



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

**(11) BR 122017017785-0 B1**



**(22) Data do Depósito: 26/10/2009**

**(45) Data de Concessão: 16/07/2019**

---

**(54) Título:** MÉTODO DE PROCESSAR UM MATERIAL CONTENDO CARBOIDRATO

**(51) Int.Cl.:** C10G 1/02; C10G 1/04; C10G 15/10; C10G 9/24; C10L 9/00; (...).

**(30) Prioridade Unionista:** 28/10/2008 US 61/109,159.

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

**(72) Inventor(es):** MARSHALL MEDOFF.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2009062050 de 26/10/2009

**(87) Publicação PCT:** WO 2010/062551 de 03/06/2010

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 18/08/2017

**(62) Pedido Original do Dividido:** PI0920089-4 - 26/10/2009

**(57) Resumo:** A presente invenção refere-se a biomassa (por exemplo, biomassa vegetal, biomassa animal, e biomassa de resíduo municipal) que é processada para produzir produtos úteis, tais como combustíveis. Por exemplo, sistemas são descritos que podem usar materiais de matéria-prima, tais como materiais celulósicos e/ou lignocelulósicos e/ou materiais amiláceos, para produzir etanol e/ou butanol, por exemplo, por fermentação. Materiais contendo hidrocarboneto são também usados como matérias-primas.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**MÉTODO DE PROCESSAR UM MATERIAL CONTENDO CARBOIDRATO**".

[001] Dividido do PI0920089-4, depositado em 26.10.2009.

PEDIDOS RELACIONADOS

[002] Este pedido reivindica prioridade ao Pedido Provisório U.S. Serial Nº 61/109.159, depositado em 28 de Outubro de 2008. A descrição completa deste pedido provisório é por meio deste incorporada por referência aqui.

ANTECEDENTES

[003] Biomassa, particularmente resíduo de biomassa, está abundantemente disponível. Seria útil obter materiais e combustível, tal como etanol, da biomassa e outros materiais.

SUMÁRIO

[004] Materiais podem ser processados para alterar sua estrutura em um ou mais níveis. Os materiais processados depois podem ser usados como uma fonte de outros materiais e combustível.

[005] Muitas modalidades deste pedido usam a Química Natural Force® (NFC). Métodos da Química Natural Force® usam a aplicação e manipulação controladas de forças físicas, tais como feixes de partículas, gravidade, luz, etc., para criar mudança molecular estrutural e química intencionada. Aplicando-se os processos de Nature, nova matéria útil pode ser criada sem interferência ambiental prejudicial. O presente pedido descreve novos métodos de preparação de matéria-prima que incluem combinar aditivos inorgânicos com materiais, tais como biomassa, hidrocarbonetos ou carvão, para modular, por exemplo, realçar, o efeito sobre a biomassa de várias forças físicas, tais como feixes de partículas e outras formas de radiação.

[006] Métodos descritos aqui para mudar uma estrutura molecular e/ou uma estrutura supramolecular de qualquer material de biomassa incluem tratar o material de biomassa com radiação depois da

adição de aditivos inorgânicos, tais como uma ou mais cerâmicas, e/ou um ou mais metais, e/ou um ou mais materiais refrativos, e/ou uma ou mais argilas, e/ou um ou mais minerais. Em particular, a radiação pode incluir feixes de partículas, particularmente partículas carregadas, tais como feixes de elétrons. Partículas carregadas incluem íons, tais como íons positivamente carregados, por exemplo, prótons, íons carbono ou oxigênio. Em alguns casos, as partículas carregadas podem ser mais pesadas do que um elétron ou ter uma carga diferente de um elétron (por exemplo, um pósitron). A radiação pode ser aplicada em uma quantidade suficiente para mudar a estrutura molecular e/ou estrutura supramolecular do material de biomassa.

[007] Outros materiais, tais como materiais contendo hidrocarboneto, por exemplo, hidrocarbonetos e carvão podem ser processados em uma maneira análoga. Quando carvão é utilizado, ele pode estar na forma sólida, por exemplo, carvão pulverizado, ou ele pode estar na forma liquefeita. Carvão pode ser liquefeito por várias técnicas, tais como pelo processo Bergius, os processos SRC-I e SRC-II (Carvão Refinado por Solvente) e o processo de hidrogenação da NUS Corporation. Quando carvão é utilizado, ele pode ser lignito, carvão de chama, carvão de chama de gás, carvão gordo, carvão para forja, carvão não coqueificado, carvão antracito ou misturas de qualquer um ou mais destes tipos de carvão.

[008] Por exemplo, prótons, núcleos de hélio, íons de argônio, íons de silício, íons de neônio, íons de carbono, íons de fósforo, íons de oxigênio ou íons de nitrogênio podem ser utilizados para modificar a estrutura da biomassa, por exemplo, quebrar o peso molecular ou aumentar o peso molecular da biomassa. Em algumas modalidades, partículas mais pesadas podem induzir quantidades mais altas de cisão de cadeia em comparação a elétrons ou fótons. Além disso, em alguns exemplos, partículas positivamente carregadas podem induzir

quantidades mais altas de cisão de cadeia do que partículas negativamente carregadas devido à sua acidez.

[009] O material que resulta da irradiação da combinação pode ser usado em qualquer aplicação adequada, tal como qualquer uma daquelas descritas aqui, por exemplo, para combustível, alimento, ou como uso em materiais compósitos. Por exemplo, alguns dos métodos descritos aqui incluem ainda remover o material inorgânico, e depois contatar o material resultante com uma enzima e/ou um micro-organismo durante um tempo e sob condições suficientes para converter o material contendo carboidrato a um combustível, tal como etanol ou butanol (por exemplo, n-butanol). Em outras modalidades, o método inclui ainda contatar a combinação com uma enzima e/ou um micro-organismo durante um tempo e sob condições suficientes para converter o material contendo carboidrato a um combustível, tal como etanol ou butanol. Em algumas modalidades, os métodos incluem contatar o material de biomassa tratado (com ou sem o material inorgânico) com uma enzima para sacarificar o material, e depois inocular o material sacarificado com um micro-organismo para fabricar um produto útil, tal como um combustível, tal como etanol, butanol ou um hidrocarboneto. Se desejado, o material inorgânico pode ser separado e utilizado novamente no processo de irradiação.

[0010] Em certos aspectos, a invenção caracteriza métodos de fabricar um material contendo carboidrato que incluem combinar um material celulósico e/ou lignocelulósico com um material inorgânico, tal como um metal ou um composto metálico, um material refratário, uma cerâmica ou misturas de qualquer um destes, para fornecer uma combinação; e irradiar a combinação. A irradiação pode ser, por exemplo, com partículas aceleradas, tais como elétrons, por exemplo, em uma velocidade maior do que setenta e cinco por cento da velocidade da luz.

[0011] Em algumas implementações, os materiais celulósicos ou lignocelulósicos podem ser selecionados do grupo consistindo em papel, produtos de papel, madeira, materiais relacionados à madeira, tais como serragem e aglomerado de partículas, gramíneas, tais como palha e grama de interruptor, cascas de arroz, bagaço, alfafa, feno, algodão, juta, cânhamo, linho, bambu, sisal, abacá; resíduos agrícolas, tais como espigas de milho, forragem de milho, bagaço e fibra de coco; algas, alga marinha, esgoto, silagem, celulosas sintéticas, materiais têxteis com pedaço de fio extrusado, farrapos, e misturados mesmos.

[0012] Os materiais celulósicos e/ou lignocelulósicos e inorgânicos podem ser combinados, por exemplo, por combinação a seco ou por cofragmentação do material celulósico e/ou lignocelulósico e materiais inorgânicos juntos. A cofragmentação pode ser realizada enquanto cada material é esfriado, por exemplo, a uma temperatura abaixo de 25 °C, 0 °C, a temperatura de sublimação atmosférica normal do gelo seco, ou ainda em ou abaixo do ponto de ebulição atmosférico normal do nitrogênio líquido.

[0013] Em certas modalidades, o material inorgânico pode ser ou incluir um metal ou uma liga metálica, por exemplo, um metal de base, tal como ferro, níquel, chumbo, cobre, ou zinco, ou um metal ferroso tal como ferro forjado ou ferro fundido, ou um metal nobre, tal como tântalo, ouro, platina, ou ródio. O metal ou liga metálica também podem ser ou incluir um metal precioso, tal como rutênio, ródio, paládio, ósmio, irídio ou platina, ou um metal de transição. A liga metálica pode ser, por exemplo, aço, latão, bronze, duralumínio, ou hastaloy. O metal pode ser alumínio. Em certas modalidades, o material inorgânico pode ser ou incluir um composto metálico, tal como composto inorgânico de ferro ou cobalto, e o composto inorgânico pode estar no estado de oxidação 2+ ou 3+.

[0014] Em outras modalidades, o material inorgânico pode ser ou

incluir um material refratário, tal como um material refratário ácido, neutro, ou básico. O material refratário ácido pode ser zircônio, argila refratária, ou sílica. O material refratário neutro pode ser alumina, cromita, carboneto de silício, carbono, ou mulitita. O material refratário básico pode ser ou incluir dolomita ou magnesita.

[0015] Em algumas modalidades, o material inorgânico pode ser ou incluir uma cerâmica, tal como um óxido, um carboneto, um boreto, um nitreto, um siliceto, ou um caulim, e o óxido pode ser ou incluir um óxido de alumínio, tal como alumina, um óxido de zircônio, um óxido de silício, um óxido de zinco, ou um óxido de titânio, tal como dióxido de titânio.

[0016] Em certas modalidades, o material inorgânico inclui água que é capaz de deixar o material inorgânico em temperaturas elevadas, tal como alumina hidratada. Em algumas modalidades, o material inorgânico não tem um ponto de fusão. Em outras modalidades, o material inorgânico tem um ponto de fusão maior do que cerca de 400°C, tal como maior do que cerca de 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1200, 1,400, 1600, 1800, 2000, 2200, 2400, 2600 ou ainda maior do que 2800°C.

[0017] Os materiais inorgânicos úteis nos métodos descritos aqui podem ter uma capacidade calorífica específica  $C_p$  de menos do que cerca de 1,5, tal como menos do que cerca de 1,25, 1,0, 0,75, 0,50, 0,25 ou ainda menos do que cerca de 0,1 J/gK. Por exemplo, os materiais inorgânicos podem ter uma capacidade calorífica específica  $C_p$  entre cerca de 1,25 e cerca de 0,2 J/gK, tal como entre cerca de 1,15 e cerca de 0,25 ou entre cerca de 0,85 e 0,30 J/gK. Além disso, os materiais inorgânicos podem ter uma condutividade entre cerca de 0,004 e cerca de 450 W/mK, entre cerca de 0,04 e cerca de 250 W/mK, entre cerca de 0,1 e cerca de 150 ou entre cerca de 0,25 e cerca de 50 W/mK, e uma densidade maior do que cerca de 1,5 g/cm<sup>3</sup>, tal como

maior do que cerca de 2,0, 2,5, 3,0, 5,0, 7,0, 8,0, 9,0, 12,0, 15,0, 18,0, ou ainda maior do que 20,0 g/cm<sup>3</sup>. Em outras modalidades, o material inorgânico tem uma densidade entre cerca de 3,5 g/cm<sup>3</sup> e cerca de 20,0 g/cm<sup>3</sup>, entre cerca de 4,0 g/cm<sup>3</sup> e cerca de 18 g/cm<sup>3</sup> ou entre cerca de 4,5 g/cm<sup>3</sup> e cerca de 13 g/cm<sup>3</sup>.

[0018] Em certas modalidades, os materiais inorgânicos podem estar na forma de partículas que são substancialmente esféricas em forma, e o tamanho de partícula médio pode variar de cerca de 0,1 micron a cerca de 100 microns, de cerca de 0,25 micron a cerca de 75 microns ou de cerca de 0,5 micron a cerca de 50 microns.

[0019] A irradiação da combinação pode incluir submeter a combinação a elétrons acelerados, tais como elétrons tendo uma energia maior do que cerca de 2 MeV, 4MeV, 6 MeV ou ainda maior do que cerca de 8 MeV.

[0020] Em algumas modalidades, a combinação inclui cerca de 0,05 a cerca de 35, cerca de 0,1 a cerca de 20, ou cerca de 0,5 a cerca de 10 por cento em peso de material inorgânico.

[0021] Alguns métodos incluem ainda contatar o material celulósico e/ou lignocelulósico irradiado, com ou sem primeiro remover o material inorgânico, com uma enzima e/ou um micro-organismo durante um tempo e sob condições suficientes para converter o material contendo carboidrato a um combustível, tal como etanol ou butanol.

[0022] Em um outro aspecto, a invenção caracteriza composições de matéria que incluem em combinação, por exemplo, em combinação homogênea, um material contendo carboidrato particulado e um material inorgânico particulado, tal como um metal ou um composto metálico, um material refratário, uma cerâmica ou misturas de qualquer um dos mesmos.

[0023] Geralmente, o material inorgânico é exógeno ao material contendo carboidrato. A composição de matéria pode incluir, por

exemplo, pelo menos cerca de 0,5 por cento em peso de material inorgânico, tal como pelo menos cerca de 1, 3, 5, 10 ou 25 por cento em peso de material inorgânico, ou entre cerca de 0,5 e cerca de 25 por cento em peso de material inorgânico, ou entre cerca de 1 e cerca de 15 por cento em peso de material inorgânico.

[0024] Os métodos para fabricar e processar materiais a partir da biomassa podem incluir funcionalizar a biomassa. Em alguns exemplos, a biomassa funcionalizada é mais solúvel e é mais facilmente utilizada por micro-organismos em comparação à biomassa que não foi funcionalizada. Além disso, muitos dos materiais funcionalizados descritos aqui são menos propensos à oxidação e podem ter estabilidade a longo prazo realçada (por exemplo, oxidação em ar sob condições ambientes).

[0025] Em algumas implementações, a matéria-prima de biomassa é preparada cisalhando-se uma fonte de fibra de biomassa para fornecer um material fibroso. Por exemplo, o cisalhamento pode ser realizado com um cortador de faca rotativa. As fibras do material fibroso podem ter, por exemplo, uma razão média de comprimento-para-diâmetro maior do que 5/1. O material fibroso pode ter, por exemplo, uma área de superfície BET maior do que 0,25 m<sup>2</sup>/g. Em alguns casos, a biomassa pode ter uma densidade volumétrica de menos do que cerca de 0,35 g/cm<sup>3</sup>. Materiais de densidade volumétrica baixa podem ser profundamente penetrados por partículas carregadas. Por exemplo, para elétrons em uma energia média de 5 MeV e um material com uma densidade volumétrica de 0,35 g/cm<sup>3</sup>, profundidades de penetração de elétron podem ser de 12,7 a 17,8 cm (5 a 7 polegadas) ou mais.

