

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 551**

51 Int. Cl.:

C08B 15/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.11.2013 PCT/US2013/072441**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.06.2014 WO14085729**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2013 E 13859071 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 2925789**

54 Título: **Procesos y aparato para la producción de nanocelulosa, y composiciones y productos producidos a partir de la misma**

30 Prioridad:

30.11.2012 US 201261732047 P
25.06.2013 US 201361838985 P
29.10.2013 US 201361897156 P
27.11.2013 US 201314092906
27.11.2013 US 201314092908
27.11.2013 US 201314092910

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.11.2018

73 Titular/es:

API INTELLECTUAL PROPERTY HOLDINGS, LLC
(100.0%)
750 Piedmont Ave. NE
Atlanta, Georgia 30308, US

72 Inventor/es:

NELSON, KIMBERLY;
RETSINA, THEODORA;
PYLKKANEN, VESA y
O'CONNOR, RYAN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 689 551 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procesos y aparato para la producción de nanocelulosa, y composiciones y productos producidos a partir de la misma

Campo

La presente invención se refiere generalmente a nanocelulosa y materiales relacionados producidos por fraccionamiento de biomasa lignocelulósica y procesamiento adicional de la fracción de celulosa.

Antecedentes

El refinado de biomasa (o biorrefinado) se ha vuelto más frecuente en la industria. Las fibras de celulosa y los azúcares, azúcares de hemicelulosa, lignina, gas de síntesis, y los derivados de estos compuestos intermedios se utilizan para la producción de compuestos químicos y combustible. De hecho, los presentes inventores observan la comercialización de biorrefinerías integradas que son capaces de procesar biomasa integrante del mismo modo que las refinerías de petróleo procesan en la actualidad petróleo crudo. Las materias primas de biomasa lignocelulósica infrautilizadas tienen el potencial de ser mucho más baratas que el petróleo, basándose en el carbono, así como mucho mejores desde un punto de vista de ciclo de vida medioambiental.

La biomasa lignocelulósica es el material renovable más abundante en el planeta y se ha reconocido como una materia prima potencial para producir compuestos químicos, combustibles, y materiales. Normalmente, biomasa lignocelulósica comprende principalmente celulosa, hemicelulosa, y lignina. La celulosa y la hemicelulosa son polímeros naturales de azúcares, y la lignina es un polímero de hidrocarburos aromáticos/alifáticos que refuerza la red completa de biomasa. Algunas formas de biomasa (por ejemplo, materiales reciclados) no contienen hemicelulosa.

A pesar de ser el polímero natural con mayor disponibilidad en la tierra, la celulosa ha ganado importancia solo recientemente como material nanoestructurado, en forma de celulosa nanocristalina (NCC), celulosa nanofibrilar (NFC), y celulosa bacteriana (BC). Se está desarrollando nanocelulosa para su uso en una amplia diversidad aplicaciones tales como refuerzo de polímeros, películas antimicrobianas, envasado biodegradable de alimentos, papeles para impresión, pigmentos y tintas, envasado de papel y cartón, películas de barrera, adhesivos, biomateriales compuestos, curación de heridas, suministro de compuestos farmacéuticos y fármacos, textiles, polímeros solubles en agua, materiales de construcción, componentes interiores y estructurales reciclables para la industria del transporte, modificadores de la reología, aditivos alimentarios bajos en calorías, espesantes cosméticos, aglutinantes de comprimidos farmacéuticos, papel bioactivo, estabilizantes de recogida para espumas estabilizadas de partículas y emulsiones, formulaciones de pintura, películas para conmutación óptica, y detergentes. A pesar de las ventajas principales de la nanocelulosa tales como su no toxicidad y excelentes propiedades mecánicas, su uso en la actualidad ha sido en aplicaciones muy especializadas. Su sensibilidad a la humedad, su incompatibilidad con polímeros oleofílicos, y el alto consumo de energía necesario para producir, por ejemplo, NFC han evitado hasta la fecha que compita con otros productos de masa tales como papel ordinario o plástico. Véase "THE GLOBAL MARKET FOR NANOCELLULOSE TO 2017," FUTURE MARKETS INC. TECHNOLOGY REPORT n.º 60, SEGUNDA EDICIÓN (octubre de 2012).

La pulpa derivada de biomasa se puede convertir en nanocelulosa mediante procesamiento mecánico. Por ejemplo, el documento de Patente US 2012/0135505 describe un método para la preparación de celulosa microcristalina que comprende una etapa anterior de compactación de la celulosa antes de la degradación de las cadenas de glucosa. Aunque el proceso puede ser sencillo, las desventajas incluyen alto consumo de energía, daño a las fibras y partículas debido al tratamiento mecánico intenso, y amplia distribución en el diámetro y longitud de fibrilla.

La pulpa derivada de biomasa se puede convertir en nanocelulosa mediante procesamiento químico. Por ejemplo, la pulpa se puede tratar con el radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxi (TEMPO) para producir nanocelulosa. Tal técnica reduce el consumo de energía en comparación con el tratamiento mecánico y puede producir tamaños de partícula más uniformes, pero el proceso no se considera económicamente viable.

Se necesitan en la técnica procesos mejorados para la producción de nanocelulosa a partir de biomasa con costes de energía reducidos. Además, se necesitan en la técnica materiales de partida mejorados (es decir, pulpas derivadas de biomasa) para la producción de nanocelulosa. Sería particularmente deseable que los nuevos procesos posean flexibilidad de materia prima y flexibilidad de proceso para producir cualquiera o ambas de nanofibrillas y nanocristales, así como producir conjuntamente azúcares, lignina, y otros productos conjuntos. Para algunas aplicaciones, es deseable producir nanocelulosa con una alta cristalinidad, lo que conduce a unas buenas propiedades mecánicas de la nanocelulosa o los materiales compuestos que contienen la nanocelulosa. Para ciertas aplicaciones, sería beneficioso aumentar la hidrofobicidad de la nanocelulosa.

