugação da lenhina. A acetona e o ácido acético são separados facilmente após destilação e depois condensação. Com a remoção da acetona, a lenhina dissolvida é precipitada porque tem uma baixa solubilidade em água acídica. A lenhina precipitada é separada por centrifugação e secagem. No fundo do destilador, o ácido polifosfórico concentrado contendo pequenas quantidades de açúcares e extractivos dos caules de milho é regenerado por alimentação dos fundos numa fornalha. Os fundos são completamente queimados para produzir uma mistura contendo  $P_2O_5$ , que é reciclada para o digestor, em que forma ácido polifosfórico concentrado. A recuperação global de ácido polifosfórico no processo é elevada, de forma a que é necessário adicionar pouco ou nenhum novo ácido polifosfórico ao digestor. (Para um funcionamento contínuo ao longo de períodos

prolongados, pode tornar-se necessário adicionar um pouco de ácido polifosfórico de compensação.)

No tanque flash, o licor branco contendo acetona, água, algum ácido polifosfórico e açúcares hemicelulósicos solúveis é separado por evaporação flash e centrifugação, seguida por regeneração. Adiciona-se uma pequena quantidade de  $\text{CaCO}_3$  para neutralizar o líquido fracamente ácido e produzir um precipitado,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . É adicionado apenas  $\text{CaCO}_3$  suficiente de forma a que cerca de 99% do  $\text{PO}_4^{3-}$  esteja presente na fase sólida. O  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  é separado por centrifugação (centrífuga 2) e depois é regenerado em ácido polifosfórico concentrado por adição de ácido sulfúrico concentrado, como é bem conhecido na indústria do ácido fosfórico. A acetona é reciclada para um tanque de conservação por evaporação flash e depois por condensação dos vapores. A fase líquida do fundo do tanque flash tem pH neutro e contém açúcares hemicelulósicos solúveis em água.

A microscopia electrónica de varrimento mostra que essencialmente não resta qualquer celulose fibrilhar no produto de celulose amorfa. A celulose amorfa é ainda alimentada no "tanque de hidrólise", juntamente com enzimas de celulose. O produto do tanque de hidrólise é uma solução de glucose, que é alimentada para o "fermentador", no qual o etanol é produzido. A Figura 2 indica que parte da celulose amorfa pode em geral ser desviada directamente para o fermentador, mas neste exemplo toda a celulose amorfa é enviada para o tanque de hidrólise. A reactividade da celulose amorfa é de forma a ser obtida uma digestibilidade de celulose de quase 97% num ensaio padronizado de digestibilidade (tempo de sacarificação de 24 horas utilizando uma carga enzimática de *Trichoderma* de 15 UFP/g de glicano a 50 °C e 10 g de glicano por litro de solução).

## REFERÊNCIAS

Fengel D. e Wegener G.: *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlim: Walter de Gruyter & Co.; 1984.

Klein G.L. e Snodgrass W.R.: "Cellulose." Em *Encyclopedia of Food Science, Food Technology and Nutrition*. Editado por Macrae R., Robinson R. K., Saddler M. J.: Academic Press; 1993.

Wyman C.E.: "Ethanol from lignocellulosic biomass: Technology, economics, and opportunities." *Biores. Technol.* 1994, **50**:3-15.

McMillan, J.D., "Pretreatment of Lignocellulosic Biomass." Em *Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production*, ACS Symposium Series 566, ed. Himmel, M.E.; Baker, J.O.; Overend, R. P. American Chemical Society, Washington, D. C. 292-324; 1994.

Klemm, D.; Philipp, B.; Heinze, T.; Heinze, U.; Wagenknecht, W. *Comprehensive Cellulose Chemistry I: Fundamentals and Analytical Methods*; Wiley-VCH: Weinheim, Alemanha; 1998.

Wooley R., Ruth M., Glassner D. e Sheehan J.: "Process design and costing of bioethanol technology: A tool for determining the status and direction of research and development." *Biotechnol. Prog.* 1999, **15**:794-803.

V.S. Chang e M.T. Holtzaple: "Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity." *Applied Biochemistry and Biotechnology* 2000, **84**: 5-37.