[0026] Em um outro aspecto, a invenção caracteriza um método de processar um material contendo hidrocarboneto, o método incluindo irradiar uma combinação formada combinando-se um material conten-



do hidrocarboneto com um material inorgânico.

[0027] Em alguns aspectos, o material contendo hidrocarboneto é selecionado do grupo consistindo em areias betuminosas ou petrolíferas, xisto betuminoso, petróleo bruto, betume, carvão, gases de petróleo, gás natural liquefeito e/ou sintético, e asfalto.

[0028] Combinações (por exemplo, misturas) de materiais contendo hidrocarboneto, por exemplo, hidrocarbonetos e carvão, e biomassa podem ser processadas em uma maneira análoga.

[0029] Quando um micro-organismo é utilizado nos processos descritos aqui, ele pode ser um micro-organismo natural ou um micro-organismo engendrado. Por exemplo, o micro-organismo pode ser uma bactéria, por exemplo, uma bactéria celulolítica, um fungo, por exemplo, uma levedura, uma planta ou um protista, por exemplo, uma alga, um protozoário ou um protista similar a fungo, por exemplo, um mofo mucilaginoso. Quando os organismos são compatíveis, misturas podem ser utilizadas. Geralmente, vários micro-organismos podem produzir vários produtos úteis, tais como um combustível, operando-se, por exemplo, fermentando-se os materiais. Por exemplo, a fermentação ou outros processos podem ser usados para produzir alcoóis, ácidos orgânicos, hidrocarbonetos, hidrogênio, proteínas, ou misturas de qualquer um destes materiais.

[0030] Exemplos de produtos que podem ser produzidos incluem alcoóis alquílicos C1-C6 mono- e polifuncionais, ácidos carboxílicos mono- e polifuncionais, hidrocarbonetos C1-C6, e combinações dos mesmos. Exemplos específicos de alcoóis adequados incluem metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, etileno glicol, propileno glicol, 1,4-butano diol, glicerina, e combinações dos mesmos. Exemplos específicos de ácidos carboxílicos adequados incluem ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oxálico, ácido malôni-

co, ácido succínico, ácido glutárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido  $\gamma$ -hidroxibutírico, e combinações dos mesmos. Exemplos de hidrocarbonetos adequados incluem metano, etano, propano, pentano, n-hexano, e combinações dos mesmos. Muitos destes produtos podem ser usados como combustíveis.

[0031] Mudar uma estrutura molecular de uma matéria-prima de biomassa, como usado aqui, significa mudar o arranjo da ligação química, tal como o tipo e quantidade de grupos funcionais ou conformação da estrutura. Por exemplo, a mudança na estrutura molecular pode incluir mudança da estrutura supramolecular do material, oxidação do material, mudança de um peso molecular médio, mudança de uma cristalinidade média, mudança de uma área de superfície, mudança de um grau de polimerização, mudança de uma porosidade, mudança de um grau de ramificação, enxerto em outros materiais, mudança de um tamanho de domínio cristalino, ou uma mudança de um tamanho de domínio global.

[0032] A menos que de outro modo definido, todos os termos técnicos e científicos usados aqui têm o mesmo significado como comumente entendido por uma pessoa de habilidade comum na técnica à qual esta invenção pertence. Embora métodos e materiais similares ou equivalentes àqueles descritos aqui possam ser usados na prática ou teste da presente invenção, métodos e materiais adequados são descritos abaixo. Todas as publicações, pedidos de patente, patentes, e outras referências mencionadas aqui são incorporados por referência em sua totalidade. No caso de conflito, o presente relatório descritivo, incluindo definições, controlará. Além disso, os materiais, métodos, e exemplos são ilustrativos apenas e não intencionam a ser limitantes.

[0033] Este pedido incorpora por referência aqui os conteúdos inteiros do Pedido Internacional N<sup>o</sup> PCT/US2007/022719, depositado em 26 de Outubro de 2007; pedidos aos quais o anteriormente menciona-

do reivindica prioridade; Serial N<sup>os</sup> 61/049.391, 61/049.395, 61/049.419, 61/049.415, 61/049.413, 61/049.407, 61/049.404, 61/049.394, e 61/049.405, todos depositados em 30 de Abril de 2008. Este pedido também incorpora por referência em suas totalidades as divulgações dos Pedidos de Patente U.S. tendo os seguintes números seriais: 12/486.436, 12/429.045, 12/417.904, 12/417.900, 12/417.880, 12/417.840, 12/417.786, 12/417.731, 12/417.723, 12/417.720, 12/417.707, 12/417.699, e 12/374.549.

[0034] Os conteúdos inteiros de cada uma das publicações seguintes são incorporados aqui por referência: J.R. Adney *et al.*, IEEE Transactions on Nuclear Science, Vol. NS-32, pp. 1841-1843 (1985); J.R. Adney *et al.*, Proceedings of the 1989 IEEE Particle Accelerator Conference, Vol. 1, pp. 348-350 (1989); J.A. Ferry *et al.*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Vol. B64, pp. 309-312 (1992); J. Ferry, em Handbook of Accelerator Physics and Engineering, pp. 16-17 (1999); J.A. Ferry *et al.*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, Vol. 382, pp. 316-320 (1996); J.A. Ferry, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, Vol. 328, pp. 28-33 (1993); T.M. Hauser *et al.*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 249, pp. 932-934 (2006); R.G. Herb, em Encyclopedia of Physics, pp. 3-8 (1981); R.G. Herb *et al.*, em Encyclopedia of Applied Physics, Vol. 1, pp. 27-42 (1991); R.G. Herb, IEEE Transactions on Nuclear Science, Vol. NS-30, pp. 1359-1362 (1983); R.G. Herb, Proceedings of the Third International Conference on Electrostatic Accelerator Technology (1981); G.M. Klody *et al.*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 56-57, pp. 704-707 (1991); G.M. Klody *et al.*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 240, pp. 463-467 (2005); R.L. Loger, Application of Accelerators in Research and Industry, Proceedings of the Fifteenth International Conference, pp. 640-643 (1999); G.A. Norton *et al.*, Nuclear Instruments

and Methods in Physics Research B, Vol. 40-41, pp. 785-789 (1989); G.A. Norton *et al.*, Application of Accelerators in Research and Industry, Proceedings of the Fourteenth International Conference, pp. 1109-1114 (1997); G. Norton *et al.*, Handbook of Accelerator Physics and Engineering, pp. 24-26 (1999); G.A. Norton *et al.*, Symposium of North Eastern Accelerator Personnel, pp. 295-301 (1992); G. Norton, Pramana, Vol. 59, pp. 745-751 (2002); G.A. Norton *et al.*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 37-38, pp. 403-407 (1989); G.A. Norton, Heavy Ion Accelerator Technology: Eighth International Conference, pp. 3-23 (1999); J.E. Raatz *et al.*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, vol. 244, pp. 104-106 (1986); R.D. Rathmell *et al.*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, vol. 56-57, pp. 1072-1075 (1991); J.B. Schroeder *et al.*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 56-57, pp. 1033-1035 (1991); J.B. Schroeder, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 40-41, pp. 535-537 (1989); J.B. Schroeder *et al.*, Radiocarbon, Vol. 46 (2004); J.B. Schroeder *et al.*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 24-25, pp. 763-766 (1987); P.H. Stelson *et al.*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, Vol. 244, pp. 73-74 (1986); M.L. Sundquist *et al.*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 99, pp. 684-687 (1995); M.L. Sundquist *et al.*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, Vol. 287, pp. 87-89 (1990); e M.L. Sundquist, Applications of Accelerators in Research and Industry, Proceedings of the Fifteenth International Conference, pp. 661-664 (1999). Todas as outras patentes, pedidos de patente, e referências citados aqui são também incorporados por referência.

[0035] Outras características e vantagens da invenção estarão evidentes a partir da descrição detalhada seguinte, e a partir das reivindicações.

### Descrição dos desenhos

[0036] A figura 1 é um diagrama de bloco que ilustra a conversão da biomassa em produtos e coprodutos.

[0037] A figura 2 é diagrama de bloco que ilustra a conversão de uma fonte de fibra em um primeiro e segundo material fibroso.

[0038] A figura 3 é uma vista em seção transversal de um cortador de faca rotativa.

[0039] A figura 4 é o diagrama de bloco que ilustra a conversão de uma fonte de fibra em um primeiro, segundo e terceiro material fibroso.

### Descrição detalhada

[0040] Sistemas e processos são descritos abaixo que podem usar vários materiais de biomassa para formar produtos úteis. O material de biomassa é combinado com um ou mais materiais inorgânicos tais como cerâmicas, metais, argilas, e/ou minerais e a combinação é irradiada. A adição do material inorgânico modula (aumenta/realça ou diminui) os efeitos da radiação sobre a biomassa em comparação à aplicação da mesma energia sem o material inorgânico estar presente. Por exemplo, a presença do material inorgânico pode realçar o efeito da radiação sobre o material de biomassa aumentando-se o calor gerado pela irradiação.

[0041] Por exemplo, com o material inorgânico presente durante a irradiação, o grau de recalcitrância do material celulósico ou lignocelulósico para mudança estrutural pode ser reduzido extremamente para uma dose de radiação dada em relação ao caso em que o material inorgânico não está presente durante o tratamento com radiação. Por exemplo, para qualquer dose dada, o peso molecular médio e/ou cristalinidade média podem ser reduzidos em um grau maior, tal como em 10, 20, 30, 40, 50, 60 ou ainda 75 por cento maior, quando uma combinação de biomassa e material inorgânico é irradiada em comparação a um tratamento com radiação de biomassa sem o material inorgânico

estar presente durante a irradiação. Por exemplo, para qualquer dose dada, a área de superfície e/ou a porosidade da biomassa podem ser aumentadas em um grau maior, tal como em 10, 20, 30, 40, 50, 60 ou ainda 75 por cento maior, quando uma combinação de biomassa e material inorgânico é irradiada em comparação ao aditivo inorgânico não estando presente durante a irradiação.

[0042] Sem desejar estar ligado por qualquer teoria particular, acredita-se que o aditivo inorgânico possa modular os efeitos da radiação sobre a biomassa através de vários mecanismos potenciais, incluindo efeitos térmicos, efeitos de ativação (por exemplo, formação de formas reativas do material inorgânico), e efeitos de radiação secundários (por exemplo, radiação de frenagem). Acredita-se que efeitos térmicos surjam do aquecimento da biomassa pelo material inorgânico que é aquecido no campo de radiação quando a energia cinética das partículas é convertida para calor. Acredita-se que efeitos de ativação moleculares surjam da conversão do material inorgânico em uma espécie mais quimicamente ativa, que por sua vez reage diretamente com a biomassa ou com um gás, tal como ar no campo de radiação. Por exemplo, em uma forma de realização em que dióxido de titânio está presente no material inorgânico, o dióxido de titânio pode ser ativado no campo de radiação a uma forma eletronicamente excitada de dióxido de titânio, que por sua vez pode reagir com oxigênio no ar para gerar ozônio em torno da biomassa. Ozônio pode atacar a biomassa, especialmente as porções de lignina da biomassa.

[0043] Com respeito aos efeitos térmicos sobre os materiais inorgânicos em feixes de elétrons, a absorção de feixe de elétrons diferencial ( $dE/dx$ ) na matéria é descrita pela equação (1):

$$dE/dx = -S(V)\rho \text{ (em MeV/cm)}(1),$$

[0044] onde  $S(V)$  ( $\text{MeV}\cdot\text{cm}^2/\text{g}$ ) é o poder de parada do material para elétrons em energia  $V$ , e  $\rho$  é a densidade de massa do material

(em g/cm<sup>3</sup>).

[0045] Usando os mesmos parâmetros, a faixa de elétron (R), que é a distância de penetração máxima de elétrons de energia  $V_0$  no material, é aproximada pela equação (2):

$$R = V_0/S(V_0) \rho \text{ (em cm)}(2).$$

[0046] Não assumindo nenhuma condução de calor, a elevação da temperatura ( $\Delta T$  em K) em um material sendo irradiado com elétrons energéticos é inversamente proporcional à capacidade calorífica específica do material ( $C_p$ ), densidade do material ( $\rho$ ), área unitária ( $a$ ) e espessura ( $d$ ), e diretamente proporcional à densidade de energia depositada ( $\varepsilon$ ), como mostrado na equação (3):

$$\Delta T = \varepsilon/C_p \rho a d \text{ (em K)} (3).$$

[0047] Quando a condução de calor é considerada, o calor é conduzido para fora da região aquecida e equilibra em uma escala de tempo ( $\tau$ ) que é inversamente proporcional à condutividade térmica do material. Se energia é colocada no material em uma escala de tempo mais curta do que ( $\tau$ ), o material se elevará em temperatura. Com um feixe de elétrons é possível elevar localmente as temperaturas de um material sendo irradiado até 25.000°C ou maior.

[0048] Exemplos de materiais inorgânicos adequados são debatidos abaixo na seção MATERIAIS.

[0049] Em algumas implementações, o material de biomassa é primeiro fisicamente preparado para processamento, frequentemente por redução de tamanho de uma matéria-prima bruta. Em alguns casos, o material de biomassa e/ou a combinação são tratados com uma ou mais etapas de processamento adicionais tais como sonicação, oxidação, pirólise, ou explosão de vapor.

[0050] A combinação irradiada de biomassa e material inorgânico pode ser usada como um produto por si só, ou pode ser processada ainda para formar um ou mais produtos e em alguns casos coprodu-

tos, como será debatido abaixo. O material inorgânico pode ser removido antes, durante ou depois do processamento adicional, ou pode permanecer no(s) produto(s) final(is).

#### Sistemas para o tratamento de biomassa

[0051] A figura 1 mostra um sistema 100 para converter a biomassa, particularmente biomassa com componentes celulósicos e lignocelulósicos significantes e/ou componentes amiláceos, em produtos e coprodutos úteis. O sistema 100 inclui um subsistema de preparação de alimentação 110, uma unidade de combinação 113, um subsistema de tratamento 114, um subsistema de processo primário 118, e um subsistema de pós-processamento 122. O subsistema de preparação de alimentação 110 recebe a biomassa em sua forma bruta, fisicamente prepara a biomassa para uso como matéria-prima por processos a jusante (por exemplo, reduz o tamanho de e homogeneiza a biomassa), e armazena a biomassa tanto em suas formas brutas quanto de matéria-prima. Na unidade de combinação 113, a biomassa é combinada com um material inorgânico, que está geralmente na forma particulada.