Sumario

- 5 En algunas variaciones, la presente invención proporciona un proceso para la producción de un material de nanocelulosa que comprende partículas de nanocelulosa que tienen al menos una dimensión de longitud de 0,01 nm a 1000 nm, comprendiendo el proceso:
- (a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;
 - (b) fraccionar la materia prima en presencia de un ácido, un disolvente para la lignina, y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina;
 - 10 (c) tratar mecánicamente los sólidos ricos en celulosa con una energía mecánica total de menos de aproximadamente 1000 kilovatios-hora por tonelada (1,102 kWh/kg) de dichos sólidos ricos en celulosa para formar fibrillas de celulosa y/o cristales de celulosa, generando de ese modo un material de nanocelulosa que tiene una cristalinidad de al menos un 60 %; y
 - (d) recuperar el material de nanocelulosa.
- 15 En algunas realizaciones, el ácido se selecciona entre el grupo que consiste en dióxido de azufre, ácido sulfuroso, trióxido de azufre, ácido sulfúrico, ácido lignosulfónico, y las combinaciones de los mismos. En realizaciones particulares, el ácido es dióxido de azufre.
- 20 En algunas realizaciones, durante la etapa (c), los sólidos ricos en celulosa se tratan con una energía mecánica total de menos de aproximadamente 500 kilovatios-hora por tonelada (0,551 kWh/kg) de los sólidos ricos en celulosa. En ciertas realizaciones, la energía mecánica total es de aproximadamente 100 kilovatios-hora (0,110 kWh/kg) a aproximadamente 400 kilovatios-hora por tonelada (0,441 kWh/kg) de sólidos ricos en celulosa.
- 25 La etapa (c) puede comprender además el tratamiento de los sólidos ricos en celulosa con una o más enzimas o con uno o más ácidos. Cuando se emplean ácidos, se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en dióxido de azufre, ácido sulfuroso, ácido lignosulfónico, ácido acético, ácido fórmico, y las combinaciones de los mismos. Además, la etapa (c) puede incluir el tratamiento de los sólidos ricos en celulosa con calor. En algunas realizaciones, la etapa (c) no emplea ninguna enzima ni ácido.
- 30 En algunas realizaciones, la cristalinidad del material de nanocelulosa es al menos un 70 %, un 75 %, un 80 %, o un 85 % (o mayor).
- 35 El proceso puede comprender además el blanqueamiento de los sólidos ricos en celulosa antes de la etapa (c) y/o como parte de la etapa (c). Además, o alternativamente, el proceso puede comprender además el blanqueamiento del material de nanocelulosa durante la etapa (c) y/o después de la etapa (c).
- 40 El material de nanocelulosa puede incluir, o consistir básicamente en, celulosa nanofibrilada. El material de nanocelulosa puede incluir, o consistir básicamente en, celulosa nanocristalina. En algunas realizaciones, el material de nanocelulosa puede incluir, o consistir básicamente en, celulosa nanofibrilada y celulosa nanocristalina.
- 45 En algunas realizaciones, el material de nanocelulosa se caracteriza por un grado medio de polimerización de aproximadamente 100 a aproximadamente 1500. Por ejemplo, el material de nanocelulosa se puede caracterizar por un grado medio de polimerización de aproximadamente 300 a aproximadamente 700, o de aproximadamente 150 a aproximadamente 250.
- 50 Opcionalmente, el proceso comprende además hidrolizar celulosa amorfa en glucosa en la etapa (b) y/o la etapa (c), recuperar la glucosa, y fermentar la glucosa a un producto de fermentación. Opcionalmente, el proceso comprende además recuperar, fermentar, o tratar adicionalmente los azúcares hemicelulósicos obtenidos a partir de la hemicelulosa. Opcionalmente, el proceso comprende además recuperar, quemar, o tratar adicionalmente la lignina.
- 55 Cuando se recuperan azúcares hemicelulósicos y se fermentan, se pueden fermentar para producir un monómero o precursor de los mismos. El monómero se puede polimerizar para producir un polímero, que a continuación se puede combinar con el material de nanocelulosa para formar un material compuesto de polímero-nanocelulosa.
- 60 En algunas realizaciones, el material de nanocelulosa es al menos parcialmente hidrófobo a través de la deposición de al menos cierta cantidad de la lignina sobre una superficie de los sólidos ricos en celulosa durante la etapa (b). En estas u otras realizaciones, el material de nanocelulosa es al menos parcialmente hidrófobo a través de la deposición de al menos cierta cantidad de la lignina sobre una superficie del material de nanocelulosa durante la etapa (c) o la etapa (d).
- 65 En algunas realizaciones, el proceso comprende además convertir químicamente el material de nanocelulosa en uno o más derivados de nanocelulosa. Por ejemplo, los derivados de nanocelulosa se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en ésteres de nanocelulosa, éteres de nanocelulosa, éter ésteres de nanocelulosa, compuestos de nanocelulosa alquilados, compuestos de nanocelulosa reticulados, compuestos de nanocelulosa funcionalizados con ácido, compuestos de nanocelulosa funcionalizados con base, y las combinaciones de los mismos.

Ciertas variaciones proporcionan un proceso para la producción de un material de nanocelulosa que comprende partículas de nanocelulosa que tienen al menos una dimensión de longitud de 0,1 nm a 1000 nm, comprendiendo el proceso:

- 5 (a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;
 (b) fraccionar la materia prima en presencia de dióxido de azufre, un disolvente para la lignina, y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene oligómeros de hemicelulosa y lignina, en el que la cristalinidad de los sólidos ricos en celulosa es al menos un 70 %, en el que la concentración de SO₂ es de aproximadamente un 10 % en peso a aproximadamente un 50 % en peso, la temperatura de fraccionamiento es de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 200 °C, y el tiempo de fraccionamiento es de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 4 horas;
 10 (c) tratar mecánicamente los sólidos ricos en celulosa con una energía mecánica total de menos de aproximadamente 1000 kilovatios-hora por tonelada (1,102 kWh/kg) de dichos sólidos ricos en celulosa para formar fibrillas de celulosa y/o cristales de celulosa, generando de ese modo un material de nanocelulosa que tiene una cristalinidad de al menos un 70 %; y
 15 (d) recuperar el material de nanocelulosa.

En algunas realizaciones, la concentración de SO₂ es de aproximadamente un 12 % en peso a aproximadamente un 30 % en peso. En algunas realizaciones, la temperatura de fraccionamiento es de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 170 °C. En algunas realizaciones, el tiempo de fraccionamiento es de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 2 horas. El proceso se puede controlar de un modo tal que durante la etapa (b) una parte de la lignina solubilizada se deposite intencionadamente de vuelta sobre una superficie de los sólidos ricos en celulosa, haciendo de ese modo que los sólidos ricos en celulosa sean al menos parcialmente hidrófobos.

25 En algunas realizaciones, la presente invención proporciona un proceso para la producción de un material de nanocelulosa hidrófobo que comprende partículas de nanocelulosa que tienen al menos una dimensión de longitud de 0,01 nm a 1000 nm, comprendiendo el proceso:

- 30 (a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;
 (b) fraccionar la materia prima en presencia de un ácido, un disolvente para la lignina, y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina, en el que una parte de la lignina se deposita sobre una superficie de los sólidos ricos en celulosa, haciendo de ese modo que los sólidos ricos en celulosa sean al menos parcialmente hidrófobos;
 35 (c) tratar mecánicamente los sólidos ricos en celulosa con una energía mecánica total de menos de aproximadamente 1000 kilovatios-hora por tonelada (1,102 kWh/kg) de dichos sólidos ricos en celulosa para formar fibrillas de celulosa y/o cristales de celulosa, generando de ese modo un material de nanocelulosa hidrófobo que tiene una cristalinidad de al menos un 60 %; y
 (d) recuperar el material de nanocelulosa hidrófobo.

40 En algunas realizaciones, el ácido se selecciona entre el grupo que consiste en dióxido de azufre, ácido sulfuroso, trióxido de azufre, ácido sulfúrico, ácido lignosulfónico, y las combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, durante la etapa (c), los sólidos ricos en celulosa se tratan con una energía mecánica total de menos de aproximadamente 500 kilovatios-hora por tonelada (0,551 kWh/kg) de los sólidos ricos en celulosa.

45 La cristalinidad del material de nanocelulosa es al menos un 70 % o al menos un 80 %, en diversas realizaciones.

El material de nanocelulosa puede incluir celulosa nanofibrilada, celulosa nanocristalina, o celulosa tanto nanofibrilada como nanocristalina. El material de celulosa se puede caracterizar por un grado medio de polimerización de aproximadamente 100 a aproximadamente 1500, tal como de aproximadamente 300 a aproximadamente 700, o de aproximadamente 150 a aproximadamente 250.

Opcionalmente, el proceso para la producción de un material de nanocelulosa hidrófobo puede incluir además modificar químicamente la lignina para aumentar la hidrofobicidad del material de nanocelulosa. La modificación química de la lignina se puede llevar a cabo durante la etapa (b), la etapa (c), la etapa (d), después de la etapa (d), o algunas combinaciones.

La presente invención también proporciona, en algunas variaciones, un proceso para la producción de un producto que contiene nanocelulosa que comprende partículas de nanocelulosa que tienen al menos una dimensión de longitud de 0,01 nm a 1000 nm, comprendiendo el proceso:

- 60 (a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;
 (b) fraccionar la materia prima en presencia de un ácido, un disolvente para la lignina, y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina;
 65 (c) tratar mecánicamente los sólidos ricos en celulosa con una energía mecánica total de menos de aproximadamente 1000 kilovatios-hora por tonelada (1,102 kWh/kg) de dichos sólidos ricos en celulosa para

formar fibrillas de celulosa y/o cristales de celulosa, generando de ese modo un material de nanocelulosa que tiene una cristalinidad de al menos un 60 %; y
(d) incorporar al menos una parte del material de nanocelulosa a un producto que contiene nanocelulosa.

5 El producto que contiene nanocelulosa incluye el material de nanocelulosa, o una forma tratada del mismo. En algunas realizaciones, el producto que contiene nanocelulosa consiste básicamente en el material de celulosa.

En algunas realizaciones, la etapa (d) comprende formar un objeto estructural que incluye el material de nanocelulosa, o un derivado del mismo.

10 En algunas realizaciones, la etapa (d) comprende formar una espuma o un aerogel que incluye el material de nanocelulosa, o un derivado del mismo.

15 En algunas realizaciones, la etapa (d) comprende combinar el material de nanocelulosa, o un derivado del mismo, con uno o más de otros materiales para formar un material compuesto. Por ejemplo, el otro material puede incluir un polímero seleccionado entre poliolefinas, poliésteres, poliuretanos, poliamidas, o las combinaciones de los mismos. Además, o alternativamente, el otro material puede incluir carbono en diversas formas.