M. Paster et al., *Industrial Bioproducts: Today and Tomorrow*; Preparado por Energetics, Incorporated, Columbia, Maryland para

o U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, Washington, D. C. Julho 2003.

Zhang Y.-H. P. e Lynd L.R.: "Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: Non-complexed cellulase systems." *Biotechnol. Bioeng.* 2004, **88**:797-824.

Wyman C.E., Dale B.E., Elander R. T., Holtzapple M., Ladisch M.R., e Lee Y.Y.: "Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies." *Biores. Technol.* 2005, **96**:1959-1966.

Zhang Y.-H.P., Lynd L.R.: "Determination of the number-average degree of polymerization of cellodextrins and cellulose with application to enzymatic hydrolysis." *Biomacromolecules* 2005, **6**:1510-1515.

Lisboa, 19 de Abril de 2011

## **REIVINDICAÇÕES**

1. Processo para o fracionamento da biomassa lenhocelulósica, compreendendo o processo:

(i) Proporcionar um primeiro solvente e combinar com a biomassa lenhocelulósica, em que o primeiro solvente dissolve pelo menos parte da celulose e pelo menos parte da hemicelulose presentes na biomassa lenhocelulósica; e

(ii) Proporcionar um segundo solvente e combinar com o material do passo (i), em que pelo menos alguma da celulose e da hemicelulose dissolvidas pelo primeiro solvente no passo (i) precipitam da fase líquida.

2. Processo da reivindicação 1, em que a celulose e a hemicelulose que precipitam no passo (ii) têm cristalinidade reduzida em comparação com a celulose proporcionada no passo (i), de um modo preferido em que a celulose que precipita no passo (ii) é amorfa a pelo menos 90%.

3. Processo da reivindicação 1 ou 2, em que

(a) o segundo solvente extrai para a fase líquida pelo menos 50% ou de um modo preferido pelo menos 75% da lenhina presente na biomassa lenhocelulósica;

(b) durante o passo (i), o primeiro solvente dissolve pelo menos 50%, de um modo preferido pelo menos 90% ou,

de um modo mais preferido, substancialmente toda a celulose presente na biomassa lenhocelulósica;

(c) durante o passo (i), o primeiro solvente dissolve pelo menos 50%, de um modo preferido pelo menos 90% ou, de um modo mais preferido, substancialmente a totalidade da hemicelulose presente na biomassa lenhocelulósica;

(d) durante o passo (ii), o segundo solvente precipita pelo menos 50%, de um modo preferido pelo menos 90% ou, de um modo mais preferido, substancialmente a totalidade da celulose dissolvida; e/ou

(e) durante o passo (ii), o segundo solvente precipita pelo menos 50%, de um modo preferido pelo menos 90% ou, de um modo mais preferido, substancialmente a totalidade da hemicelulose dissolvida.

4. Processo de qualquer uma das reivindicações 1 a 3, em que o primeiro solvente no passo (i) compreende um ou mais compostos químicos seleccionados do grupo consistindo em ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido acético, dióxido de enxofre, cloreto de zinco, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, amónia, cloreto de lítio/*N,N*-dimetilacetamida, hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, dimetilsulfóxido/tri-hidrato de fluoreto de tetrabutylamónio, *N*-metilmorfolina-*N*-óxido, monóxido de cádmio/etilenodiamina (cadoxeno) e água.
5. Processo de qualquer uma das reivindicações 1 a 4, em que o segundo solvente no passo (ii) compreende um ou mais

compostos químicos seleccionados do grupo consistindo em metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), t-butanol e água, de um modo preferido em que são adicionados pelo menos dois compostos químicos no passo (ii) de uma forma sequencial, os compostos químicos seleccionados do grupo consistindo em metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), t-butanol e água.

6. Processo de qualquer uma das reivindicações 1 a 5, compreendendo ainda:

(iii) Proporcionar um terceiro solvente e combinar com o material do passo (ii) e em seguida separar a fase substancialmente sólida e o licor negro; e

(iv) Proporcionar um quarto solvente e combinar com a fase substancialmente sólida do passo (iii) e em seguida separar a fase sólida e o licor branco.