[0052] O subsistema de tratamento 114 recebe a combinação da unidade de combinação 113, e prepara a matéria-prima para uso em um processo de produção primário tal como fermentação, por exemplo, reduzindo-se o peso molecular médio e a cristalinidade da matéria-prima. No subsistema de tratamento 114, a combinação é irradiada, e também pode ser submetida a outros tratamentos, tais como extinção, pirólise, ou oxidação.

[0053] O subsistema de processo primário 118 recebe a matéria-prima tratada do subsistema de pré-tratamento 114 e a usa como uma matéria-prima para produzir produtos úteis (por exemplo, etanol, outros alcoóis, produtos farmacêuticos, e/ou produtos alimentícios).

[0054] O sistema de preparação de alimentação, unidade de com-



binação, subsistema de tratamento, e subsistema de processo primário 118 podem estar na mesma instalação de produção, ou pode estar em duas ou mais instalações de produção. Por exemplo, o material de biomassa pode ser fisicamente preparado em uma primeira instalação, combinado com o material inorgânico e irradiado em uma segunda instalação, e processado em um processo primário na segunda instalação ou uma terceira instalação.

[0055] Em alguns casos, a produção do subsistema de processo primário 118 é diretamente útil, mas em outros casos, toda ou uma porção da produção pode requerer processamento adicional, por exemplo, destilação, fornecido pelo subsistema de pós-processamento 122. O subsistema de pós-processamento 122 também pode fornecer tratamento para correntes residuais dos outros subsistemas. Em alguns casos, os coprodutos dos subsistemas 114, 118, 122 também podem ser direta ou indiretamente úteis como produtos secundários e/ou em aumentar a eficiência global do sistema 100. Por exemplo, o subsistema de pós-processamento 122 pode produzir água tratada a ser reciclada para o uso como água de processo em outros subsistemas e/ou pode produzir resíduo inflamável que pode ser usado como combustível para caldeiras que produzem vapor e/ou eletricidade.

[0056] O material inorgânico pode em alguns casos ser separado da matéria-prima tratada por uma unidade de separação 120. A unidade de separação 120 pode estar antes do subsistema de processo primário 118, como mostrado, ou pode estar depois do subsistema de processo primário ou subsistema de pós-processamento, ou integrada com qualquer um destes subsistemas. Em alguns casos o material inorgânico é recuperado, por exemplo, para ser reutilizado no processo ou usado como um coproduto. Em outros casos o material inorgânico é descartado. Em algumas implementações o material inorgânico não é separado da biomassa mas ao contrário torna-se parte do pro-

duto final.

#### Preparação da matéria-prima de biomassa

[0057] Em alguns casos, o sistema de preparação de alimentação 110 prepara a matéria-prima por corte, trituração, cisalhamento, desfibramento, dilaceração ou rasgadura mecânica, retificação de pino, moagem com atrito de ar, ou desbastamento. Se desejado, peneiras e/ou magnetos podem ser usados para remover objetos excessivamente grandes ou indesejáveis tais como, por exemplo, pedras ou pregos da corrente de alimentação. Tal preparação física, por exemplo, por cisalhamento, pode ser "aberta" e estressar os materiais fibrosos, tornando a celulose dos materiais mais suscetíveis à cisão de cadeia e/ou redução de cristalinidade. Os materiais abertos também podem ser mais suscetíveis à oxidação quando irradiados. A preparação física também pode tornar mais fácil combinar o material de biomassa com o material inorgânico, por exemplo reduzindo-se o tamanho do material de biomassa e tornando-o mais homogêneo em tamanho e forma.

[0058] No exemplo mostrado na figura 2, uma fonte de fibra de biomassa 210 é cisalhada, por exemplo, em um cortador de faca rotativa, para fornecer um primeiro material fibroso 212. O primeiro material fibroso 212 é passado através de uma primeira peneira 214 tendo um tamanho de abertura médio de 1,59 mm ou menos (1/16 polegada = 0,0625 polegada) para fornecer um segundo material fibroso 216. Se desejado, a fonte de fibra de biomassa pode ser cortada antes do cisalhamento, por exemplo, com um desfibrador, por exemplo, um desfibrador de rosca contrarrotativo, tais como aqueles fabricados por Munson (Utica, N.Y.), ou com um cortador de guilhotina.

[0059] Em algumas implementações, um cortador de faca rotativa é usado para cisalhar concorrentemente a fonte de fibra e peneirar o primeiro material fibroso. Referindo-se à figura 3, um cortador de faca

rotativa 220 inclui um depósito alimentador 222 que pode ser carregado com uma fonte de fibra fragmentada 224 preparada por desfibramento da fonte de fibra. A fonte de fibra fragmentada é cisalhada entre lâminas estacionárias 230 e lâminas rotativas 232 para fornecer um primeiro material fibroso 240. O primeiro material fibroso 240 passa através da peneira 242, e o segundo material fibroso resultante 244 é capturado no compartimento 250. Para ajudar na coleta do segundo material fibroso, o compartimento pode ter uma pressão abaixo da pressão atmosférica nominal, por exemplo, pelo menos 10 por cento abaixo da pressão atmosférica nominal, por exemplo, pelo menos 25 por cento abaixo da pressão atmosférica nominal, pelo menos 50 por cento abaixo da pressão atmosférica nominal, ou pelo menos 75 por cento abaixo da pressão atmosférica nominal. Em algumas modalidades, uma fonte de vácuo 252 é utilizada para manter o compartimento abaixo da pressão atmosférica nominal. Características adequadas da peneira são descritas, por exemplo, em U.S. Serial Nº 12/429.045.

[0060] A fonte de fibra pode ser cisalhada em um estado seco, um estado hidratado (por exemplo, tendo até dez por cento em peso de água absorvida), ou em um estado úmido, por exemplo, tendo entre cerca de 10 por cento e cerca de 75 por cento em peso de água. A fonte de fibra ainda pode ser cisalhada enquanto parcial ou completamente submersa em um líquido, tal como água, etanol, isopropanol. A fonte de fibra também pode ser cisalhada sob um gás (tal como uma corrente ou atmosfera de gás exceto ar), por exemplo, oxigênio ou nitrogênio, ou vapor.

[0061] Se desejado, os materiais fibrosos podem ser separados, por exemplo, continuamente ou em lotes, em frações de acordo com seu comprimento, largura, densidade, tipo de material, ou alguma combinação destes atributos. Por exemplo, para formar compósitos, é frequentemente desejável ter uma distribuição relativamente estreita

de comprimentos de fibra.

[0062] Os materiais fibrosos podem ser irradiados imediatamente a seguir de sua preparação, ou eles podem ser secos, por exemplo, a aproximadamente 105°C durante 4 a 18 horas, de modo que o teor de umidade é, por exemplo, menos do que cerca de 0,5 % antes do uso.

[0063] Em algumas modalidades, o segundo material fibroso é cisalhado e passado através da primeira peneira, ou uma peneira de tamanho diferente. Em algumas modalidades, o segundo material fibroso é passado através de uma segunda peneira tendo um tamanho de abertura médio igual a ou menor do que aquele da primeira peneira. Referindo-se à figura 4, um terceiro material fibroso 220 pode ser preparado a partir do segundo material fibroso 216 cisalhando-se o segundo material fibroso 216 e passando o material resultante através de uma segunda peneira 222 tendo um tamanho de abertura médio menor do que a primeira peneira 214. A sequência de cisalhamento e peneiração pode ser repetida tantas vezes conforme desejado para obter propriedades da fibra particulares.

[0064] Geralmente, as fibras dos materiais fibrosos podem ter uma razão média de comprimento-para-diâmetro relativamente grande (por exemplo, maior do que 20-para-1), mesmo se elas fossem cisalhadas mais do que uma vez. Além disso, as fibras dos materiais fibrosos descritos aqui podem ter uma distribuição de comprimento e/ou de razão de comprimento-para-diâmetro.

[0065] Como usado aqui, larguras de fibra médias (isto é, diâmetros) são aquelas determinadas opticamente selecionando-se aleatoriamente aproximadamente 5.000 fibras. Comprimentos de fibra médios são comprimentos ponderados de comprimento corrigido. Áreas de superfície BET (Brunauer, Emmet e Teller) são áreas de superfície de pontos múltiplos, e porosidades são aquelas determinadas pela porosimetria de mercúrio.

[0066] A razão média de comprimento-para-diâmetro do segundo material fibroso 14 pode ser, por exemplo, maior do que 8/1, por exemplo, maior do que 10/1, maior do que 15/1, maior do que 20/1, maior do que 25/1, ou maior do que 50/1. Um comprimento médio do segundo material fibroso 14 pode ser, por exemplo, entre cerca de 0,5 mm e 2,5 mm, por exemplo, entre cerca de 0,75 mm e 1,0 mm, e uma largura média (isto é, diâmetro) do segundo material fibroso 14 pode ser, por exemplo, entre cerca de 5  $\mu\text{m}$  e 50  $\mu\text{m}$ , por exemplo, entre cerca de 10  $\mu\text{m}$  e 30  $\mu\text{m}$ .

[0067] Em algumas modalidades, um desvio padrão do comprimento do segundo material fibroso 14 é menor do que 60 por cento de um comprimento médio do segundo material fibroso 14, por exemplo, menor do que 50 por cento do comprimento médio, menor do que 40 por cento do comprimento médio, menor do que 25 por cento do comprimento médio, menor do que 10 por cento do comprimento médio, menor do que 5 por cento do comprimento médio, ou ainda menor do que 1 por cento do comprimento médio.

[0068] Em algumas modalidades, o material tem uma densidade volumétrica de menos do que 0,25  $\text{g}/\text{cm}^3$ , por exemplo, 0,20  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 0,15  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 0,10  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 0,05  $\text{g}/\text{cm}^3$  ou menos, por exemplo, 0,025  $\text{g}/\text{cm}^3$ . A densidade volumétrica é determinada usando ASTM D1895B. Brevemente, o método envolve encher um cilindro graduado de volume conhecido com uma amostra e obter um peso da amostra. A densidade volumétrica é calculada dividindo-se o peso da amostra em gramas pelo volume conhecido do cilindro em centímetros cúbicos.

[0069] Em algumas modalidades, uma área de superfície BET do segundo material fibroso é maior do que 0,1  $\text{m}^2/\text{g}$ , por exemplo, maior do que 0,25  $\text{m}^2/\text{g}$ , maior do que 0,5  $\text{m}^2/\text{g}$ , maior do que 1,0  $\text{m}^2/\text{g}$ , maior do que 1,5  $\text{m}^2/\text{g}$ , maior do que 1,75  $\text{m}^2/\text{g}$ , maior do que 5,0  $\text{m}^2/\text{g}$ , maior do que 10  $\text{m}^2/\text{g}$ , maior do que 25  $\text{m}^2/\text{g}$ , maior do que 35  $\text{m}^2/\text{g}$ , maior do

que 50 m<sup>2</sup>/g, maior do que 60 m<sup>2</sup>/g, maior do que 75 m<sup>2</sup>/g, maior do que 100 m<sup>2</sup>/g, maior do que 150 m<sup>2</sup>/g, maior do que 200 m<sup>2</sup>/g, ou ainda maior do que 250 m<sup>2</sup>/g. Uma porosidade do segundo material fibroso 14 pode ser, por exemplo, maior do que 20 por cento, maior do que 25 por cento, maior do que 35 por cento, maior do que 50 por cento, maior do que 60 por cento, maior do que 70 por cento, por exemplo, maior do que 80 por cento, maior do que 85 por cento, maior do que 90 por cento, maior do que 92 por cento, maior do que 94 por cento, maior do que 95 por cento, maior do que 97,5 por cento, maior do que 99 por cento, ou ainda maior do que 99,5 por cento.

[0070] Em algumas modalidades, uma razão da razão média de comprimento-para-diâmetro do primeiro material fibroso para a razão média de comprimento-para-diâmetro do segundo material fibroso é, por exemplo, menos do que 1,5, por exemplo, menos do que 1,4, menos do que 1,25, menos do que 1,1, menos do que 1,075, menos do que 1,05, menos do que 1,025, ou ainda substancialmente igual a 1.

[0071] Qualquer material fibroso descrito aqui, ou qualquer mistura de material fibroso com um material inorgânico, pode ser densificado antes ou depois da irradiação, por exemplo, para transporte ou armazenamento, e depois "aberto" para processamento adicional por qualquer um ou mais métodos descritos aqui. A densificação é descrita, por exemplo, em U.S. Serial N<sup>o</sup> 12/429.045.

#### Combinação do material de biomassa com o material inorgânico

[0072] Em algumas modalidades, o material celulósico e/ou lignocelulósico e material inorgânico são combinados por combinação a seco, tal como em um tambor antes da irradiação. Em outras modalidades, o material celulósico e/ou lignocelulósico e o material inorgânico são cofragmentados. Por exemplo, o material celulósico e/ou lignocelulósico e material inorgânico podem ser triturados juntos em um moinho antes da irradiação da mistura. Em modalidades particulares, o

material celulósico e/ou lignocelulósico e material inorgânico são co-fragmentados em um moinho com refrigerador tal que cada material é esfriado a uma temperatura abaixo de 25°C, tal como em ou abaixo de 0°C, tal como em ou abaixo da temperatura de sublimação atmosférica normal do gelo seco, ou em ou abaixo do ponto de ebulição atmosférico normal do nitrogênio líquido. A trituração da biomassa em um moinho com refrigerador é descrita no Pedido de Patente Provisório U.S. Serial Nº 61/081.709, intitulado "Cooling and Processing Materials," que é incorporado aqui por referência em sua totalidade.

#### Tratamento

[0073] Tratamento inclui irradiar a combinação do material de biomassa fisicamente preparado e do material inorgânico. Em alguns casos, o tratamento pode incluir ainda um ou mais de sonicação, oxidação, pirólise, e explosão de vapor, qualquer um dos quais pode ser modulado, por exemplo, realçado, pelo uso de aditivos inorgânicos como descrito aqui.