20 El material de nanocelulosa incorporado al producto que contiene nanocelulosa puede ser al menos parcialmente hidrófobo a través de la deposición de al menos cierta cantidad de la lignina sobre una superficie de los sólidos ricos en celulosa durante la etapa (b). Además, el material de nanocelulosa puede ser al menos parcialmente hidrófobo a través de la deposición de al menos cierta cantidad de la lignina sobre una superficie del material de nanocelulosa durante la etapa (c) o la etapa (d).

25 En algunas realizaciones, la etapa (d) comprende formar una película que comprende el material de nanocelulosa, o un derivado del mismo. La película es ópticamente transparente y flexible, en ciertas realizaciones.

30 En ciertas realizaciones, la etapa (d) comprende formar un revestimiento o un precursor de revestimiento que comprende el material de nanocelulosa, o un derivado del mismo. En algunas realizaciones, el producto que contiene nanocelulosa es un revestimiento de papel.

35 En algunas realizaciones, el producto que contiene nanocelulosa se configura como un catalizador, un sustrato de catalizador, o un cocatalizador. En algunas realizaciones, el producto que contiene nanocelulosa se configura electroquímicamente para portar o almacenar una corriente o tensión eléctrica.

En algunas realizaciones, el producto que contiene nanocelulosa se incorpora a un filtro, una membrana, u otro dispositivo de separación.

40 En algunas realizaciones, el producto que contiene nanocelulosa se incorpora como un aditivo a un revestimiento, una pintura, o un adhesivo. En algunas realizaciones, el producto que contiene nanocelulosa se incorpora como un aditivo de cemento.

45 En algunas realizaciones, el producto que contiene nanocelulosa se incorpora como un agente espesante o un modificador reológico. Por ejemplo, el producto que contiene nanocelulosa puede ser un aditivo de un fluido de perforación, tal como (pero no limitado a) un fluido de recuperación de petróleo y/o un fluido de recuperación de gas.

50 Las composiciones de nanocelulosa que se desvelan en el presente documento pueden comprender celulosa nanofibrilada con una cristalinidad de celulosa de aproximadamente un 70 % o mayor. La composición de nanocelulosa puede incluir lignina y azufre.

Una composición de nanocelulosa puede comprender celulosa nanofibrilada y celulosa nanocristalina, en la que la composición de nanocelulosa se caracteriza por una cristalinidad de celulosa global de aproximadamente un 70 % o mayor. La composición de nanocelulosa puede incluir lignina y azufre.

55 Una composición de nanocelulosa puede comprender celulosa nanocristalina con una cristalinidad de celulosa de aproximadamente un 80 % o mayor, en la que la composición de nanocelulosa comprende lignina y azufre.

60 La cristalinidad de celulosa puede ser aproximadamente un 75 % o mayor, tal como aproximadamente un 80 % o mayor, o aproximadamente un 85 % mayor. Preferentemente, las composiciones de nanocelulosa que se desvelan en el presente documento no se obtienen a partir de tunicados.

65 La composición de nanocelulosa que se desvela en el presente documento se caracteriza por un grado medio de polimerización de celulosa de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000, tal como de aproximadamente 300 a aproximadamente 700 o de aproximadamente 150 a aproximadamente 250. La composición de nanocelulosa que se desvela en el presente documento se puede caracterizar por una distribución del grado de polimerización de

celulosa que tiene un pico individual. La composición de nanocelulosa que se desvela en el presente documento puede estar exenta de enzimas.

5 Una composición de nanocelulosa hidrófoba que se desvela en el presente documento puede tener una cristalinidad de celulosa de aproximadamente un 70 % o mayor, en la que la composición de celulosa contiene partículas de nanocelulosa que tienen una concentración superficial de lignina que es mayor que la concentración másica (partículas internas) de lignina. Puede haber un revestimiento o una película delgada de lignina sobre las partículas de nanocelulosa, pero el revestimiento o la película puede no ser uniforme.

10 La composición de nanocelulosa hidrófoba que se describe en el presente documento puede tener una cristalinidad de celulosa de aproximadamente un 75 % o mayor, aproximadamente un 80 % o mayor, o aproximadamente un 85 % o mayor. La composición de nanocelulosa hidrófoba que se desvela en el presente documento puede incluir además azufre.

15 La composición de nanocelulosa hidrófoba que se desvela en el presente documento se puede obtener o no obtener a partir de tunicados. La composición de nanocelulosa hidrófoba que se desvela en el presente documento puede estar exenta de enzimas.

20 La composición de nanocelulosa hidrófoba que se desvela en el presente documento se puede caracterizar por un grado medio de polimerización de celulosa de aproximadamente 100 a aproximadamente 1500, tal como de aproximadamente 300 a aproximadamente 700 o de aproximadamente 150 a aproximadamente 250. La composición de nanocelulosa que se desvela en el presente documento se puede caracterizar por una distribución del grado de polimerización de celulosa que tiene un pico individual.

25 Un producto que contiene nanocelulosa puede incluir cualquiera de las composiciones de nanocelulosa desveladas. Son posibles numerosos productos que contienen nanocelulosa. Por ejemplo, un producto que contiene nanocelulosa se puede seleccionar entre el grupo que consiste en un objeto estructural, una espuma, un aerogel, un material compuesto de polímero, un material compuesto de carbono, una película, un revestimiento, un precursor de revestimiento, un portador de corriente o tensión, un filtro, una membrana, un catalizador, un sustrato de catalizador, un aditivo de revestimiento, un aditivo de pintura, un aditivo de adhesivo, un aditivo de cemento, un revestimiento de papel, un agente espesante, un modificador reológico, un aditivo para un fluido de perforación, y las combinaciones o derivados de los mismos.

35 Un material de nanocelulosa que se desvela en el presente documento se puede producir mediante un proceso que comprende:

- (a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;
- (b) fraccionar la materia prima en presencia de un ácido, un disolvente para la lignina, y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina;
- 40 (c) tratar mecánicamente los sólidos ricos en celulosa para formar fibrillas de celulosa y/o cristales de celulosa, generando de ese modo un material de nanocelulosa que tiene una cristalinidad de al menos un 60 %; y
- (d) recuperar el material de nanocelulosa.

45 El material compuesto de polímero-nanocelulosa que se desvela en el presente documento se puede producir mediante un proceso que comprende:

- (a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;
- (b) fraccionar la materia prima en presencia de un ácido, un disolvente para la lignina, y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina;
- 50 (c) tratar mecánicamente los sólidos ricos en celulosa para formar fibrillas de celulosa y/o cristales de celulosa, generando de ese modo un material de nanocelulosa que tiene una cristalinidad de al menos un 60 %;
- (d) recuperar el material de nanocelulosa;
- (e) fermentar los azúcares hemicelulósicos obtenidos a partir de la hemicelulosa para producir un monómero o un precursor del mismo;
- 55 (f) polimerizar el monómero para producir un polímero; y
- (g) combinar el polímero y el material de nanocelulosa para formar el material compuesto de polímero-nanocelulosa.

60 Un material de nanocelulosa que se desvela en el presente documento también se puede producir mediante un proceso que comprende:

- (a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;
- (b) fraccionar la materia prima en presencia de dióxido de azufre, un disolvente para la lignina, y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene oligómeros de hemicelulosa y lignina, en el que la cristalinidad de los sólidos ricos en celulosa es al menos un 70 %, en el que la concentración de SO₂ es de aproximadamente un 10 % en peso a aproximadamente un 50 % en peso, la temperatura de fraccionamiento es
- 65

de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 200 °C, y el tiempo de fraccionamiento es de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 4 horas;

(c) tratar mecánicamente los sólidos ricos en celulosa para formar fibrillas de celulosa y/o cristales de celulosa, generando de ese modo un material de nanocelulosa que tiene una cristalinidad de al menos un 70 %; y

5 (d) recuperar el material de nanocelulosa.

Un material de nanocelulosa hidrófobo adicional que se desvela en el presente documento se puede producir mediante un proceso que comprende:

10 (a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;

(b) fraccionar la materia prima en presencia de un ácido, un disolvente para la lignina, y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina, en el que una parte de la lignina se deposita sobre una superficie de los sólidos ricos en celulosa, haciendo de ese modo que los sólidos ricos en celulosa sean al menos parcialmente hidrófobos;

15 (c) tratar mecánicamente los sólidos ricos en celulosa para formar fibrillas de celulosa y/o cristales de celulosa, generando de ese modo un material de nanocelulosa hidrófobo que tiene una cristalinidad de al menos un 60 %;

y

(d) recuperar el material de nanocelulosa hidrófobo.