7. Processo da reivindicação 6, compreendendo ainda submeter o licor negro, obtido no passo (iii), ao passo (v), uma operação de separação vapor/líquido seleccionada do grupo consistindo em destilação, evaporação num único passo (flash), evaporação de efeito múltiplo, termocompressão e remoção de Venturi.
8. Processo da reivindicação 7, compreendendo ainda a recuperação de pelo menos um solvente seleccionado do grupo consistindo no primeiro solvente, no segundo solvente, no

terceiro solvente e no quarto solvente, de um modo preferido em que o ácido acético é recuperado ou em que o ácido polifosfórico e/ou a acetona são recuperados.

9. Processo da reivindicação 8, compreendendo ainda a reciclagem de pelo menos um dos solventes recuperados para um ou mais dos passos (i)-(iv).
10. Processo de qualquer uma das reivindicações 7 a 9, compreendendo ainda o passo (vi), uma operação de separação sólido/líquido seleccionada do grupo consistindo em centrífuga, um dispositivo de filtração, um separador electrostático, uma coluna de adsorção e uma coluna de absorção, de um modo preferido, em que a lenhina é recuperada.
11. Processo de qualquer uma das reivindicações 6 a 10, compreendendo ainda submeter o licor branco, obtido no passo (iv), ao passo (vii), uma operação de separação vapor/líquido seleccionada do grupo consistindo em destilação, evaporação num único passo (flash), evaporação de efeito múltiplo, termocompressão e remoção de Venturi, de um modo preferido em que o passo (vii) compreende um tanque flash e/ou são recuperados os açúcares hemicelulósicos.
12. Processo da reivindicação 11, compreendendo ainda a recuperação de pelo menos um solvente utilizado num passo diferente, de um modo preferido compreendendo ainda a reciclagem de pelo menos um dos solventes recuperados para um ou mais dos passos (ii)-(iv) e/ou pelo menos um dos solventes recuperados é acetona.

13. Processo da reivindicação 11 ou 12, compreendendo ainda o passo (viii), uma operação de separação sólido/líquido seleccionada do grupo consistindo numa centrífuga, num dispositivo de filtração, num separador electrostático, numa coluna de adsorção e numa coluna de absorção.
14. Processo da reivindicação 13, compreendendo ainda a recuperação do primeiro solvente, de um modo preferido compreendendo ainda a reciclagem do primeiro solvente para o passo (i).
15. Processo de qualquer uma das reivindicações 1 a 14, em que o primeiro solvente no passo (i) compreende ácido polifosfórico e opcionalmente dióxido de enxofre e/ou o segundo solvente no passo (ii) compreende acetona ou água.
16. Processo de qualquer uma das reivindicações 1 a 15, compreendendo ainda
  - (a) conversão da celulose que precipita da fase líquida no passo (ii) em monómeros e/ou oligómeros de glucose, de um modo preferido em que a conversão de celulose em glucose compreende reacções enzimáticas ou hidrólise ácida e de um modo preferido compreendendo ainda a fermentação de parte da glucose; ou
  - (b) fermentação de parte da celulose amorfa directamente.
17. Processo da reivindicação 16, em que um dos produtos de fermentação é etanol ou acetona.

18. Processo de qualquer uma das reivindicações 1 a 17, compreendendo:

(i) Proporcionar ácido polifosfórico e combinar com a biomassa lenhocelulósica, em que o ácido polifosfórico dissolve pelo menos 90% da celulose presente na biomassa lenhocelulósica;

(ii) Proporcionar acetona e combinar com o material do passo (i), em que pelo menos 90% da celulose que é dissolvida pelo ácido polifosfórico no passo (i) precipita da fase líquida;

(iii) Proporcionar acetona e combinar com o material do passo (ii) e em seguida separar a fase substancialmente sólida e o licor negro; e

(iv) Proporcionar água e combinar com a fase substancialmente sólida do passo (iii) e em seguida separar a fase sólida e o licor branco.

19. Processo da reivindicação 18, compreendendo ainda a separação do licor negro e a recuperação de ácido polifosfórico, de um modo preferido em que a recuperação de ácido polifosfórico compreende a combustão de um fluxo do processo e a reciclagem de  $P_2O_5$  e vapor de volta para o passo (i).

20. Processo da reivindicação 18 ou 19, compreendendo ainda a recuperação de acetona do licor negro, do licor branco ou de ambos.