#### Tratamento com radiação

[0074] A irradiação da combinação pode incluir submeter a combinação a elétrons acelerados, tais como elétrons tendo uma energia maior do que cerca de 2 MeV, 4MeV, 6 MeV, ou ainda maior do que cerca de 8 MeV. Assim, faixas, tais como faixas de 2,0 a 8,0 MeV e 4,0 a 6,0 MeV, são consideradas. Em algumas modalidades, elétrons são acelerados a, por exemplo, uma velocidade maior do que 75 por cento da velocidade da luz, por exemplo, maior do que 85, 90, 95, ou 99 por cento da velocidade da luz.

[0075] Em alguns exemplos, a irradiação é realizada em uma taxa de dosagem maior do que cerca de 0,25 Mrad por segundo, por exemplo, maior do que cerca de 0,5, 0,75, 1,0, 1,5, 2,0, ou ainda maior do que cerca de 2,5 Mrad por segundo. Em algumas modalidades, a irradiação é realizada em uma taxa de dose entre 5,0 e 1500,0 quilo-

rads/hora, por exemplo, entre 10,0 e 750,0 quilorads/hora ou entre 50,0 e 350,0 quilorads/horas.

[0076] Em algumas modalidades, a irradiação (com qualquer fonte de radiação ou uma combinação de fontes) é realizada até que o material receba uma dose de pelo menos 0,25 Mrad, por exemplo, pelo menos 1,0 Mrad, pelo menos 2,5 Mrad, pelo menos 5,0 Mrad, ou pelo menos 10,0 Mrad. Em algumas modalidades, a irradiação é realizada até que o material receba uma dose entre 1,0 Mrad e 6,0 Mrad, por exemplo, entre 1,5 Mrad e 4,0 Mrad.

[0077] A dose aplicada dependerá do efeito desejado e da matéria-prima particular. Por exemplo, doses altas de radiação podem quebrar ligações químicas dentro de componentes de matéria-prima e doses baixas de radiação podem aumentar a ligação química (por exemplo, reticulação) dentro dos componentes de matéria-prima.

[0078] Radiação pode ser aplicada a qualquer amostra que é seca ou úmida, ou anda dispersa em um líquido, tal como água. Por exemplo, a irradiação pode ser realizada em material celulósico e/ou lignocelulósico em que menos do que cerca de 25 por cento em peso do material celulósico e/ou lignocelulósico tem superfícies umedecidas com um líquido, tal como água. Em algumas modalidades, a irradiação é realizada no material celulósico e/ou lignocelulósico em que substancialmente nenhum do material celulósico e/ou lignocelulósico é umedecido com um líquido, tal como água.

[0079] Em algumas modalidades, qualquer processamento descrito aqui ocorre depois que o material celulósico e/ou lignocelulósico permanece seco como adquirido ou foi seco, por exemplo, usando calor e/ou pressão reduzida. Por exemplo, em algumas modalidades, o material celulósico e/ou lignocelulósico tem menos do que cerca de cinco por cento em peso de água retida, medido a 25°C e em cinquenta por cento de umidade relativa.



[0080] A radiação pode ser aplicada enquanto o material celulósico e/ou lignocelulósico é exposto ao ar, ar enriquecido com oxigênio, ou ainda oxigênio propriamente dito, ou coberto por um gás inerte tal como nitrogênio, argônio, ou hélio. Quando a oxidação máxima é desejada, um ambiente de oxidação é utilizado, tal como ar ou oxigênio e a distância da fonte de radiação é otimizada para maximizar a formação de gás reativo, por exemplo, ozônio e/ou óxidos de nitrogênio.

[0081] A radiação pode ser aplicada sob uma pressão maior do que cerca de 2,5 atmosferas, tal como maior do que 5, 10, 15, 20, ou ainda maior do que cerca de 50 atmosferas.

[0082] A irradiação pode ser realizada utilizando uma radiação ionizante, tal como raios gama, raios x, radiação ultravioleta energética, tal como radiação C ultravioleta tendo um comprimento de onda de cerca de 100 nm a cerca de 280 nm, um feixe de partículas, tal como um feixe de elétrons, nêutrons lentos ou partículas alfa. Em algumas modalidades, a irradiação inclui duas ou mais fontes de radiação, tais como raios gama e um feixe de elétrons, que podem ser aplicados em qualquer ordem ou concorrentemente.

[0083] Em algumas modalidades, a energia depositada em um material que libera um elétron de seu orbital atômico é usada para irradiar os materiais. A radiação pode ser fornecida por 1) partículas carregadas pesadas, tais como partículas alfa ou prótons, 2) elétrons, produzidos, por exemplo, em decaimento beta ou aceleradores de feixe de elétrons, ou 3) radiação eletromagnética, por exemplo, raios gama, raios x, ou raios ultravioletas. Em uma abordagem, a radiação produzida por substâncias radioativas pode ser usada para irradiar a matéria-prima. Em algumas modalidades, qualquer combinação em qualquer ordem ou concorrentemente de (1) a (3) pode ser utilizada.

[0084] Em alguns exemplos quando a cisão de cadeia é desejável e/ou funcionalização da cadeia polimérica é desejável, partículas mais

pesadas do que elétrons, tais como prótons, núcleos de hélio, íons de argônio, íons de silício, íons de neônio, íons de carbono, íons de fósforo, íons de oxigênio ou íons de nitrogênio podem ser utilizadas. Quando cisão de cadeia com abertura de anel é desejada, partículas positivamente carregadas podem ser utilizadas para suas propriedades de ácido de Lewis para cisão de cadeia com abertura de anel realçada.

[0085] Em algumas modalidades, a biomassa irradiada tem um número peso molecular médio ( $M_{N2}$ ) que é mais baixo do que o peso molecular médio numérico da biomassa antes da irradiação ( $\bar{M}_{N1}$ ) em mais do que cerca de 10 por cento, por exemplo, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 por cento, 60 por cento, ou ainda mais do que cerca de 75 por cento.

[0086] Em algumas modalidades, o peso molecular médio numérico de partida (antes da irradiação) é de cerca de 200.000 a cerca de 3.200.000, por exemplo, de cerca de 250.000 a cerca de 1.000.000 ou de cerca de 250.000 a cerca de 700.000, e o peso molecular médio numérico depois da irradiação é de cerca de 50.000 a cerca de 200.000, por exemplo, de cerca de 60.000 a cerca de 150.000 ou de cerca de 70.000 a cerca de 125.000. Entretanto, em algumas modalidades, por exemplo, depois da irradiação extensa, é possível ter um peso molecular médio numérico de menos do que cerca de 10.000 ou ainda menos do que cerca de 5.000.

[0087] Em alguns exemplos, a biomassa irradiada tem celulose que tem como cristalinidade ( $\bar{C}_2$ ) que é mais baixa do que a cristalinidade ( $\bar{C}_1$ ) da celulose da biomassa antes da irradiação. Por exemplo, ( $\bar{C}_2$ ) pode ser mais baixa do que ( $\bar{C}_1$ ) em mais do que cerca de 10 por cento, por exemplo, 15, 20, 25, 30, 35, 40, ou ainda mais do que cerca de 50 por cento.

[0088] Em algumas modalidades, o índice de cristalinidade de partida (antes da irradiação) é de cerca de 40 a cerca de 87,5 por cento, por exemplo, de cerca de 50 a cerca de 75 por cento ou de cerca de 60

a cerca de 70 por cento, e o índice de cristalinidade depois da irradiação é de cerca de 10 a cerca de 50 por cento, por exemplo, de cerca de 15 a cerca de 45 por cento ou de cerca de 20 a cerca de 40 por cento. Entretanto, em algumas modalidades, por exemplo, depois da irradiação extensa, é possível ter um índice de cristalinidade mais baixo do que 5 por cento. Em algumas modalidades, o material depois da irradiação é substancialmente amorfo.

[0089] Em algumas modalidades, a biomassa irradiada pode ter um nível de oxidação ( $^T\text{O}_2$ ) que é mais alto do que o nível de oxidação ( $^T\text{O}_1$ ) da biomassa antes da irradiação. Um nível mais alto de oxidação do material pode ajudar em sua dispersabilidade, capacidade de intumescência e/ou solubilidade, realçando ainda mais a suscetibilidade dos materiais para ataque químico, enzimático ou biológico. O material de biomassa irradiado também pode ter mais grupos hidroxila, grupos aldeído, grupos cetona, grupos éster ou grupos ácido carboxílico, que podem aumentar sua hidrofiliabilidade.

#### Radiação ionizante

[0090] Cada forma de radiação ioniza a biomassa por intermédio de interações particulares, como determinado pela energia da radiação. Partículas carregadas pesadas primeiramente ionizam a matéria por intermédio de dispersão de Coulomb; além disso, estas interações produzem elétrons energéticos que podem ionizar ainda mais a matéria. Partículas alfa são idênticas ao núcleo de um átomo de hélio e são produzidas pelo decaimento alfa de vários núcleos radioativos, tais como isótopos de bismuto, polônio, astatínio, radônio, frâncio, rádio, vários actínidos, tais como actínio, tório, urânio, neptúnio, cúrio, califórnio, amerício, e plutônio.

[0091] Quando partículas são utilizadas, elas podem ser neutras (descarregadas), positivamente carregadas ou negativamente carregadas. Quando carregadas, as partículas carregadas podem portar

uma única carga positiva ou negativa, ou cargas múltiplas, por exemplo, uma, duas, três ou ainda quatro ou mais cargas. Em exemplos em que a cisão de cadeia é desejada, partículas positivamente carregadas podem ser desejáveis, em parte, devido à sua natureza ácida. Quando partículas são utilizadas, as partículas podem ter a massa de um elétron em repouso, ou maior, por exemplo, 500, 1000, 1500, ou 2000 ou mais, por exemplo, 10.000 ou ainda 100.000 vezes a massa de um elétron em repouso. Por exemplo, as partículas podem ter uma massa de cerca de 1 unidade atômica a cerca de 150 unidades atômicas, por exemplo, de cerca de 1 unidade atômica a cerca de 50 unidades atômicas, ou de cerca de 1 a cerca de 25, por exemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12 ou 15 amu. Aceleradores usados para acelerar as partículas podem ser DC eletrostática, DC eletrodinâmica, RF linear, indução magnética linear, ou onda contínua. Por exemplo, aceleradores do tipo cíclotron estão disponíveis de IBA, Bélgica, tal como o sistema Rhodatron®, enquanto aceleradores do tipo DC estão disponíveis de RDI, agora IBA Industrial, tal como o Dynamitron®. Íons e aceleradores de íon exemplares são debatidos em *Introductory Nuclear Physics*, Kenneth S. Krane, John Wiley & Sons, Inc. (1988), Krsto Prelec, *FIZIKA B* 6 (1997) 4, 177–206, Chu, William T., "Overview of Light-Ion Beam Therapy", Columbus-Ohio, ICRU-IAEA Meeting, 18 a 20 de Março de 2006, Iwata, Y. *et al.*, "Alternating-Phase-Focused IH-DTL for Heavy-Ion Medical Accelerators", *Proceedings of EPAC 2006*, Edinburgh, Scotland, e Leitner, C.M. *et al.*, "Status of the Superconducting ECR Ion Source Venus", *Proceedings of EPAC 2000*, Vienna, Áustria.

[0092] Elétrons interagem por intermédio de dispersão de Coulomb e radiação de frenagem produzida por mudanças na velocidade dos elétrons. Elétrons podem ser produzidos por núcleos radioativos que sofrem decaimento beta, tais como isótopos de iodo, céscio, tecnécio, e irídio. Alternativamente, um canhão de elétrons pode ser usado

como uma fonte de elétrons por intermédio de emissão termiônica.

[0093] A radiação eletromagnética interage por intermédio de três processos: absorção fotoelétrica, dispersão de Compton, e produção de par. A interação dominante é determinada pela energia da radiação incidente e pelo número atômico do material. A soma de interações que contribuem para a radiação absorvida no material celulósico pode ser expressada pelo coeficiente de absorção de massa (vide "Ionization Radiation" em PCT/US2007/022719).

[0094] A radiação eletromagnética pode ser subclassificada como raios gama, raios x, raios ultravioletas, raios infravermelhos, micro-ondas, ou ondas de rádio, dependendo do comprimento de onda.

[0095] A radiação gama tem a vantagem de uma profundidade de penetração significativa em uma variedade de materiais na amostra. Fontes de raios gama incluem núcleos radioativos, tais como isótopos de cobalto, cálcio, tecnécio, cromo, gálio, índio, iodo, ferro, criptônio, samário, selênio, sódio, tálio, e xenônio.

[0096] Fontes de raios x incluem colisão de feixe de elétrons com alvos metálicos, tais como tungstênio ou molibdênio ou ligas, ou fontes de luz compactas, tais como aquelas produzidas comercialmente por Lyncean.

[0097] Fontes para radiação ultravioleta incluem lâmpadas de deutério ou cádmio.

[0098] Fontes para radiação infravermelha incluem lâmpadas cerâmicas em tubos de raio x de safira, zinco, ou seleneto.

[0099] Fontes para micro-ondas incluem clístrons, fontes de RF do tipo Slevin, ou fontes de feixe de átomos que utilizam os gases hidrogênio, oxigênio, ou nitrogênio.

#### Feixe de elétrons

[00100] Em algumas modalidades, um feixe de elétrons é usado como a fonte de radiação. Um feixe de elétrons tem as vantagens de

taxas de dose altas (por exemplo, 1, 5, ou ainda 10 Mrad por segundo), produtividade alta, menos retenção, e menos equipamento de confinamento. Elétrons também podem ser mais eficientes em causar cisão de cadeia. Além disso, elétrons tendo energias de 4 a 10 MeV podem ter uma profundidade de penetração de 5 a 30 mm ou mais, tal como 40 mm.

[00101] Feixes de elétrons podem ser gerados, por exemplo, por geradores eletrostáticos, geradores de cascata, geradores com transformador, aceleradores de energia baixa com um sistema de varredura, aceleradores de energia baixa com um cátodo linear, aceleradores lineares, e aceleradores pulsados. Elétrons como uma fonte de radiação ionizante podem ser úteis, por exemplo, para pilhas relativamente finas de materiais, por exemplo, menos do que 0,5 polegada, por exemplo, menos do que 1,01 cm, 0,76 cm, 0,51 cm, ou menos do que 0,25 cm (0,4 polegada, 0,3 polegada, 0,2 polegada, ou menos do que 0,1 polegada). Em algumas modalidades, a energia de cada elétron do feixe de elétrons é de cerca de 0,3 MeV a cerca de 2,0 MeV (milhão de elétrons-volts), por exemplo, de cerca de 0,5 MeV a cerca de 1,5 MeV, ou de cerca de 0,7 MeV a cerca de 1,25 MeV.