20 Otro producto que contiene nanocelulosa que se desvela en el presente documento se puede producir mediante un proceso que comprende:

(a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;

25 (b) fraccionar la materia prima en presencia de un ácido, un disolvente para la lignina, y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina;

(c) tratar mecánicamente los sólidos ricos en celulosa para formar fibrillas de celulosa y/o cristales de celulosa, generando de ese modo un material de nanocelulosa que tiene una cristalinidad de al menos un 60 %; y

(d) incorporar al menos una parte del material de nanocelulosa a un producto que contiene nanocelulosa.

30 Un producto que incluye el material de nanocelulosa que se desvela en el presente documento se puede seleccionar entre el grupo que consiste en un objeto estructural, una espuma, un aerogel, un material compuesto de polímero, un material compuesto de carbono, una película, un revestimiento, un precursor de revestimiento, un portador de corriente o tensión, un filtro, una membrana, un catalizador, un sustrato de catalizador, un aditivo de revestimiento, un aditivo de pintura, un aditivo de adhesivo, un aditivo de cemento, un revestimiento de papel, un agente espesante, un modificador reológico, un aditivo para un fluido de perforación, y las combinaciones o derivados de los mismos.

Breve descripción de las figuras

40 La Figura 1 representa la producción de materiales de nanocelulosa a partir de biomasa.

La Figura 2 representa la producción de materiales de nanocelulosa a partir de biomasa.

La Figura 3 representa la producción de materiales de nanocelulosa a partir de biomasa.

La Figura 4 representa la producción de materiales de nanocelulosa a partir de biomasa.

45 La Figura 5 es un gráfico que muestra el grado de polimerización experimental de nanocelulosa frente al tiempo de fraccionamiento.

La Figura 6 es un gráfico que muestra el número Kappa experimental de nanocelulosa frente al tiempo de fraccionamiento.

La Figura 7 es una imagen de microscopio de barrido electrónico de nanofibrillas de celulosa.

La Figura 8 es una imagen de microscopio de barrido electrónico de nanocristales de celulosa.

50 La Figura 9 es una imagen de microscopio de transmisión electrónica de nanocristales de celulosa (triquitos).

Descripción detallada de algunas realizaciones

55 La presente descripción permitirá que el experto en la materia realice y use la invención, y describe varias realizaciones, adaptaciones, variaciones, alternativas, y usos de la invención. Estas y otras realizaciones, características, ventajas de la presente invención serán más evidentes para el experto en la materia cuando se tomen por referencia a la siguiente descripción detallada de la invención junto con las figuras acompañantes.

60 Como se usa en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas, las formas en singular "un", "uno", "una", "el", y "la" incluyen las referencias en plural a menos que el contexto lo indique claramente de otro modo. A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos que se usan en el presente documento tienen el mismo significado que entiende habitualmente el experto habitual en la materia a la que pertenece la invención. Todos los números e intervalos de composición basados en porcentajes son porcentajes en peso, a menos que se indique de otro modo. Todos los intervalos de números o condiciones se pretende que incluyan cualquier valor específico contenido dentro del intervalo, redondeado a cualquier punto decimal adecuado.

A menos que se indique de otro modo, todos los números que expresan parámetros, condiciones de reacción, concentraciones de componentes, etc. que se usan en la memoria descriptiva y las reivindicaciones se ha de entender que están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por lo tanto, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos que se exponen en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones anexas son aproximaciones que pueden variar dependiendo al menos de una técnica analítica específica.

El término "comprender", que es sinónimo de "incluir", "contener", o "caracterizado por" es inclusive o de extremos abiertos y no excluye elementos o etapas de método adicionales no enumerados. "Comprender" es un término de la técnica que se usa en el lenguaje de reivindicaciones que significa que los elementos de reivindicación nombrados son esenciales, pero se pueden añadir otros elementos de reivindicación y formar aún una construcción dentro del ámbito de la reivindicación.

Como se usa en el presente documento, la expresión "que consiste en" excluye cualquier elemento, etapa o ingrediente no especificado en la reivindicación. Cuando aparece la expresión "que consiste en" (o las variaciones de la misma) en una cláusula del cuerpo de una reivindicación, en lugar de inmediatamente después del preámbulo, limita solo el elemento que se expone en esa cláusula; otros elementos no se excluyen de la reivindicación en su conjunto. Como se usa en el presente documento, la expresión "que consiste básicamente en" limita el ámbito de una reivindicación a los elementos o etapas de método especificados, más aquellos que no afectan materialmente a la base y las nuevas características o características de la materia objeto reivindicada.

Con respecto al término "comprender" y las expresiones "que consiste en" y "que consiste básicamente en", cuando se usa uno de estos tres términos o expresiones en el presente documento, la materia objeto presentemente desvelada y reivindicada puede incluir el uso de cualquiera de los otros dos términos. De ese modo, en algunas realizaciones no enumeradas explícitamente de otro modo, cualquier caso de "comprender" se puede reemplazar por "que consiste en" o, alternativamente, por "que consiste básicamente en".

En términos generales, es beneficioso procesar la biomasa de una forma que separe de forma eficaz las fracciones principales (celulosa, hemicelulosa, y lignina) entre sí. La celulosa se puede someter a un procesamiento adicional para producir nanocelulosa. El fraccionamiento de compuestos lignocelulósicos conduce a la liberación de fibras celulósicas y abre la estructura de la pared celular mediante la disolución de la lignina y la hemicelulosa entre las microfibrillas de celulosa. Las fibras se vuelven más accesibles para la conversión en nanofibrillas o nanocristales. Los azúcares de hemicelulosa se pueden fermentar en una diversidad de productos, tales como etanol, o convertir en otros compuestos químicos. La lignina de biomasa tiene valor como combustible sólido y también como materia prima de energía para producir combustibles líquidos, gas de síntesis, o hidrógeno; y como compuesto intermedio para preparar una diversidad de compuestos poliméricos. Además, se pueden extraer componentes minoritarios tales como proteínas o azúcares raros y purificar para aplicaciones especiales.

La presente divulgación describe procesos y un aparato para fraccionar de forma eficaz cualquier biomasa basada en material lignocelulósico en sus componentes mayoritarios primarios (celulosa, lignina y, si estuviera presente, hemicelulosa) de un modo tal que se pueda usar cada uno en procesos potencialmente distintos. Una ventaja del proceso es que produce sólidos ricos en celulosa mientras que produce simultáneamente una fase líquida que contiene un alto rendimiento tanto de azúcares de hemicelulosa como de lignina, y bajas cantidades de productos de degradación de lignina y hemicelulosa. La técnica de fraccionamiento flexible permite múltiples usos para los productos. La celulosa es un precursor aventajado para producir nanocelulosa, como se describirá en el presente documento.

La presente invención, en algunas variaciones, se basa en el descubrimiento de que se pueden producir materiales de nanocelulosa y relacionados en ciertas condiciones que incluyen condiciones y etapas de proceso asociadas al proceso AVAP®. Sorprendentemente, se ha descubierto que se puede producir una cristalinidad muy elevada y se puede mantener durante la formación de las nanofibras o nanocristales, sin la necesidad de una etapa de tratamiento enzimático o de ácido separada para hidrolizar la celulosa amorfa. La alta cristalinidad se puede traducir en fibras mecánicamente fuertes o buenas propiedades físicas de refuerzo, que son ventajosas para materiales compuestos, polímeros reforzados, y fibras y textiles tejidas de alta resistencia, por ejemplo.

Una barrera tecnoeconómica significativa para la producción de nanofibrillas de celulosa (CNF) es el alto consumo de energía y el alto coste. Usando dióxido de azufre (SO₂) y etanol (u otro disolvente), el pretratamiento que se desvela en el presente documento retira de forma eficaz no solo las hemicelulosas y la lignina de la biomasa sino también las regiones amorfas de la celulosa, dando un producto único de celulosa altamente cristalina que requiere una energía mecánica mínima para conversión en CNF. El bajo requisito de energía mecánica resulta de la red de celulosa fibrilada que se forma durante el pretratamiento químico después de la retirada de la región amorfa de la celulosa.