21. Processo de qualquer uma das reivindicações 1-20, em que o rendimento em

(a) glucose é de pelo menos 80%, de um modo preferido pelo menos 90% ou, de um modo mais preferido, pelo menos 95%;

(b) açúcares hemicelulósicos é de pelo menos 70%, de um modo preferido pelo menos 80% ou, de um modo mais preferido, pelo menos 85%;

(c) lenhina é de pelo menos 50% ou, de um modo preferido, pelo menos 75%; e/ou

(d) ácido acético é de pelo menos 80% ou, de um modo preferido, pelo menos 90%.

22. Utilização de um sistema num processo para o fraccionamento da biomassa lenhocelulósica de qualquer uma das reivindicações 1-21, num sistema compreendendo:

(a) Um meio de separação contendo um primeiro solvente e um segundo solvente como definido em qualquer uma das reivindicações anteriores;

(b) Um recipiente de reacção em que o primeiro solvente é combinado com a biomassa lenhocelulósica e em que o primeiro solvente dissolve pelo menos 90% da celulose presente na biomassa lenhocelulósica;

(c) Um recipiente de precipitação em que o segundo solvente é combinado com o material do recipiente (b) e

em que pelo menos 90% da celulose que é dissolvida pelo primeiro solvente no recipiente (b) precipita da fase líquida; e

(d) Um meio de recuperação da celulose amorfa precipitada; de um modo preferido, que compreende ainda

(e) um meio para a recuperação do primeiro solvente, do segundo solvente ou de ambos, e/ou

(f) um meio de recuperação de açúcares hemicelulósicos, ácido acético ou lenhina.