[00102] Em algumas modalidades, os elétrons usados para tratar o material de biomassa podem ter energias médias de 0,05 c ou mais (por exemplo, 0,10 c ou mais, 0,2 c ou mais, 0,3 c ou mais, 0,4 c ou mais, 0,5 c ou mais, 0,6 c ou mais, 0,7 c ou mais, 0,8 c ou mais, 0,9 c ou mais, 0,99 c ou mais, 0,9999 c ou mais), onde c corresponde à velocidade da luz no vácuo.

[00103] Dispositivos de irradiação de feixe de elétrons podem ser procurados comercialmente da Ion Beam Applications, Louvain-la-Neuve, Bélgica ou da Titan Corporation, San Diego, CA. As energias de elétron típicas podem ser de 1 MeV, 2 MeV, 4.5 MeV, 7.5 MeV, ou 10 MeV. A energia dos dispositivos de irradiação de feixe de elétrons

típicos podem ser de 1 kW, 5 kW, 10 kW, 20 kW, 50 kW, 100 kW, 250 kW, ou 500 kW. A eficácia da despolimerização da pasta fluida de matéria-prima depende da energia do elétron usada e da dose aplicada, enquanto o tempo de exposição depende da energia e dose. As doses típicas podem adotar valores de 1 kGy, 5 kGy, 10 kGy, 20 kGy, 50 kGy, 100 kGy, ou 200 kGy.

[00104] Permutas na consideração das especificações de energia do dispositivo de irradiação de feixe de elétrons incluem custos para operar, custos de capital, depreciação, e área ocupada pelo dispositivo. Permutas em considerar níveis de dose de exposição de irradiação de feixe de elétrons seriam preocupações com custos de energia e ambiente, segurança, e saúde (ESH). Permutas na consideração das energias de elétron incluem custos de energia; aqui, uma energia de elétron mais baixa pode ser vantajosa em encorajar a despolimerização de certas pastas fluidas de matéria-prima (vide, por exemplo, Bouchard, *et al*, Cellulose (2006) 13: 601-610).

[00105] Pode ser vantajoso fornecer uma passagem dupla de irradiação de feixe de elétrons de modo a fornecer um processo de despolimerização mais eficaz. Por exemplo, o dispositivo de transporte de matéria-prima pode direcionar a matéria-prima (na forma seca ou de pasta fluida) por baixo e em uma direção reversa à sua direção de transporte inicial. Os sistemas de passagem dupla podem permitir que pastas fluidas de matéria-prima mais espessas sejam processadas e podem fornecer uma despolimerização mais uniforme através da espessura da pasta fluida de matéria-prima.

[00106] O dispositivo de irradiação de feixe de elétrons pode produzir um feixe fixo ou um feixe de varredura. Um feixe de varredura pode ser vantajoso com grande dimensão de movimento de varredura e altas velocidades de varredura, visto que isto eficazmente substituiria uma amplitude de feixe fixo grande. Além disso, amplitudes de movi-

mento disponíveis de 0,5 m, 1 m, 2 m ou mais são disponíveis.

#### Feixes de partículas de íon

[00107] Partículas mais pesadas do que elétrons podem ser utilizadas para irradiar carboidratos ou materiais que incluem carboidratos, por exemplo, materiais celulósicos, materiais lignocelulósicos, materiais contendo amido, ou misturas de qualquer um destes e outros aqui descritos. Por exemplo, prótons, núcleos de hélio, íons de argônio, íons de silício, íons de neônio, íons de carbono, íons de fósforo, íons de oxigênio ou íons de nitrogênio podem ser utilizados. Em algumas modalidades, partículas mais pesadas do que elétrons podem induzir quantidades mais altas de cisão de cadeia. Em alguns exemplos, partículas positivamente carregadas podem induzir quantidades mais altas de cisão de cadeia do que partículas negativamente carregadas devido à sua acidez.

[00108] Feixes de partículas mais pesados podem ser gerados, por exemplo, usando aceleradores lineares ou cíclotrons. Em algumas modalidades, a energia de cada partícula do feixe é de cerca de 1,0 MeV/unidade atômica a cerca de 6.000 MeV/unidade atômica, por exemplo, de cerca de 3 MeV/ unidade atômica a cerca de 4.800 MeV/unidade atômica, ou de cerca de 10 MeV/unidade atômica a cerca de 1.000 MeV/unidade atômica.

[00109] O tratamento de feixe de íon é debatido em detalhes na U.S. Serial Nº 12/417.699.

#### Radiação eletromagnética

[00110] Em modalidades em que a irradiação é realizada com radiação eletromagnética, a radiação eletromagnética pode ter, por exemplo, energia por fóton (em elétron volts) maior do que  $10^2$  eV, por exemplo, maior do que  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$ ,  $10^6$ , ou ainda maior do que  $10^7$  eV. Em algumas modalidades, a radiação eletromagnética tem energia por fóton entre  $10^4$  e  $10^7$ , por exemplo, entre  $10^5$  e  $10^6$  eV. A radiação



eletromagnética pode ter uma frequência, por exemplo, maior do que  $10^{16}$  hz, maior do que  $10^{17}$  hz,  $10^{18}$ ,  $10^{19}$ ,  $10^{20}$ , ou ainda maior do que  $10^{21}$  hz. Em algumas modalidades, a radiação eletromagnética tem uma frequência entre  $10^{18}$  e  $10^{22}$  hz, por exemplo, entre  $10^{19}$  a  $10^{21}$  hz.

#### Combinações de Tratamento com Radiação

[00111] Em algumas modalidades, duas ou mais fontes de radiação são usadas, tais como duas ou mais radiações ionizantes. Por exemplo, amostras podem ser tratadas, em qualquer ordem, com um feixe de elétrons, seguido pela radiação gama e luz UV tendo comprimentos de onda de cerca de 100 nm a cerca de 280 nm. Em algumas modalidades, amostras são tratadas com três fontes de radiação ionizante, tais como um feixe de elétrons, radiação gama, e luz UV energética.

#### Extinção e Funcionalização Controladas de Biomassa

[00112] Depois do tratamento com uma ou mais radiações ionizantes, tais como radiação fotônica (por exemplo, Raios x ou raios gama), radiação de feixe e ou partículas mais pesadas do que elétrons que são positivamente ou negativamente carregadas (por exemplo, prótons ou íons de carbono), qualquer uma das misturas de materiais contendo carboidrato e materiais inorgânicos aqui descritos tornam-se ionizados; isto é, eles incluem radicais em níveis que são detectáveis com um espectrômetro de ressonância do spin de elétron. O limite prático corrente de detecção dos radicais é de cerca de  $10^{14}$  spins na temperatura ambiente. Depois da ionização, qualquer material de biomassa que foi ionizado pode ser extinto para reduzir o nível de radicais na biomassa ionizada, por exemplo, tal que os radicais não sejam mais detectáveis com o espectrômetro de ressonância do spin de elétron. Por exemplo, os radicais podem ser extintos pela aplicação de uma pressão suficiente na biomassa e/ou pela utilização de um fluido em contato com a biomassa ionizada, tal como um gás ou líquido, que reage com (extingue) os radicais. O uso de um gás ou líquido para pelo

menos ajudar na extinção dos radicais também possibilita que o operador controle a funcionalização da biomassa ionizada com uma quantidade e tipo desejados de grupos funcionais, tais como grupos ácido carboxílico, grupos enol, grupos aldeído, grupos nitro, grupos nitrila, grupos amino, grupos alquil amino, grupos alquila, grupos cloroalquila ou grupos clorofluoroalquila. Em alguns exemplos, tal extinção pode melhorar a estabilidade de alguns dos materiais de biomassa ionizados. Por exemplo, a extinção pode melhorar a resistência da biomassa à oxidação. A funcionalização pela extinção também pode melhorar a solubilidade de qualquer biomassa aqui descrita, pode melhorar a sua estabilidade térmica, que pode ser importante na fabricação de compósitos, e pode melhorar a utilização de material por vários micro-organismos. Por exemplo, os grupos funcionais comunicados ao material de biomassa pela extinção podem atuar como sítios receptores para a ligação pelos micro-organismos, por exemplo, para realçar a hidrólise da celulose pelos vários micro-organismos.

[00113] Se a biomassa ionizada permanece na atmosfera, a mesma será oxidada, tal como a um grau em que os grupos ácido carboxílico são gerados pela reação com o oxigênio atmosférico. Em alguns exemplos com alguns materiais, tal oxidação é desejada por que ela pode ajudar na ainda na quebra do peso molecular da biomassa contendo carboidrato, e os grupos de oxidação, por exemplo, grupos do ácido carboxílico podem ser úteis para a solubilidade e utilização do micro-organismo em alguns exemplos. Entretanto, visto que os radicais podem "viver" por algum tempo depois da irradiação, por exemplo, mais do que 1 dia, 5 dias, 30 dias, 3 meses, 6 meses ou ainda mais do que 1 ano, as propriedades do material podem continuar a mudar com o tempo, que em alguns exemplos, pode ser indesejável.

[00114] Detectar radicais em amostras irradiadas pela espectroscopia de ressonância de spin de elétron e tempos de vida de radical em

tais amostras é debatido em Bartolotta *et al.*, *Physics in Medicine and Biology*, 46 (2001), 461-471 e em Bartolotta *et al.*, *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 84, Nºs 1-4, pp. 293-296 (1999), os conteúdos de cada uma das quais são aqui incorporados por referência.

#### Sonicação, Pirólise, Oxidação

[00115] Uma ou mais de sonicação, pirólise, e/ou sequências de processamento oxidativo podem ser usadas para processar a matéria-prima bruta de uma ampla variedade de fontes diferentes para extrair substâncias úteis da matéria-prima, e fornecer material orgânico parcialmente degradado que funciona como material para outras etapas e/ou sequências de processamento. Tal processamento pode reduzir o peso molecular e/ou cristalinidade da matéria-prima e biomassa, por exemplo, uma ou mais fontes de carboidrato, tais como materiais celulósicos ou lignocelulósicos, ou materiais contendo amido. Estes processos são descritos em detalhes na U.S. Serial Nº 12/429.045.

#### Outros Processos

[00116] Explosão de vapor pode ser usada sozinha sem qualquer um dos processos aqui descritos, ou em combinação com qualquer um dos processos aqui descritos.

[00117] Qualquer técnica de processamento aqui descrita pode ser usada na pressão acima ou abaixo da normal, pressão atmosférica ligada à terra. Por exemplo, qualquer processo que utilize radiação, sonicação, oxidação, pirólise, explosão de vapor, ou combinações de qualquer um destes processos para fornecer materiais que incluem um carboidrato pode ser realizado sob alta pressão, que pode aumentar as taxas de reação. Por exemplo, qualquer processo ou combinação de processos podem ser realizados em uma pressão maior do que cerca de 25 MPa, por exemplo, maior do que 50 MPa, 75 MPa, 100 MPa, 150 MPa, 200 MPa, 250 MPa, 350 MPa, 500 MPa, 750 MPa, 1,000 MPa, ou maior do que 1.500 MPa.

## PROCESSOS PRIMÁRIOS E PÓS-PROCESSAMENTO

[00118] Materiais tratados usando qualquer um dos processos aqui descritos podem ser depois submetidos a outros processos, por exemplo processos primários tais como fermentação e gaseificação, e/ou pós-etapas de processamento tais como destilação, processamento de água residual, combustão de resíduo, e similares. Tais processos são descritos em detalhes nos pedidos de patente que foram aqui incorporados por referência, por exemplo, na 12/429.045.

### Produtos / Coprodutos

[00119] Usando tais processos primários e/ou pós-processamento, a biomassa tratada pode ser convertida a um ou mais produtos, por exemplo alcoóis, por exemplo, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, por exemplo, n-, sec- ou t-butanol, etileno glicol, propileno glicol, 1,4-butano diol, glicerina ou misturas destes alcoóis; ácidos orgânicos, tais como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico, ácido valérico, caproico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oxálico, ácido malônico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido  $\gamma$ -hidroxibutírico ou misturas destes ácidos; produtos alimentícios; ração animal; produtos farmacêuticos; ou nutracêuticos. Os coprodutos que podem ser produzidos incluem resíduo de lignina.

## MATERIAIS

### Materiais inorgânicos

[00120] Em algumas modalidades, o material inorgânico é ou inclui um metal ou uma liga metálica. Por exemplo, o metal pode incluir um metal de base, tal como ferro, níquel, chumbo, cobre ou zinco, um metal ferroso, tal como ferro forjado ou ferro fundido, um metal nobre, tal como tântalo, ouro, platina ou ródio, um metal precioso, tal como rutênio, ródio, paládio, ósmio, irídio, ou platina, ou um metal de transição, por exemplo, elementos 21 a 30 (inclusive), 39 a 48 (inclusive), 71 a

80 (inclusive), e 103 a 112 da tabela periódica de elementos.

[00121] Em modalidades específicas, o material inorgânico é ou inclui uma liga metálica, tal como uma liga binária ou ternária. Em modalidades particulares, a liga é ou inclui aço, latão, bronze, duralumínio, hastalloy, liga de Al-Li, liga alnico, liga nambé, liga silumin, AA-8000 e liga magnalium.

[00122] Em uma forma de realização, o material inorgânico é ou inclui alumínio, tal como embalagem de resíduo que inclui uma camada de alumínio.

[00123] Em outras modalidades, o material inorgânico é ou inclui um composto metálico, tal como composto inorgânico de ferro ou cobalto, tal como um composto inorgânico de ferro ou cobalto em que o ferro ou cobalto estão no estado de oxidação 2+ ou 3+. Os exemplos de tais compostos de ferro são sulfato de amônio e ferro(II) hexaidratado, solução de sulfato de amônio e ferro(II), sulfato de amônio e ferro(III) dodecaidratado, sulfato de amônio e ferro(III), sulfato de ferro(II) heptaidratado, sulfato de ferro(II) hidratado, solução de sulfato de ferro(II), e sulfato de ferro(III) hidratado.

[00124] Ainda em outras modalidades, o material inorgânico é ou inclui um material refratário, tal como um refratário ácido, neutro ou básico. Os exemplos de materiais refratários ácidos incluem zircônio, argila refratária e sílica. Exemplos de materiais refratários neutros incluem alumina, cromita, carboneto de silício, carbono e mulitita. Os exemplos de materiais refratários básicos incluem dolomita ou magnesita.