Como se pretende en el presente documento, "nanocelulosa" se define ampliamente para que incluya un intervalo de materiales celulósicos, que incluyen, pero no se limitan a, celulosa microfibrilada, celulosa nanofibrilada, celulosa microcristalina, celulosa nanocristalina, y pulpa de disolución formada por partículas o fibrilada. La nanocelulosa que

se proporciona en el presente documento incluye partículas que tienen al menos una dimensión de longitud (por ejemplo, diámetro) a escala nanométrica, de 0,1 nm a 1000 nm.

"Celulosa nanofibrilada" o, de forma equivalente, "nanofibrillas de celulosa" significa fibras o regiones de celulosa que contienen partículas o fibras de tamaño nanométrico, o partículas o fibras tanto de tamaño micrométrico como de tamaño nanométrico. "Celulosa nanocristalina" o, de forma equivalente, "nanocristales de celulosa" significa partículas, regiones, o cristales de celulosa que contienen dominios de tamaño nanométrico, o dominios tanto de tamaño micrométrico como de tamaño nanométrico. "De tamaño micrométrico" incluye de 1 µm a 100 µm y "de tamaño nanométrico" incluye de 0,01 nm a 1000 nm (1 µm). También pueden estar presentes dominios mayores (incluyendo fibras largas) en estos materiales.

A continuación se describirán ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la invención. No se pretende que estas realizaciones limiten el ámbito de la invención que se reivindica. El orden de las etapas puede variar, algunas etapas se pueden omitir, y/o se pueden añadir otras etapas. La referencia en el presente documento a la primera etapa, segunda etapa etc., es únicamente con fines de ilustración de algunas realizaciones.

En algunas variaciones, la presente invención proporciona un proceso para la producción de un material de nanocelulosa que comprende partículas de nanocelulosa que tienen al menos una dimensión de longitud de 0,1 nm a 1000 nm, comprendiendo el proceso:

- (a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;
- (b) fraccionar la materia prima en presencia de un ácido, un disolvente para la lignina, y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina;
- (c) tratar mecánicamente los sólidos ricos en celulosa con una energía mecánica total de menos de aproximadamente 1000 kilovatios-hora por tonelada (1,102 kWh/kg) de dichos sólidos ricos en celulosa para formar fibrillas de celulosa y/o cristales de celulosa, generando de ese modo un material de nanocelulosa que tiene una cristalinidad (es decir, cristalinidad de celulosa) de al menos un 60 %; y
- (d) recuperar el material de nanocelulosa.

En algunas realizaciones, el ácido se selecciona entre el grupo que consiste en dióxido de azufre, ácido sulfuroso, trióxido de azufre, ácido sulfúrico, ácido lignosulfónico, y las combinaciones de los mismos. En realizaciones particulares, el ácido es dióxido de azufre.

La materia prima de biomasa se puede seleccionar entre maderas duras, maderas blandas, residuos forestales, eucalipto, residuos industriales, residuos de papel y pasta, residuos de consumo, o las combinaciones de los mismos. Algunas realizaciones utilizan residuos agrícolas, que incluyen biomasa lignocelulósica asociada a cosechas de alimentos, hierbas anuales, cosechas energéticas, u otras materias primas renovables anualmente. Algunos residuos agrícolas a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, rastrojo de maíz, fibra de maíz, paja de trigo, bagazo de caña de azúcar, paja de caña de azúcar, paja de arroz, paja de avena, paja de centeno, *miscanthus*, paja/residuo de caña energética, y las combinaciones de los mismos. El proceso que se desvela en el presente documento se beneficia de la flexibilidad de materia prima; es eficaz para una amplia diversidad de materias primas que contienen celulosa.

Como se usa en el presente documento, "biomasa lignocelulósica" significa cualquier material que contiene celulosa y lignina. La biomasa lignocelulósica también puede contener hemicelulosa. Se pueden usar mezclas de uno o más tipos de biomasa. En algunas realizaciones, la materia prima de biomasa comprende un componente lignocelulósico (tal como uno descrito anteriormente) además de un componente que contiene sacarosa (por ejemplo, caña de azúcar o caña energética) y/o un componente de almidón (por ejemplo, maíz, trigo, arroz, etc.). Pueden estar asociados diversos niveles de humedad a la biomasa de partida. La materia prima de biomasa no necesita estar, pero puede estar, relativamente seca. En general, la biomasa está en forma de un material formado por partículas o astillas, pero el tamaño de partícula no es crítico en la presente invención.

Durante la etapa (c), los sólidos ricos en celulosa se tratan con una energía mecánica total de menos de aproximadamente 1000 kilovatios-hora por tonelada (1,102 kWh/kg) de sólidos ricos en celulosa, tal como menos de aproximadamente 950, 900, 850, 800, 750, 700, 650, 600, 550, 500, 450, 400, 350, 300, o 250 kilovatios-hora por tonelada (menos de aproximadamente 1,05, 0,992, 0,937, 0,881, 0,827, 0,772, 0,717, 0,661, 0,606, 0,551, 0,496, 0,441, 0,386, 0,331, o 0,276 kWh/kg) de los sólidos ricos en celulosa. En ciertas realizaciones, la energía mecánica total es de aproximadamente 100 kilovatios-hora por tonelada (0,110 kWh/kg) a aproximadamente 400 kilovatios-hora por tonelada (0,441 kWh/kg) de los sólidos ricos en celulosa. El consumo de energía se puede medir en cualquier otra unidad adecuada. Una corriente de medición adimensional extraída de un motor que impulsa el dispositivo de tratamiento mecánico es una forma de obtener una estimación de la energía mecánica total.

El tratamiento mecánico de la etapa (c) puede emplear uno o más técnicas conocidas tales como, pero no limitadas en modo alguno a, molienda, trituración, batido, ultrasonidos, o cualquier otro medio para formar o liberar nanofibrillas y/o nanocristales de la celulosa. Básicamente, se puede utilizar cualquier tipo de molino o dispositivo que separe fibras físicamente. Tales molinos se conocen bien en la industria e incluyen, sin limitación, batidoras de

Valley, refinadores de disco individual, refinadores de disco doble, refinadores cónicos, incluyendo tanto ángulo amplio como ángulo estrecho, refinadores cilíndricos, homogeneizadores, microfluidizadores, y otro aparato de molienda o trituración similar. Véase, por ejemplo, Smook, *Handbook for Pulp & Paper Technologists*, Tappi Press, 1992; y Hubbe *et al.*, "Cellulose Nanocomposites: A Review," *BioResources* 3(3), 929-980 (2008).

El grado de tratamiento mecánico se puede monitorizar durante el proceso mediante cualquiera de diversos medios. Ciertos instrumentos ópticos pueden proporcionar datos continuos relativos a las distribuciones de longitud de fibra y el % de finas, cualquiera de los cuales se puede usar para definir puntos finales para la etapa de tratamiento mecánico. El tiempo, la temperatura, y la presión pueden variar durante el tratamiento mecánico. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se pueden utilizar ultrasonidos durante un tiempo de aproximadamente 5 minutos a 2 horas, a temperatura y presión ambientes.

En algunas realizaciones, una parte de los sólidos ricos en celulosa se convierte en nanofibrillas mientras que el resto de los sólidos ricos en celulosa no se convierte en fibrillas. En diversas realizaciones, aproximadamente un 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 %, 95 %, 99 %, o básicamente la totalidad de los sólidos ricos en celulosa se convierte en nanofibrillas.

En algunas realizaciones, una parte de las nanofibrillas se convierte en nanocristales mientras que el resto de las nanofibrillas no se convierte en nanocristales. En diversas realizaciones, aproximadamente un 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 %, 95 %, 99 %, o básicamente la totalidad de las nanofibrillas se convierte en nanocristales. Durante el secado, es posible que una pequeña cantidad de nanocristales vuelvan conjuntamente y formen nanofibrillas.

Después del tratamiento mecánico, el material de nanocelulosa se puede clasificar por tamaño de partícula. Una parte del material se puede someter a un proceso separado, tal como hidrólisis enzimática para producir glucosa. Tal material puede tener una buena cristalinidad, por ejemplo, pero puede no tener un tamaño de partícula o un grado de polimerización deseable.