Lisboa, 19 de Abril de 2011

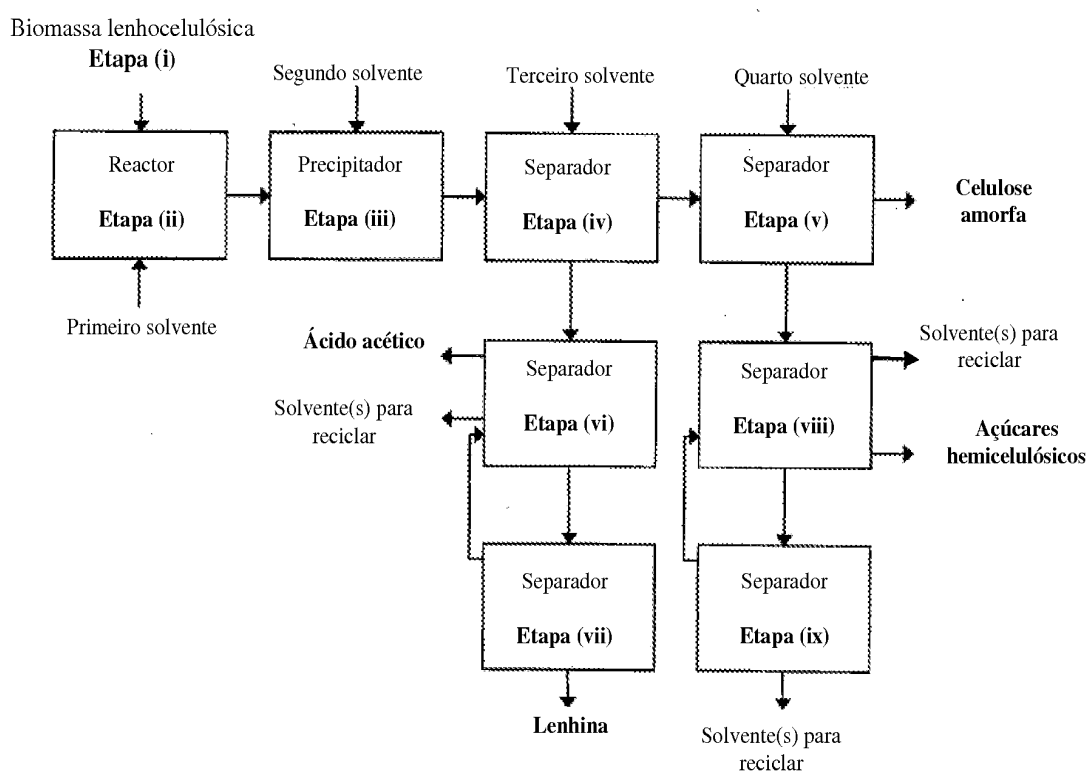
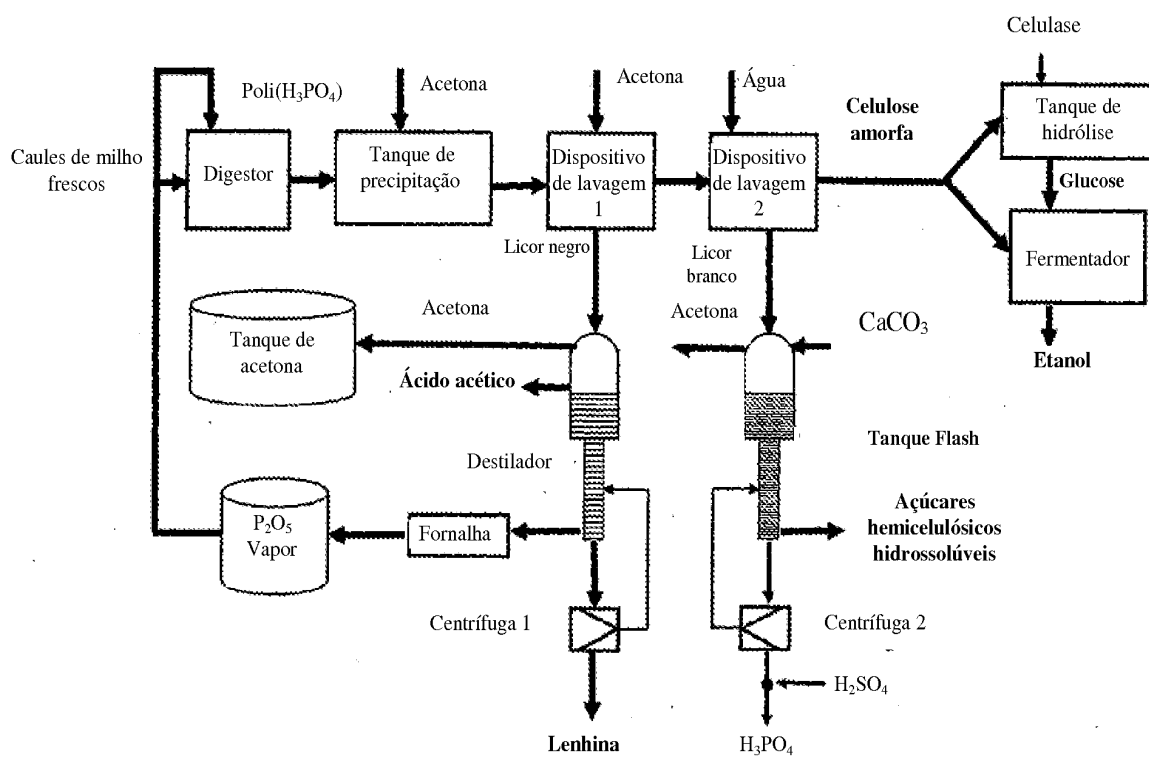
**FIGURA 1**

FIGURA 2



## **RESUMO**

### **"FRACCIONAMENTO DE LENHOCELULOSE À BASE DE SOLVENTES DE CELULOSE COM CONDIÇÕES DE REACÇÃO MODERADAS E CICLAGEM DE REAGENTES"**

As formas de realização da presente invenção superam a recalcitrância bem conhecida de biomassa lenhocelulósica de uma forma economicamente viável. São proporcionados um processo e um sistema para o fracionamento eficiente da biomassa lenhocelulósica em celulose, açúcares hemicelulósicos, lenhina e ácido acético. A celulose deste modo obtida é altamente amorfa e pode ser facilmente convertida em glucose utilizando métodos conhecidos. Os açúcares hemicelulósicos fermentescíveis, lenhina de baixo peso molecular e o ácido acético purificado são também produtos principais do processo e do sistema. As condições do processo moderadas e as baixas proporções solvente/sólido de algumas formas de realização da invenção envolvem custos de capital e de processamento relativamente baixos.