[00125] Já em outras modalidades, o material inorgânico inclui uma cerâmica, tal como um óxido, um carboneto, um boreto, um nitreto, um siliceto, ou um caulim (por exemplo, natural, neutro, ácido, básico, ou branqueado). Por exemplo, o óxido pode ser um óxido de alumínio, tal como alumina, um óxido de zircônio, um óxido de silício, um óxido de

zinco, ou um óxido de titânio, tal como dióxido de titânio.

[00126] Em algumas modalidades, o aditivo inorgânico inclui entre cerca de 0,25 e cerca de 25 por cento em peso de água neste e/ou naquele. Em uma forma de realização específica, o material inorgânico inclui água de hidratação que é capaz de deixar o material inorgânico nas temperaturas elevadas, tal como alumina hidratada.

[00127] Outros exemplos de materiais inorgânicos úteis incluem carbonato de cálcio, argila aragonita, argilas ortorrômbicas, argila de calcita, argilas romboédricas, argila bentonita, fosfato de dicálcio, fosfato de dicálcio anidro, fosfato de dicálcio diidratado, fosfato de tricálcio, pirofosfato de cálcio, metafosfato de sódio insolúvel, carbonato de cálcio precipitado, ortofosfato de magnésio, fosfato de trimagnésio, hidroxiapatitas, apatitas sintéticas, xerogel de sílica hidratada, complexos de aluminossilicato metálicos, alumino silicatos de sódio, silicato de zircônio, areia, vidro, pedra, rocha, montmorilonita, e xisto.

[00128] Em algumas modalidades, o material inorgânico tem um ponto de fusão maior do que cerca de 400°C, tal com o maior do que cerca de 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1200, 1,400, 1600, 1800, 2000, 2200, 2400, 2600 ou ainda maior do que 2800°C. Em outros exemplos, o material inorgânico não têm ou não inclui um material tendo um ponto de fusão.

[00129] Em alguns exemplos, o material inorgânico tem uma capacidade calorífica específica  $C_p$  de menos do que cerca de 1,5 J/gK, tal como menos do que cerca de 1,25, 1,0, 0,75, 0,50, 0,25 ou ainda menos do que cerca de 0,1 J/gK. Em vários exemplos, o material inorgânico pode ter uma capacidade calorífica específica  $C_p$  entre cerca de 1,25 e cerca de 0,2 J/gK, tal como entre cerca de 1,15 e cerca de 0,25 ou entre cerca de 0,85 e 0,30 J/gK.

[00130] O material inorgânico pode ter uma condutividade térmica entre cerca de 0,004 e cerca de 450 W/mK, entre cerca de 0,04 e cer-

ca de 250 W/mK, entre cerca de 0,1 e cerca de 150 W/mK, ou entre cerca de 0,25 e cerca de 50 W/mK.

[00131] O material inorgânico pode ter uma densidade maior do que cerca de 1,5 g/cm<sup>3</sup>, tal como maior do que cerca de 2,0, 2,5, 3,0, 5,0, 7,0, 8,0, 9,0, 12,0, 15,0, 18,0, ou ainda maior do que 20,0 g/cm<sup>3</sup>. O material inorgânico pode ter uma densidade entre cerca de maior 3,5 g/cm<sup>3</sup> e cerca de 20,0 g/cm<sup>3</sup>, entre cerca de 4,0 g/cm<sup>3</sup> e cerca de 18 g/cm<sup>3</sup> ou entre cerca de 4,5 g/cm<sup>3</sup> e cerca de 13 g/cm<sup>3</sup>.

[00132] Em alguns exemplos, o material inorgânico é ou inclui partículas que são substancialmente esféricas na forma, e que têm um tamanho de partícula médio, por exemplo, diâmetro, que varia de cerca de 0,1 micron a cerca de 100 microns, de cerca de 0,25 micron a cerca de 75 microns ou de cerca de 0,5 micron a cerca de 50 microns. Em alguns casos, o tamanho de partícula pode variar de cerca de 10 mm a cerca de 1000 mm. As partículas também podem estar na forma de fibras, placas, ou têm outras morfologias. As partículas podem ter uma área de superfície, por exemplo, de cerca de 0,5 a 500 m<sup>2</sup>/g.

[00133] Para maximizar o efeito do aditivo inorgânico, a combinação pode ter entre cerca de 0,05 a cerca de 35 por cento em peso de material inorgânico, tal como entre cerca de 0,1 a cerca de 20 por cento em peso de material inorgânico ou entre cerca de 0,5 e cerca de 10 por cento em peso do material inorgânico.

#### MATERIAIS DE BIOMASSA

[00134] Geralmente, qualquer material de biomassa que é ou inclui um carboidrato, composto totalmente de uma ou mais unidades de sacarídeo ou que inclui um ou mais unidades de sacarídeo, pode ser processado por qualquer um dos métodos aqui descritos. Por exemplo, o material de biomassa pode ser celulósico, lignocelulósico, amido, ou açúcares.

[00135] Por exemplo, tais materiais podem incluir materiais fibrosos

tais como papel, produtos de papel, madeira, materiais relacionados à madeira, aglomerado de partículas, gramíneas, cascas de arroz, bagaço, algodão, juta, cânhamo, linho, bambu, sisal, abacá, palha, espigas de milho, cascas de arroz, fibra de coco, algas, alga marinha, algodão, celuloses sintéticas, ou misturas de qualquer um dos mesmos.

[00136] Em alguns casos a biomassa é um material microbiano. As fontes microbianas incluem, mas não são limitadas a, qualquer microorganismo ou organismo que ocorrem naturalmente ou geneticamente modificados que contém ou é capaz de fornecer uma fonte de carboidratos (por exemplo, celulose), por exemplo, protistas (por exemplo, animal (por exemplo, protozoário tal como flagelados, amebóides, ciliados, e esporozoário) e planta (por exemplo, algas tais como alveolados, cloracniófitos, criptomônadas, euglenóides, glaucófitos, haptófitos, algas vermelhas, estramenófilos, e *viridiaeplantae*)), alga marinha, plâncton (por exemplo, macroplâncton, mesoplâncton, microplâncton, nanoplâncton, picoplâncton, e fentoplâncton), fitoplâncton, bactérias (por exemplo, bactérias gram positiva, bactérias gram negativas, e extremófilos), levedura e/ou misturas dos mesmos. Em alguns exemplos, a biomassa microbiana pode ser obtida de fontes naturais, por exemplo, o oceano, lagos, corpos de água, por exemplo, água salgada ou água fresca, ou no solo. Alternativamente ou além disso, a biomassa microbiana pode ser obtida a partir de sistemas de cultura, por exemplo, sistemas de cultura seca ou úmida em larga escala.

[00137] Outros materiais de biomassa são debatidos nos Pedidos de patente U.S. incorporados por referência acima.

## OUTRAS MODALIDADES

### Irradiação de Dose Baixa e Compósitos

[00138] Embora a irradiação tenha sido debatida acima primeiramente no contexto de reduzir o peso molecular e a cristalinidade da



biomassa, em algumas modalidades, doses relativamente baixas de radiação podem reticular, enxertar, ou de outro modo aumentar o peso molecular de um material contendo carboidrato. Um tal material tendo peso molecular aumentado pode ser útil, por exemplo, na fabricação de um compósito tendo propriedades mecânicas melhoradas, tais como resistência à abrasão, resistência à compressão, resistência à fratura, resistência ao impacto, resistência à curvatura, módulo de tensão, módulo flexural e alongamento na ruptura. Um tal material tendo peso molecular aumentado pode ser útil na fabricação de uma composição. A formação de compósitos está descrita na WO 2006/102543, e na U.S. Serial N<sup>os</sup> 12/417.720 e 12/429.045.

[00139] Alternativamente, um material, por exemplo, um material fibroso inclui um primeiro material celulósico e/ou lignocelulósico tendo um primeiro peso molecular, em uma mistura com um material inorgânico, pode ser combinado com uma resina para fornecer um compósito, e depois o compósito pode ser irradiado com uma dose relativamente baixa de radiação de modo a fornecer um segundo material celulósico e/ou lignocelulósico tendo um segundo peso molecular mais alto do que o primeiro peso molecular. Por exemplo, se radiação gama é utilizada como a fonte de radiação, uma dose de cerca de 1 Mrad a cerca de 10 Mrad pode ser aplicada. O uso deste método aumenta o peso molecular do material enquanto o mesmo está dentro de uma matriz de resina. Em algumas modalidades, a resina é uma resina reticulável e como tal a mesma reticula conforme o material contendo carboidrato aumenta em peso molecular, que pode fornecer um efeito sinérgico para fornecer propriedades mecânicas vantajosas ao compósito.

#### Tratamento de Materiais contendo Hidrocarboneto

[00140] Em algumas modalidades, os métodos e sistemas descritos aqui podem ser usados para processar materiais contendo hidrocar-

boneto tais como areias betuminosas ou petrolíferas, xisto betuminoso, petróleo bruto (por exemplo, petróleo bruto pesado e/ou petróleo bruto leve), betume, carvão, por exemplo, turfa, lignito, carvão sub-betuminoso, betuminoso e antracito, gases de petróleo (por exemplo, metano, etano, propano, butano, isobutano), gás natural liquefeito e/ou sintético, asfalto, e outros materiais naturais que incluem vários tipos de hidrocarbonetos. Por exemplo, uma instalação de processamento para materiais contendo hidrocarboneto recebe um abastecimento de matéria-prima. A matéria-prima pode ser liberada diretamente de uma mina, por exemplo, por sistema de correia de transporte e/ou de vagão, e em certas modalidades, a instalação de processamento pode ser construída em proximidade relativamente imediata a, ou ainda sobre, a mina. Em algumas modalidades, a matéria-prima pode ser transportada para a instalação de processamento por intermédio de vagão ou um outro sistema de transporte motorizado, e/ou bombeada para a instalação de processamento por intermédio de oleoduto.

[00141] Quando a matéria-prima entra na instalação de processamento, a matéria-prima pode ser decomposta mecânica e/ou quimicamente para produzir o material de partida. Como um exemplo, a matéria-prima pode incluir material derivado de areias petrolíferas e contendo betume bruto. O betume depois pode ser processado em um ou mais produtos de hidrocarboneto usando os métodos descritos aqui, por exemplo misturando-se o betume com um material inorgânico como descrito aqui e irradiando-se a mistura. Em algumas modalidades, o material de areias petrolíferas pode ser extraído de minas superficiais tais como minas a céu aberto. Em certas modalidades, o material de areias petrolíferas de sub-superfície pode ser extraído usando um processo de flotação com água quente que remove o petróleo das partículas de areia, e depois adicionando nafta para permitir o bombeamento do petróleo para a instalação de processamento.

[00142] Por exemplo, para processar betume a partir de areias petrolíferas, uma ou mais das técnicas descritas aqui podem ser usadas antes de quaisquer etapas de decomposição mecânica, a seguir de uma ou mais etapas de decomposição mecânica, antes do craqueamento, depois do craqueamento e/ou antes do hidrotreatamento, e depois do hidrotreatamento. Como um outro exemplo, para processar xisto betuminoso, uma ou mais das técnicas descritas aqui podem ser usadas antes de qualquer uma ou ambas as etapas de vaporização e purificação debatidas acima. Produtos derivados das matérias-primas com base em hidrocarboneto podem ser tratados novamente com qualquer combinação de técnicas antes de transportar os produtos para fora da instalação de processamento (por exemplo, por intermédio de transporte motorizado, ou por intermédio de oleoduto).

[00143] As técnicas descritas aqui podem ser aplicadas para processar o material bruto e/ou intermediário na forma seca, em uma solução ou pasta fluida, ou na forma gasosa (por exemplo, para processar vapores de hidrocarboneto em temperatura elevada). A solubilidade dos produtos brutos ou intermediários em soluções e pastas fluidas pode ser controlada através de adição seletiva de um ou mais agentes tais como ácidos, bases, agentes de oxidação, agentes de redução, e sais. Em geral, os métodos descritos aqui podem ser usados para iniciar e/ou sustentar a reação de materiais brutos e/ou intermediários contendo hidrocarboneto, extração de materiais intermediários de materiais brutos (por exemplo, extração de componentes de hidrocarboneto de outros componentes sólidos ou líquidos), distribuição de materiais brutos e/ou intermediários, e separação de materiais intermediários de materiais brutos (por exemplo, separação de componentes contendo hidrocarboneto de outros componentes de matriz sólidos para aumentar a concentração e/ou pureza e/ou homogeneidade dos componentes de hidrocarboneto).

[00144] Além disso, micro-organismos podem ser usados para processar materiais brutos ou intermediários, antes ou a seguir da irradiação. Micro-organismos adequados incluem vários tipos de bactérias, leveduras, e misturas dos mesmos, como descrito previamente. A instalação de processamento pode ser equipada para remover subprodutos prejudiciais que resultam do processamento de materiais brutos ou intermediários, incluindo produtos gasosos que são prejudiciais a operadores humanos, e subprodutos químicos que são prejudiciais a seres humanos e/ou vários micro-organismos.

[00145] Em algumas modalidades, o uso de uma ou mais das técnicas descritas aqui resulta em uma redução de peso molecular de um ou mais componentes do material bruto ou intermediário que é processado. Como um resultado, várias substâncias de hidrocarboneto de peso mais baixo podem ser produzidas a partir de uma ou mais substâncias de hidrocarboneto de peso mais alto. Em certas modalidades, o uso de uma ou mais das técnicas descritas aqui resulta em um aumento no peso molecular de um ou mais componentes do material bruto ou intermediário que é processado. Por exemplo, as várias técnicas descritas aqui podem induzir formação de ligação entre moléculas dos componentes, levando à formação de quantidades aumentadas de certos produtos, e ainda a produtos de peso maior, novos. Além de produtos de hidrocarboneto, vários outros compostos podem ser extraídos dos materiais brutos, incluindo compostos com base em nitrogênio (por exemplo, amônia), compostos com base em enxofre, e silicatos e outros compostos com base em silício. Em certas modalidades, um ou mais produtos extraídos dos materiais brutos podem ser queimados para gerar calor de processo para aquecer água, materiais brutos ou intermediários, gerando potência elétrica, ou para outras aplicações.