La etapa (c) puede comprender además el tratamiento de los sólidos ricos en celulosa con una o más enzimas o con uno o más ácidos. Cuando se emplean ácidos, se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en dióxido de azufre, ácido sulfuroso, ácido lignosulfónico, ácido acético, ácido fórmico, y las combinaciones de los mismos. Se pueden emplear ácidos asociados a hemicelulosa, tales como ácido acético y ácidos urónicos, solos o junto con otros ácidos. Además, la etapa (c) puede incluir el tratamiento de los sólidos ricos en celulosa con calor. En algunas realizaciones, la etapa (c) no emplea ninguna enzima ni ácido.

En la etapa (c), cuando se emplea un ácido, el ácido puede ser un ácido fuerte tal como ácido sulfúrico, ácido nítrico, o ácido fosfórico, por ejemplo. Se pueden emplear ácidos más débiles con una temperatura y/o un tiempo más exigentes. Se pueden emplear enzimas que hidrolizan celulosa (es decir, celulasas) y posiblemente hemicelulosa (es decir, con actividad de hemicelulasa) en la etapa (c), en lugar de los ácidos, o potencialmente en una configuración secuencial antes o después de la hidrólisis ácida.

En algunas realizaciones, el proceso comprende tratar enzimáticamente los sólidos ricos en celulosa para hidrolizar celulosa amorfa. En otras realizaciones, o secuencialmente antes o después del tratamiento enzimático, el proceso puede comprender tratar con ácido los sólidos ricos en celulosa para hidrolizar la celulosa amorfa.

En algunas realizaciones, el proceso comprende además tratar enzimáticamente la celulosa nanocristalina. En otras realizaciones, o secuencialmente antes o después del tratamiento enzimático, el proceso comprende además el tratamiento con ácido de la celulosa nanocristalina.

Si se desea, se puede emplear un tratamiento enzimático antes de, o posiblemente simultáneamente con, el tratamiento mecánico. Sin embargo, en realizaciones preferentes, no es necesario ningún tratamiento enzimático para hidrolizar la celulosa amorfa o debilitar la estructura de las paredes de fibra antes del aislamiento de nanofibras.

Después del tratamiento mecánico, se puede recuperar la nanocelulosa. La separación de las nanofibrillas y/o nanocristales de celulosa se puede conseguir usando un aparato capaz de disgregar la ultraestructura de la pared celular mientras se conserva la integridad de las nanofibrillas. Por ejemplo, se puede emplear un homogeneizador. En algunas realizaciones, se recuperan fibrillas de agregado de celulosa, que tienen fibrillas componentes en el intervalo de 1-100 nm de anchura, en el que las fibrillas no se han separado completamente entre sí.

El proceso puede comprender además el blanqueamiento de los sólidos ricos en celulosa antes de la etapa (c) y/o como parte de la etapa (c). Además, o alternativamente, el proceso puede comprender adicionalmente el blanqueamiento del material de nanocelulosa durante la etapa (c) y/o después de la etapa (c). Se puede emplear cualquier tecnología o secuencia de blanqueamiento conocida, incluyendo blanqueamiento enzimático.

El material de nanocelulosa puede incluir, o consistir básicamente en, celulosa nanofibrilada. El material de nanocelulosa puede incluir, o consistir básicamente en, celulosa nanocristalina. En algunas realizaciones, el material de nanocelulosa puede incluir, o consistir básicamente en, celulosa nanofibrilada y celulosa nanocristalina.

5 En algunas realizaciones, la cristalinidad de los sólidos ricos en celulosa (es decir, el material precursor de nanocelulosa, es al menos un 60 %, 61 %, 62 %, 63 %, 64 %, 65 %, 66 %, 67 %, 68 %, 69 %, 70 %, 71 %, 72 %, 73 %, 74 %, 75 %, 76 %, 77 %, 78 %, 79 %, 80 %, 81 %, 82 %, 83 %, 84 %, 85 %, 86 % o mayor. En estas u otras realizaciones, la cristalinidad del material de nanocelulosa es al menos un 60 %, 61 %, 62 %, 63 %, 64 %, 65 %, 66 %, 67 %, 68 %, 69 %, 70 %, 71 %, 72 %, 73 %, 74 %, 75 %, 76 %, 77 %, 78 %, 79 %, 80 %, 81 %, 82 %, 83 %, 84 %, 85 %, 86 % o mayor. La cristalinidad se puede medir usando cualquier técnica conocida. Por ejemplo, se puede utilizar difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear de ¹³C en estado sólido.

15 Es destacable que el material precursor de nanocelulosa tiene una alta cristalinidad - lo que contribuye generalmente a la resistencia mecánica - y sin embargo es necesario un consumo muy bajo de energía mecánica para descomponer el material precursor de nanocelulosa en nanofibrillas y nanocristales. Se cree que, dado que la entrada de energía mecánica es baja, se mantiene básicamente la alta cristalinidad en el producto final.

20 En algunas realizaciones, el material de nanocelulosa se caracteriza por un grado medio de polimerización de aproximadamente 100 a aproximadamente 1500, tal como aproximadamente 125, 150, 175, 200, 225, 250, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, o 1400. Por ejemplo, el material de nanocelulosa se puede caracterizar por un grado medio de polimerización de aproximadamente 300 a aproximadamente 700, o de aproximadamente 150 a aproximadamente 250. El material de nanocelulosa, cuando está en forma de nanocristales, puede tener un grado de polimerización de menos de 100, tal como aproximadamente 75, 50, 25, o 10. Algunas partes del material pueden tener un grado de polimerización que es mayor de 1500, tal como aproximadamente 2000, 3000, 4000, o 5000.

25 En algunas realizaciones, el material de nanocelulosa se caracteriza por una distribución del grado de polimerización que tiene un pico individual. En otras realizaciones, el material de nanocelulosa se caracteriza por una distribución del grado de polimerización que tiene dos picos, tal como uno centrado en el intervalo de 150-250 y otro pico centrado en el intervalo de 300-700.

30 En algunas realizaciones, el material de nanocelulosa se caracteriza por una relación media de aspecto de longitud con respecto a anchura de las partículas de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000, tal como aproximadamente 15, 20, 25, 35, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 400, o 500. Las nanofibrillas están asociadas generalmente a relaciones de aspecto mayores que los nanocristales. Los nanocristales, por ejemplo, pueden tener un intervalo de longitud de aproximadamente 100 nm a 500 nm y un diámetro de aproximadamente 4 nm, lo que se traduce en una relación de aspecto de 25 a 125. Las nanofibrillas pueden tener una longitud de aproximadamente 2000 nm y un intervalo de diámetro de 5 a 50 nm, lo que se traduce en una relación de aspecto de 40 a 400. En algunas realizaciones, la relación de aspecto es menos de 50, menos de 45, menos de 40, menos de 35, menos de 30, menos de 25, menos de 20, menos de 15, o menos de 10.

35 Opcionalmente, el proceso comprende además hidrolizar celulosa amorfa en glucosa en la etapa (b) y/o la etapa (c), recuperar la glucosa, y fermentar la glucosa en un producto de fermentación. Opcionalmente, el proceso comprende además recuperar, fermentar, o tratar adicionalmente los azúcares hemicelulósicos obtenidos a partir de la hemicelulosa. Opcionalmente, el proceso comprende además recuperar, quemar, o tratar adicionalmente la lignina.

40 La glucosa que se genera de la hidrólisis de la celulosa amorfa se puede integrar al proceso general para producir etanol, u otro producto conjunto de fermentación. De ese modo, en algunas realizaciones, el proceso comprende además hidrolizar celulosa amorfa en glucosa en la etapa (b) y/o la etapa (c), y recuperar la glucosa. La glucosa se puede purificar o comercializar. O la glucosa se puede fermentar en un producto de fermentación tal como, pero no limitado a, etanol. Si se desea, la glucosa o un producto de fermentación se puede reciclar al extremo delantero, tal como al procesamiento de azúcares hemicelulósicos.

45 Cuando se recuperan azúcares hemicelulósicos y se fermentan, se pueden fermentar para producir un monómero o un precursor del mismo. El monómero se puede polimerizar para producir un polímero, que a continuación se puede combinar con el material de nanocelulosa para formar un material compuesto de polímero-nanocelulosa.

50 En algunas realizaciones, el material de nanocelulosa es al menos parcialmente hidrófobo a través de la deposición de al menos cierta cantidad de lignina sobre una superficie de los sólidos ricos en celulosa durante la etapa (b). En estas u otras realizaciones, el material de nanocelulosa es al menos parcialmente hidrófobo a través de la deposición de al menos cierta parte de la lignina sobre una superficie del material de nanocelulosa durante la etapa (c) o la etapa (d).

55 En algunas realizaciones, el proceso comprende además convertir químicamente el material de nanocelulosa en uno o más derivados de nanocelulosa. Por ejemplo, los derivados de nanocelulosa se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en ésteres de nanocelulosa, éteres de nanocelulosa, éter ésteres de nanocelulosa, compuestos de

nanocelulosa alquilados, compuestos de nanocelulosa reticulados, compuestos de nanocelulosa funcionalizados con ácido, compuestos de nanocelulosa funcionalizados con base, y las combinaciones de los mismos.

5 Se pueden emplear diversos tipos de funcionalización o derivatización de nanocelulosa, tales como funcionalización usando polímeros, modificación superficial química, funcionalización usando nanopartículas (es decir, otras nanopartículas además de la nanocelulosa), modificación con compuestos inorgánicos o tensioactivos, o modificación bioquímica.

10 Ciertas variaciones proporcionan un proceso para la producción de material de nanocelulosa que comprende partículas de nanocelulosa que tienen al menos una dimensión de longitud de 0,1 nm a 1000 nm, comprendiendo el proceso:

- (a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;
- 15 (b) fraccionar la materia prima en presencia de dióxido de azufre, un disolvente para la lignina, y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene oligómeros de hemicelulosa y lignina, en el que la cristalinidad de los sólidos ricos en celulosa es al menos un 70 %, en el que la concentración de SO₂ es de aproximadamente un 10 % en peso a aproximadamente un 50 % en peso, la temperatura de fraccionamiento es de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 200 °C, y el tiempo de fraccionamiento es de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 4 horas;
- 20 (c) trata mecánicamente los sólidos ricos en celulosa con una energía mecánica total de menos de aproximadamente 1000 kilovatios-hora por tonelada (1,102 kWh/kg) para formar fibrillas de celulosa y/o cristales de celulosa, generando de ese modo un material de nanocelulosa que tiene una cristalinidad de al menos un 70 %; y
- 25 (d) recuperar el material de nanocelulosa.

En algunas realizaciones, la concentración de SO₂ es de aproximadamente un 12 % en peso a aproximadamente un 30 % en peso. En algunas realizaciones, la temperatura de fraccionamiento es de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 170 °C. En algunas realizaciones, el tiempo de fraccionamiento es de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 2 horas. El proceso se puede controlar de un modo tal que durante la etapa (b) una parte de la lignina solubilizada se deposite intencionadamente de vuelta sobre una superficie de los sólidos ricos en celulosa, haciendo de ese modo que los sólidos ricos en celulosa sean al menos parcialmente hidrófobos.

35 Un factor significativo que limita la aplicación de nanocelulosa ligera de mejor resistencia en materiales compuestos es la hidrofobicidad inherente a la celulosa. La modificación superficial de la superficie de la nanocelulosa para impartir hidrofobicidad para permitir una dispersión uniforme de una matriz de polímero hidrófobo es un área de estudio activa. Se ha descubierto que cuando se prepara nanocelulosa usando los procesos que se describen en el presente documento, la lignina se puede condensar en la pulpa en ciertas condiciones, dando un aumento en el número Kappa y en la producción de un material de color pardo o negro. La lignina aumenta la hidrofobicidad del material precursor de nanocelulosa, y esa hidrofobicidad se retiene durante el tratamiento mecánico siempre que no exista retirada de la lignina a través de blanqueamiento u otras etapas (se puede llevar a cabo cierto blanqueamiento, para ajustar el contenido de lignina o para atacar cierto tipo de lignina, por ejemplo).

45 En algunas realizaciones, la presente invención proporciona un proceso para la producción de un material de nanocelulosa hidrófobo que comprende partículas de nanocelulosa que tienen al menos una dimensión de longitud de 0,1 nm a 1000 nm, comprendiendo el proceso:

- (a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;
- 50 (b) fraccionar la materia prima en presencia de un ácido, un disolvente para la lignina, y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina, en el que una parte de la lignina se deposita sobre una superficie de los sólidos ricos en celulosa, haciendo de ese modo que los sólidos ricos en celulosa sean al menos parcialmente hidrófobos;
- (c) tratar mecánicamente los sólidos ricos en celulosa con una energía mecánica total de menos de aproximadamente 1000 kilovatios-hora por tonelada (1,102 kWh/kg) para formar fibrillas de celulosa y/o cristales de celulosa, generando de ese modo un material de nanocelulosa hidrófobo que tiene una cristalinidad de al menos un 60 %; y
- 55 (d) recuperar el material de nanocelulosa hidrófobo.

60 En algunas realizaciones, el ácido se selecciona entre el grupo que consiste en dióxido de azufre, ácido sulfuroso, trióxido de azufre, ácido sulfúrico, ácido lignosulfónico, y las combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, durante la etapa (c), los sólidos ricos en celulosa se tratan con una energía mecánica total de menos de aproximadamente 1000 kilovatios-hora por tonelada (1,102 kWh/kg) de los sólidos ricos en celulosa, tal como menos de aproximadamente 500 kilovatios-hora por tonelada (0,551 kWh/kg) de los sólidos ricos en celulosa.

65 La cristalinidad del material de nanocelulosa es al menos un 70 % o al menos un 80 %, en diversas realizaciones.

El material de nanocelulosa puede incluir celulosa nanofibrilada, celulosa nanocristalina, o celulosa tanto nanofibrilada como nanocristalina. El material de nanocelulosa se puede caracterizar por un grado medio de polimerización de aproximadamente 100 a aproximadamente 1500, tal como de aproximadamente 300 a aproximadamente 700, o de aproximadamente 150 a aproximadamente 250, por ejemplo (sin limitación).

La etapa (b) puede incluir condiciones de proceso, tales como tiempo prolongado y/o temperatura (por ejemplo, véase la Figura 6), o concentración reducida de disolvente para la lignina, que tienden a estimular la deposición de la lignina sobre las fibras. Además, o alternativamente, la etapa (b) puede incluir una o más etapas de lavado que se adaptan para depositar al menos cierta cantidad de la lignina que se ha solubilizado durante el fraccionamiento inicial. Un enfoque es lavar con agua en lugar de una solución de agua y disolvente. Debido a que la lignina generalmente no es soluble en agua, comenzará a precipitar. Opcionalmente, se pueden variar otras condiciones, tales como pH y temperatura, durante el fraccionamiento, lavado, u otras etapas, para optimizar la cantidad de lignina depositada en las superficies. Se ha de observar que con el fin de que la concentración superficial de lignina sea mayor que la concentración másica, la lignina necesita retenerse en primer lugar en solución y a continuación redepositarse; la lignina interna (dentro de las partículas de nanocelulosa) no mejora la hidrofobicidad en modo alguno.

Opcionalmente, el proceso para la producción de un material de nanocelulosa hidrófobo puede incluir además la modificación química de la lignina para aumentar la hidrofobicidad del material de nanocelulosa. La modificación química de la lignina se puede llevar a cabo durante la etapa (b), la etapa (c), la etapa (d), después de la etapa (d), o alguna combinación.

Se han conseguido altas tasas de carga de lignina en materiales termoplásticos. Se obtienen niveles de carga incluso mayores con modificaciones bien conocidas de la lignina. La preparación de materiales poliméricos útiles que contienen una cantidad considerable de lignina ha sido objeto de investigaciones durante más de treinta años. Por lo general, la lignina se puede mezclar con poliolefinas o poliésteres por extrusión hasta un 25-40 % en peso mientras se satisfacen las características mecánicas. Con el fin de aumentar la compatibilidad entre la lignina y otros polímeros hidrófobos, se han usado diferentes enfoques. Por ejemplo, se puede conseguir la modificación química de la lignina a través de esterificación con ácidos grasos de cadena larga.

Se puede llevar a cabo cualquier modificación química conocida en la lignina para aumentar adicionalmente la naturaleza hidrófoba del material de nanocelulosa revestido con lignina provisto por las realizaciones de la presente invención.

La presente invención también proporciona, en algunas variaciones, un proceso para la producción de un producto que contiene nanocelulosa que comprende partículas de nanocelulosa que tienen al menos una dimensión de longitud de 0,1 nm a 1000 nm, comprendiendo el proceso:

- (a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;
- (b) fraccionar la materia prima en presencia de un ácido, un disolvente para la lignina, y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina;
- (c) tratar mecánicamente los sólidos ricos en celulosa con una energía mecánica total de menos de aproximadamente 1000 kilovatios-hora por tonelada (1,102 kWh/kg) para formar fibrillas de celulosa y/o cristales de celulosa, generando de ese modo un material de nanocelulosa que tiene una cristalinidad de al menos un 60 %; y
- (d) incorporar al menos una parte del material de nanocelulosa a un producto que contiene nanocelulosa.