[00146] Em algumas modalidades, o processamento de materiais

brutos e/ou intermediários misturando-se com um material inorgânico e irradiando-se a mistura pode levar a melhoras na eficiência (e ainda na eliminação) de outras etapas de processamento. Por exemplo, o processamento de materiais de areia petrolífera (incluindo betume) usando uma ou mais das técnicas descritas aqui pode levar a craqueamento e/ou hidrotratamento mais eficiente do betume. Como um outro exemplo, o processamento de xisto betuminoso pode levar à extração mais eficiente de vários produtos, incluindo óleo de xisto e/ou gás de xisto, a partir do xisto betuminoso. Em certas modalidades, etapas tais como craqueamento ou vaporização podem não ser ainda necessárias se as técnicas descritas aqui são primeiro usadas para tratar a matéria-prima. Além disso, em algumas modalidades, tratando-se materiais brutos e/ou intermediários, os produtos podem ser feitos mais solúveis em certos solventes, na preparação para etapas de processamento subsequentes em solução (por exemplo, jateamento de vapor, sonicação). Melhorar a solubilidade dos produtos pode melhorar a eficiência de etapas de tratamento com base em solução subsequentes. Melhorando-se a eficiência de outras etapas de processamento (por exemplo, craqueamento e/ou hidrotratamento do betume, vaporização do xisto betuminoso), a energia global consumida no processamento dos materiais brutos pode ser reduzida, tornando a extração e o processamento dos materiais brutos economicamente praticável.

[00147] Em certas modalidades, feixes de íons podem ser particularmente eficientes no processamento de materiais brutos contendo hidrocarboneto. Por exemplo, devido à capacidade de feixes de íons de iniciar tanto reações de polimerização quanto de despolimerização, para depositar calor no material irradiado, e para descarregar ou de outro modo substituir átomos do material irradiado, materiais de hidrocarboneto tais como areias petrolíferas, xisto betuminoso, petróleo bruto, asfalto, e outros materiais podem ser tratados para melhorar as

etapas de processamento adicionais para estes materiais e/ou para extrair produtos úteis dos materiais.

[00148] Produtos derivados do processamento de materiais contendo hidrocarboneto podem incluir um ou mais compostos adequados para uso como combustíveis. Os compostos de combustível podem ser usados no lugar (por exemplo, queimado para gerar potência elétrica) e/ou pode ser transportado para uma outra instalação para armazenamento e/ou uso.

#### Processamento do Petróleo Bruto

[00149] Os métodos e sistemas descritos aqui podem ser usados para processar petróleo bruto além de, ou como uma alternativa para, tecnologias de refinação de óleo convencional. Em particular, métodos de tratamento com feixe de íons – sozinhos ou em combinação com qualquer um dos outros métodos descritos aqui -- podem ser usados para craqueamento de petróleo em temperatura baixa, reformação, funcionalização, e outros processos.

[00150] Geralmente, o tratamento de petróleo bruto e/ou componentes deste usando os métodos descritos aqui (incluindo, por exemplo, tratamento com feixe de íons, sozinhos ou em combinação com um ou mais outros métodos) pode ser usado para modificar pesos moleculares, estruturas químicas, viscosidades, solubilidades, densidades, pressões de vapor, e outras propriedades físicas dos materiais tratados. Íons típicos que podem ser usados para o tratamento de petróleo bruto e/ou componentes deste podem incluir prótons, íons de carbono, íons de oxigênio, e qualquer um dos outros tipos de íons descritos aqui. Além disso, íons usados para tratar petróleo bruto e/ou seus componentes podem incluir íons metálicos; em particular, íons de metais que catalisam certos processos de refinaria (por exemplo, craqueamento catalítico) podem ser usados para tratar petróleo bruto e/ou componentes deste. Íons metálicos exemplares incluem, mas não

são limitados a, íons de platina, íons de paládio, íons de irídio, íons de ródio, íons de rutênio, íons de alumínio, íons de rênio, íons de tungstênio, e íons de ósmio.

[00151] Em algumas modalidades, etapas de exposição de íon múltiplas podem ser usadas. Uma primeira exposição de íon pode ser usada para tratar o petróleo bruto (ou componentes dos mesmos) para efetuar uma primeira mudança em um ou mais de peso molecular, estrutura química, viscosidade, densidade, pressão de vapor, solubilidade, e outras propriedades. Depois, uma ou mais exposições de íon adicionais podem ser usadas para efetuar mudanças adicionais nas propriedades. Como um exemplo, a primeira exposição de íon pode ser usada para converter uma fração substancial de um ou mais componentes pesados, de ebulição alta aos compostos de peso molecular mais baixo com pontos de ebulição mais baixos. Depois, uma ou mais exposições de íon adicionais podem ser usadas para causar precipitação das quantidades remanescentes dos componentes pesados a partir da mistura de componente.

[00152] Em geral, um grande número de protocolos de processamento diferentes pode ser implementado, de acordo com a composição e propriedades físicas da matéria-prima. Em certas modalidades, as exposições de íon múltiplas podem incluir exposições a apenas um tipo de íon. Em algumas modalidades, as exposições de íon múltiplas podem incluir exposições para mais do que um tipo de íon. Os íons podem ter as mesmas cargas, ou magnitudes e/ou sinais diferentes de carga.

[00153] Em algumas modalidades, o petróleo bruto e/ou componentes deste podem ser funcionalizados durante a exposição a feixes de íons. Por exemplo, a composição de um ou mais feixes de íons pode ser selecionada para favorecer a adição de grupos funcionais particulares a certos componentes (ou todos os componentes) de uma maté-

ria-prima de petróleo bruto. Um ou mais agentes de funcionalização (por exemplo, amônia) podem ser adicionados à matéria-prima para introduzir grupos funcionais particulares. Funcionalizando-se o petróleo bruto e/ou componentes deste, a mobilidade iônica dentro dos compostos funcionalizados pode ser aumentada (levando à maior penetração iônica eficaz durante a exposição), e propriedades físicas tais como viscosidade, densidade, e solubilidade do petróleo bruto e/ou componentes deste podem ser alteradas. Alterando-se uma ou mais propriedades físicas do petróleo bruto e/ou componentes do petróleo bruto, a eficiência e seletividade de etapas de refinação subsequentes podem ser ajustadas, e as correntes de produto disponíveis podem ser controladas. Além disso, a funcionalização do petróleo bruto e/ou componentes do petróleo bruto pode levar a eficiência de ativação melhorada de catalisadores usados em etapas de refinação subsequentes.

[00154] Em geral, os métodos descritos aqui – incluindo exposição de feixe de íons de petróleo bruto e componentes do petróleo bruto – podem ser realizados antes, durante, ou depois de qualquer uma das outras etapas de refinação descritas aqui, e/ou antes, durante, ou depois de quaisquer outras etapas que são usadas para refinar o petróleo bruto. Os métodos descritos aqui também podem ser usados depois que a refinação seja concluída, e/ou antes que a refinação comece. Em certas modalidades, os métodos descritos aqui, incluindo exposição de feixe de íons, podem ser usados para processar o petróleo bruto mesmo durante a extração do petróleo bruto de campos petrolíferos.

[00155] Em algumas modalidades, quando petróleo bruto e/ou componentes deste são expostos a um ou mais feixes de íons, o material exposto também pode ser exposto a um ou mais gases concorrentes com a exposição de feixe de íons. Certos componentes de petróleo



bruto, tais como componentes que incluem anéis aromáticos, podem ser relativamente mais estáveis à exposição de feixe de íons do que componentes não aromáticos. Tipicamente, por exemplo, a exposição de feixe de íons leva à formação de intermediários reativos tais como radicais de hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos depois podem reagir com outros hidrocarbonetos menos reativos. Para reduzir o peso molecular médio do material exposto, reações entre os produtos reativos e hidrocarbonetos menos reativos levam a eventos de quebra da ligação molecular, produzindo fragmentos de peso mais baixo a partir de moléculas de cadeia mais longa. Entretanto, intermediários reativos mais estáveis (por exemplo, intermediários de hidrocarboneto aromático) podem não reagir com outros hidrocarbonetos, e podem ainda passar por polimerização, levando à formação de compostos mais pesados. Para reduzir a extensão da polimerização em petróleo bruto exposto de feixe de íons e/ou componentes do petróleo bruto, um ou mais extintores de radical podem ser introduzidos durante a exposição de feixe de íons. Os extintores de radical podem cobrir intermediários reativos, impedindo a reformação de ligações químicas que teriam sido quebradas pelos íons incidentes. Extintores de radical adequados incluem doadores de hidrogênio tais como gás hidrogênio.

[00156] Em certas modalidades, compostos reativos podem ser introduzidos durante a exposição de feixe de íons para promover ainda mais a degradação de petróleo bruto e/ou componentes do petróleo bruto. Os compostos reativos podem auxiliar várias reações de degradação (por exemplo, quebra de ligação), levando a uma redução no peso molecular do material exposto. Um composto reativo exemplar é ozônio, que pode ser introduzido diretamente como um gás, ou gerado *in situ* por intermédio de aplicação de uma alta voltagem a um gás de abastecimento contendo oxigênio (por exemplo, gás oxigênio, ar) ou exposição do gás de abastecimento contendo oxigênio a um feixe de

íons e/ou um feixe de elétrons. Em algumas modalidades, a exposição de feixe de íons de petróleo bruto e/ou componentes do petróleo bruto na presença de um fluido tal como gás oxigênio ou ar pode levar à formação de gás ozônio, que também auxilia na degradação do material exposto.

[00157] Antes e/ou a seguir da destilação em uma refinaria, o petróleo bruto e/ou componentes deste podem passar por uma variedade de outros processos de refinaria para purificar componentes e/ou converter componentes em outros produtos, por exemplo craqueamento catalítico, alquilação, reforma catalítica e isomerização, e hidrocraqueamento catalítico. Os métodos descritos aqui podem ser integrados com tais processos de refinaria se desejado.

[00158] Por exemplo, os métodos descritos aqui podem ser usados antes, durante, e/ou depois do craqueamento catalítico para tratar os componentes de petróleo bruto. Em particular, a exposição de feixe de íons (sozinha, ou em combinação com outros métodos) pode ser usada para pré-tratar a matéria-prima antes da injeção no duto de interligação, para tratar hidrocarbonetos (incluindo vapores de hidrocarboneto) durante o craqueamento, e/ou para tratar os produtos do processo de craqueamento catalítico.

[00159] Catalisadores de craqueamento tipicamente incluem materiais tais como aluminossilicatos naturais tratados com ácido, combinações de sílica-alumina sintéticas amorfas, e catalisadores de sílica-alumina sintéticos cristalinos (por exemplo, zeólitos). Durante o processo de craqueamento catalítico, componentes de petróleo bruto podem ser expostos a íons a partir de um ou mais feixes de íons para aumentar a eficiência destes catalisadores. Por exemplo, os componentes do petróleo bruto podem ser expostos a um ou mais tipos diferentes de íons metálicos que melhoram a atividade do catalisador participando-se em reações catalíticas. Alternativamente, ou além disso,

os componentes do petróleo bruto podem ser expostos a íons que descontaminam venenos de catalisador típicos tais como compostos de nitrogênio, ferro, níquel, vanádio, e cobre, para garantir que a eficiência do catalisador permaneça alta. Além disso, os íons podem reagir com o coque que se forma nas superfícies do catalisador para remover o coque (por exemplo, por processos tais como pulverização catódica, e/ou por intermédio de reações químicas), durante o craqueamento ou regeneração do catalisador.

[00160] Os métodos descritos aqui podem ser usados antes, durante, e/ou depois da alquilação para tratar componentes de petróleo bruto. Em particular, a exposição de feixe de íons (sozinha, ou em combinação com outros métodos) durante a alquilação pode auxiliar na reação de adição entre olefinas e isoparafinas. Em algumas modalidades, a exposição de feixe de íons dos componentes do petróleo bruto pode reduzir ou ainda eliminar a necessidade para catalisadores de ácido sulfúrico e/ou ácido fluorídrico, reduzindo o custo e a natureza perigosa do processo de alquilação. Os tipos de íons, o número de exposições de feixe de íons, a duração da exposição, e a corrente de feixe de íons podem ser ajustados para preferencialmente favorecer reações de adição 1+1 entre as olefinas e isoparafinas, e para desencorajar reações de polimerização prolongadas de ocorrer.

[00161] Em processos de reforma catalítica, estruturas moleculares de hidrocarboneto são rearranjadas para formar aromáticos de número de octanagem mais alto para a produção de gasolina; uma quantidade relativamente menor de craqueamento ocorre. Durante a reformação, as principais reações que levam à formação de aromáticos são desidrogenação de naftenos e desidrociclicização de parafinas. Os métodos descritos aqui podem ser usados antes, durante, e/ou depois da reforma catalítica para tratar componentes de petróleo bruto. Em particular, a exposição de feixe de íons (sozinha, ou em combinação com ou-

tros métodos) pode ser usada para iniciar e sustentar reações de desidrogenação de naftenos e/ou reações de desidrociclicização de parafinas para formar hidrocarbonetos aromáticos. Exposições únicas ou múltiplas dos componentes do petróleo bruto a um ou mais tipos diferentes de íons podem ser usadas para melhorar o rendimento dos processos de reforma catalítica. Por exemplo, em certas modalidades, reações de desidrogenação e/ou reações de desidrociclicização procedem por intermédio de uma abstração de hidrogênio inicial. A exposição a íons básicos, negativamente carregados pode aumentar a taxa na qual tais abstrações ocorrem, promovendo reações de desidrogenação e/ou reações de desidrociclicização mais eficientes. Em algumas modalidades, reações de isomerização podem proceder efetivamente em ambientes ácidos, e a exposição a íons ácidos, positivamente carregados (por exemplo, prótons) pode aumentar a taxa das reações de isomerização.

[00162] Catalisadores usados em reforma catalítica geralmente incluem platina sustentada em uma base de alumina. Rênio pode ser combinado com platina para formar catalisadores mais estáveis que permitem operação em pressão mais baixa do processo de reforma. Sem desejar estar ligado pela teoria, acredita-se que a platina sirva como um sítio catalítico para reações de hidrogenação e desidrogenação, e a alumina clorada forneça um sítio ácido para reações de isomerização, ciclização, e hidrocraqueamento. Em geral, a atividade do catalisador é reduzida por deposição de coque e/ou perda de cloreto do suporte de alumina. A restauração da atividade do catalisador pode ocorrer por intermédio de oxidação em temperatura alta do coque depositado, seguido por cloração do suporte.

[00163] Em algumas modalidades, a exposição de feixe de íons pode melhorar a eficiência de processos de reforma catalítica tratando-se materiais de catalisador durante e/ou depois que as reações de refor-

mação ocorrerem. Por exemplo, partículas de catalisador podem ser expostas a íons que reagem com e oxidizam o coque depositado sobre superfícies de catalisador, removendo o coque e mantendo/voltando o catalisador em/para um estado ativo. Os íons também podem reagir diretamente com o coque não depositado no reator de reformação, impedindo a deposição sobre as partículas de catalisador. Além disso, o suporte de alumina pode ser exposto a íons adequadamente escolhidos (por exemplo, íons de cloro) para rechlorar a superfície do suporte. Mantendo-se o catalisador em um estado ativo durante períodos mais longos e/ou limpando-se subprodutos de reformação, a exposição de feixe de íons pode levar a rendimento melhorado e/ou custos de operação reduzidos de processos de reforma catalítica.

[00164] Os métodos descritos aqui podem ser usados antes, durante, e/ou depois do hidrocraqueamento catalítico para tratar componentes de petróleo bruto. Em particular, a exposição de feixe de íons (sozinha, ou em combinação com outros métodos) pode ser usada para iniciar processos de hidrogenação e/ou craqueamento. Exposições únicas ou múltiplas dos componentes do petróleo bruto a um ou mais tipos diferentes de íons podem ser usadas para melhorar o rendimento do hidrocraqueamento adaptando-se as condições de exposição específicas a várias etapas do processo. Por exemplo, em algumas modalidades, os componentes do petróleo bruto podem ser expostos a íons de hidreto para auxiliar o processo de hidrogenação. Processos de craqueamento podem ser promovidos expondo-se os componentes a íons reativos tais como prótons e/ou íons de carbono.

[00165] Em certas modalidades, a exposição de feixe de íons pode melhorar a eficiência de processos de hidrocraqueamento tratando-se materiais de catalisador durante e/ou depois que o craqueamento ocorra. Por exemplo, partículas de catalisador podem ser expostas a íons que reagem com e oxidam depósitos em superfícies de catalisa-

dor, removendo os depósitos e mantendo/voltando o catalisador em/para um estado ativo. Os componentes do petróleo bruto também podem ser expostos a íons que correspondem a alguns ou todos os metais usados para o hidrocraqueamento, incluindo platina, paládio, tungstênio, e níquel. Esta exposição a íons catalíticos pode aumentar a taxa global do processo de hidrocraqueamento.

[00166] Uma variedade de outros processos que ocorrem durante o curso da refinação de petróleo bruto também pode ser melhorada, ou suplantada, pelos métodos descritos aqui. Por exemplo, os métodos descritos aqui, incluindo tratamento com feixe de íons dos componentes do petróleo bruto, podem ser usados antes, durante, e/ou depois de processos de refinaria tais como coqueificação, tratamentos térmicos (incluindo craqueamento térmico), hidroprocessamento, e polimerização para melhorar a eficiência e rendimentos globais, e reduzir o resíduo gerado a partir de tais processos.

[00167] Outras modalidades estão dentro do escopo das reivindicações seguintes.

## REIVINDICAÇÕES

1. Método de processar um material contendo carboidrato, o método **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

irradiar uma combinação formada combinando-se um material contendo carboidrato com um material inorgânico,

em que o material contendo carboidrato compreende um material celulósico ou lignocelulósico,

em que irradiar a combinação compreende irradiar com um feixe de íons, e

em que o material inorgânico compreende um metal ou uma liga metálica; um composto metálico; um material refratário; ou uma cerâmica.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o feixe de íons inclui prótons, núcleos de hélio, íons de argônio, íons de silício, íons de neônio, íons de carbono, íons de fósforo, íons de oxigênio ou íons de nitrogênio, preferivelmente, prótons, íons de carbono, ou íons de oxigênio.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que os íons são positivamente carregados ou em que os íons são negativamente carregados.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que os íons incluem íons metálicos, em que os íons metálicos são preferivelmente íons de platina, íons de paládio, íons de irídio, íons de ródio, íons de rutênio, íons de alumínio, íons de rênio, íons de tungstênio ou íons de ósmio.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a exposição ao feixe de íons inclui a exposição a mais do que um tipo de íon, em que opcionalmente os íons podem ter as mesmas cargas, ou magnitudes e/ou sinais diferentes de carga.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a energia de cada partícula do feixe é de 1,0 MeV/unidade atômica para 6.000 MeV/unidade atômica, preferivelmente de 3 MeV/unidade atômica para 4.800 MeV/unidade atômica, mais preferivelmente de 10 MeV/unidade atômica a 1.000 MeV/unidade atômica.

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que combinar o material contendo carboidrato com o material inorgânico compreende combinação a seco ou cofragmentação.

8. Método, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que combinar o material contendo carboidrato e o material inorgânico compreende cofragmentar os materiais enquanto cada material é esfriado a uma temperatura abaixo de 25°C.

9. Método, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que os materiais são esfriados a uma temperatura em ou abaixo de 0°C.

10. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o metal ou liga metálica é selecionado do grupo consistindo em metais ferrosos, metais de base, metais nobres, metais preciosos, e metais de transição.

11. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material inorgânico compreende metal alumínio.

12. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o composto metálico compreende ferro ou cobalto no estado de oxidação 2+ ou 3+.

13. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material refratário é selecionado do grupo consistindo em zircônio, argila refratária, sílica, alumina, cromita, carboneto de silício, carbono, mulitita, dolomita e magnesita.

14. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a cerâmica é selecionada do grupo consistindo em óxidos, carbonetos, boretos, nitretos, silicetos e caulins.

15. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material inorgânico compreende água que é capaz de deixar o material inorgânico em temperaturas elevadas.

16. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material inorgânico não tem um ponto de fusão.

17. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16,



**CARACTERIZADO** pelo fato de que o material inorgânico tem um ponto de fusão maior do que cerca de 400°C.

18. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material inorgânico tem uma capacidade calorífica específica  $C_p$  de menos do que cerca de 1,5.

19. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 18, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material inorgânico tem uma condutividade entre cerca de 0,004 e cerca de 450 W/mK.

20. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 19, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material inorgânico tem uma densidade maior do que cerca de 1,5 g/cm<sup>3</sup>.

21. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 20, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material inorgânico compreende partículas tendo um tamanho de partícula médio de cerca de 0,1 micrôn a cerca de 100 microns.

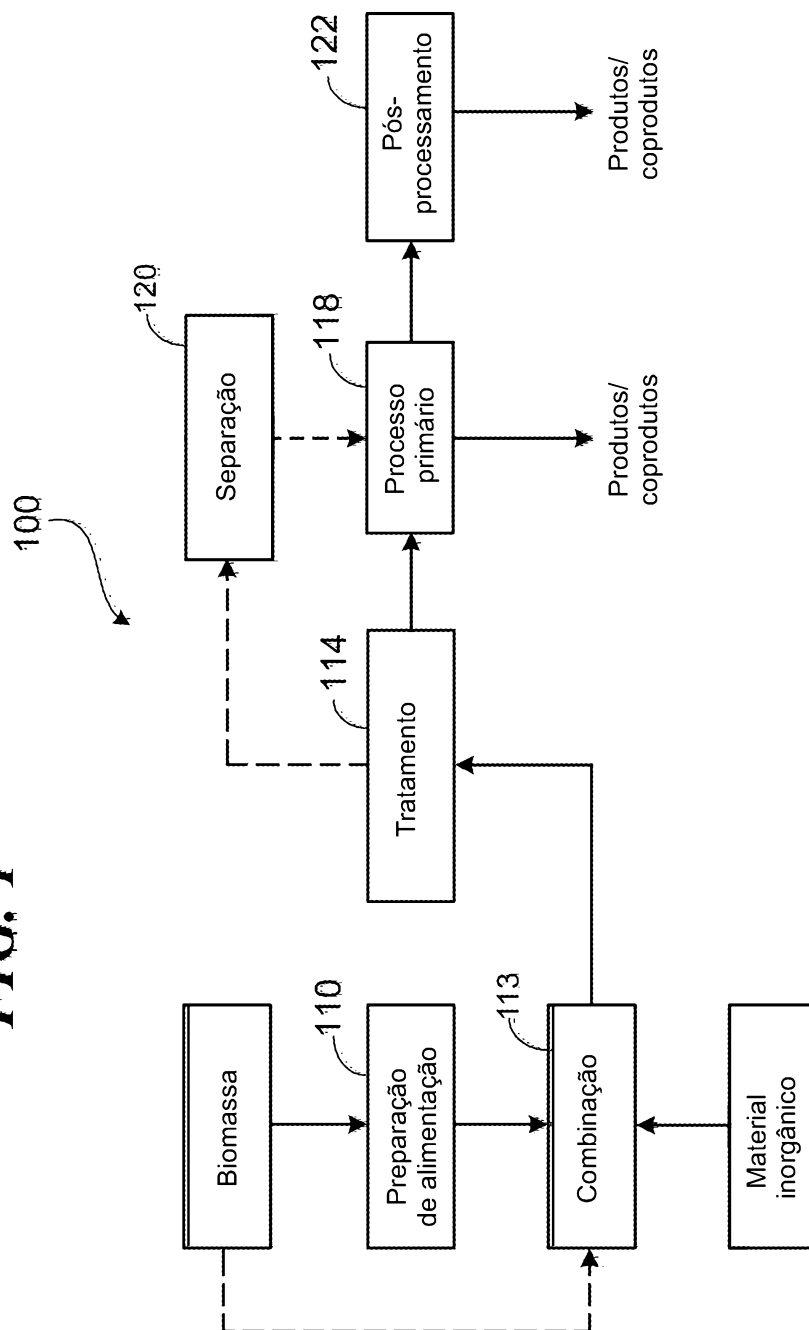
22. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 21, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a combinação inclui cerca de 0,05 a cerca de 35 por cento em peso de material inorgânico.

23. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 22, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende ainda, depois da irradiação, remover o material inorgânico, e converter o material contendo carboidrato irradiado a um produto usando uma enzima e/ou um micro-organismo.

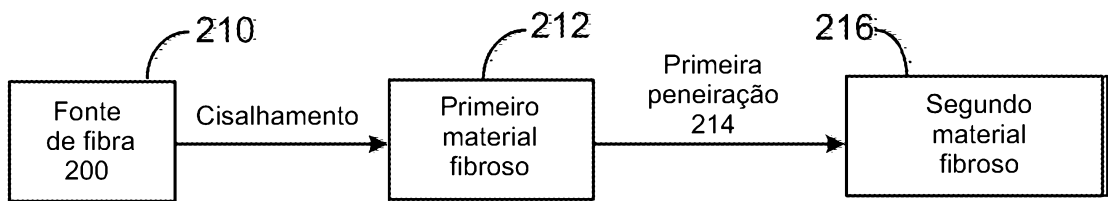
24. Método, de acordo com a reivindicação 23, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o produto compreende etanol.

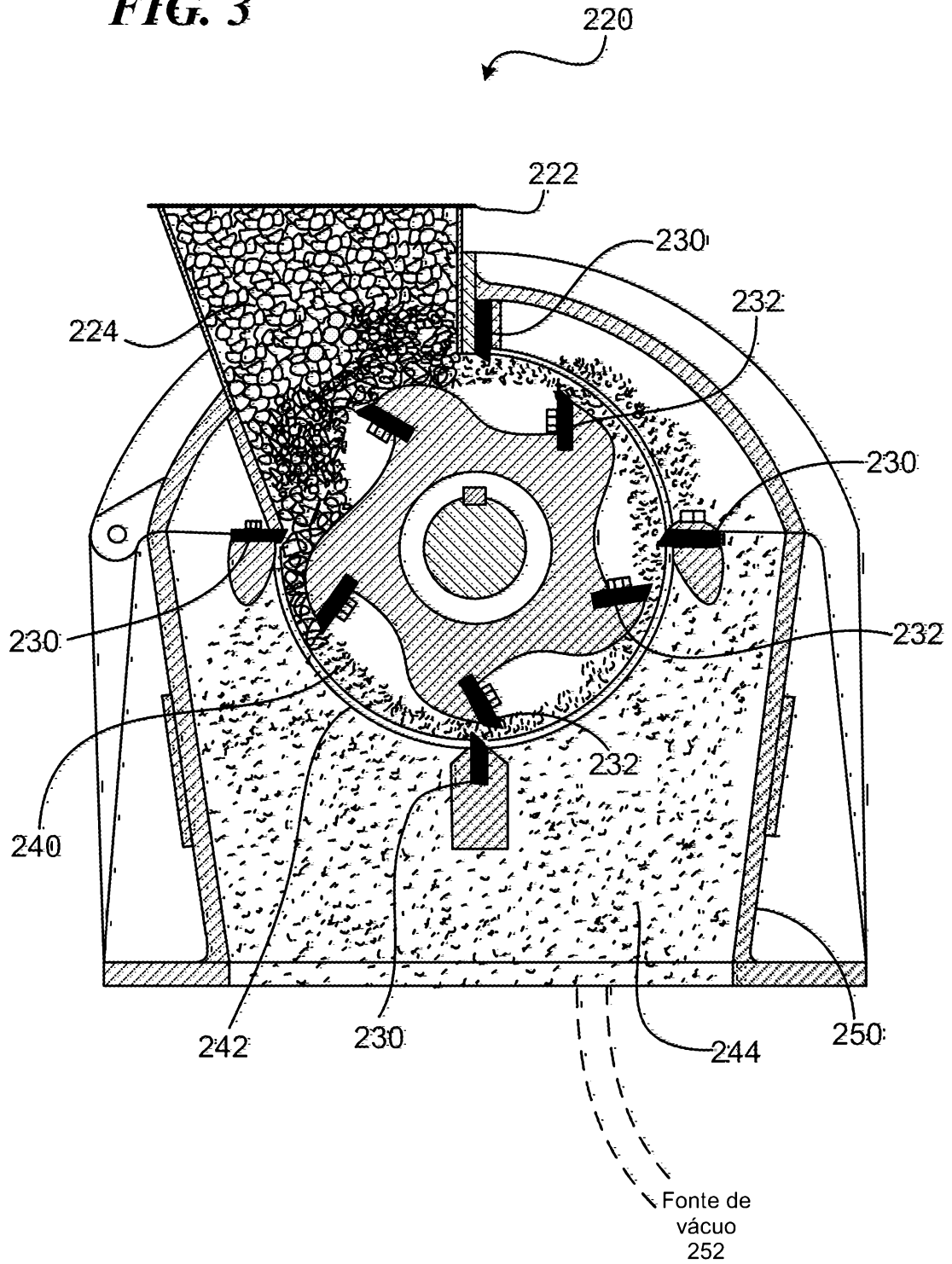
25. Método, de acordo com a reivindicação 23 ou 24, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a remoção ocorre depois da conversão.

26. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 23 a 25, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o micro-organismo compreende uma levedura.

**FIG. 1**

**FIG. 2**



**FIG. 3**

**FIG. 4**