El producto que contiene nanocelulosa incluye el material de nanocelulosa, o una forma tratada del mismo. En algunas realizaciones, el producto que contiene nanocelulosa consiste básicamente en el material de nanocelulosa.

En algunas realizaciones, la etapa (d) comprende la formación de un objeto estructural que incluye el material de nanocelulosa, o un derivado del mismo.

En algunas realizaciones, la etapa (d) comprende la formación de una espuma o un aerogel que incluye el material de nanocelulosa, o un derivado del mismo.

En algunas realizaciones, la etapa (d) comprende la combinación de un material de nanocelulosa, o un derivado del mismo, con uno o más de otros materiales para formar un material compuesto. Por ejemplo, el otro material puede incluir un polímero seleccionado entre poliolefinas, poliésteres, poliuretanos, poliamidas, o las combinaciones de los mismos. Además, o alternativamente, el otro material puede incluir carbono en diversas formas.

El material de nanocelulosa que se incorpora al producto que contiene nanocelulosa puede ser al menos parcialmente hidrófobo a través de la deposición de al menos cierta cantidad de la lignina sobre una superficie de los sólidos ricos en celulosa durante la etapa (b). Además, el material de nanocelulosa puede ser al menos parcialmente hidrófobo a través de la deposición de al menos cierta cantidad de lignina sobre una superficie del material de nanocelulosa durante la etapa (c) o la etapa (d).

En algunas realizaciones, la etapa (d) comprende la formación de una película que comprende el material de nanocelulosa, o un derivado del mismo. La película es ópticamente transparente y flexible, en ciertas realizaciones.

5 En algunas realizaciones, la etapa (d) comprende la formación de un revestimiento o un precursor de revestimiento que comprende el material de nanocelulosa, o un derivado del mismo. En algunas realizaciones, el producto que contiene nanocelulosa es un revestimiento de papel.

10 En algunas realizaciones, el producto que contiene nanocelulosa se configura como un catalizador, un sustrato de catalizador, o un cocatalizador. En algunas realizaciones, el producto que contiene nanocelulosa se configura electroquímicamente para portar o almacenar una corriente o tensión eléctrica.

En algunas realizaciones, el producto que contiene nanocelulosa se incorpora a un filtro, una membrana, u otro dispositivo de separación.

15 En algunas realizaciones, el producto que contiene nanocelulosa se incorpora como un aditivo a un revestimiento, una pintura, o un adhesivo. En algunas realizaciones, el producto que contiene nanocelulosa se incorpora como un aditivo de cemento.

20 En algunas realizaciones, el producto que contiene nanocelulosa se incorpora como un agente espesante o un modificado reológico. Por ejemplo, el producto que contiene nanocelulosa puede ser un aditivo en un fluido de perforación, tal como (pero no limitado a) un fluido de recuperación de petróleo y/o un fluido de recuperación de gas.

25 En el presente documento se desvelan composiciones de nanocelulosa, tales como una composición de nanocelulosa que comprende celulosa nanofibrilada con una cristalinidad de celulosa de aproximadamente un 70 % o mayor. La composición de nanocelulosa puede incluir lignina y azufre.

30 El material de nanocelulosa puede contener además cierta cantidad de lignina sulfonada que se obtiene a partir de reactivos de sulfonación con SO₂ (cuando se usa como el ácido en el fraccionamiento) durante la digestión de biomasa. La cantidad de lignina sulfonada puede ser aproximadamente un 0,1 % en peso (o menos), un 0,2 % en peso, un 0,5 % en peso, un 0,8 % en peso, un 1 % en peso, o más. Además, sin quedar limitados a ninguna teoría, se especula que una pequeña cantidad de azufre puede reaccionar químicamente con la propia celulosa, en algunas realizaciones.

35 Una composición de nanocelulosa que se desvela en el presente documento de comprender celulosa nanofibrilada y celulosa nanocristalina, en el que la composición de nanocelulosa se caracteriza por una cristalinidad de celulosa global de aproximadamente un 70 % o mayor. La composición de nanocelulosa puede incluir lignina y azufre.

40 Una composición de nanocelulosa que se desvela en el presente documento puede comprender celulosa nanocristalina con una cristalinidad de celulosa de aproximadamente un 80 % o mayor, en el que la composición de nanocelulosa comprende lignina y azufre.

La cristalinidad de celulosa puede ser aproximadamente un 75 % o mayor, tal como aproximadamente un 80 % o mayor, aproximadamente un 85 % mayor.

45 La composición de nanocelulosa que se desvela en el presente documento se puede caracterizar por un grado medio de polimerización de celulosa de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000, tal como de aproximadamente 300 a aproximadamente 700 o de aproximadamente 150 a aproximadamente 250. La composición de nanocelulosa que se desvela en el presente documento se puede caracterizar por una distribución del grado de polimerización de celulosa que tiene un pico individual. La composición de nanocelulosa que se desvela en el presente documento puede estar exenta de enzimas.

50 Otras variaciones incluyen una composición de nanocelulosa hidrófoba con una cristalinidad de celulosa de aproximadamente un 70 % o mayor, en la que la composición de nanocelulosa contiene partículas de nanocelulosa que tienen una concentración superficial de lignina que es mayor que la concentración másica (partículas internas) de lignina. Puede haber un revestimiento o una película delgada de lignina sobre las partículas de nanocelulosa, pero el revestimiento o la película no necesitan ser uniformes.

55 La composición de nanocelulosa hidrófoba que se desvela en el presente documento puede tener una cristalinidad de celulosa de aproximadamente un 75 % o mayor, aproximadamente un 80 % o mayor, o aproximadamente un 85 % mayor. La composición de nanocelulosa hidrófoba que se desvela en el presente documento puede incluir además azufre.

60 La composición de nanocelulosa hidrófoba que se desvela en el presente documento puede obtenerse o no obtenerse a partir de tunicados. La composición de nanocelulosa hidrófoba que se desvela en el presente documento puede estar exenta de enzimas.

65

La composición de nanocelulosa hidrófoba que se desvela en el presente documento se puede caracterizar por un grado medio de polimerización de celulosa de aproximadamente 100 a aproximadamente 1500, tal como de aproximadamente 300 a aproximadamente 700 o de aproximadamente 150 a aproximadamente 250. La composición de nanocelulosa que se desvela en el presente documento se puede caracterizar por una distribución del grado de polimerización de celulosa que tiene un pico individual.

Un producto que contiene nanocelulosa puede incluir cualquiera de las composiciones de nanocelulosa desveladas que se desvelan en el presente documento. Son posibles numerosos productos que contienen nanocelulosa. Por ejemplo, un producto que contiene nanocelulosa se puede seleccionar entre el grupo que consiste en un objeto estructural, una espuma, un aerogel, un material compuesto de polímero, un material compuesto de carbono, una película, un revestimiento, un precursor de revestimiento, un portador de corriente o tensión, un filtro, una membrana, un catalizador, un sustrato de catalizador, un aditivo de revestimiento, un aditivo de pintura, un aditivo de adhesivo, un aditivo de cemento, un revestimiento de papel, un agente espesante, un modificador reológico, un aditivo para un fluido de perforación, y las combinaciones o derivados de los mismos.

Un material de nanocelulosa que se desvela en el presente documento se puede producir mediante un proceso que comprende:

- (a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;
- (b) fraccionar la materia prima en presencia de un ácido, un disolvente para la lignina, y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina;
- (c) tratar mecánicamente los sólidos ricos en celulosa para formar fibrillas de celulosa y/o cristales de celulosa, generando de ese modo un material de nanocelulosa que tiene una cristalinidad de al menos un 60 %; y
- (d) recuperar el material de nanocelulosa.

Un material compuesto de polímero-nanocelulosa que se desvela en el presente documento se puede producir mediante un proceso que comprende:

- (a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;
- (b) fraccionar la materia prima en presencia de un ácido, un disolvente para la lignina, y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina;
- (c) tratar mecánicamente los sólidos ricos en celulosa para formar fibrillas de celulosa y/o cristales de celulosa, generando de ese modo un material de nanocelulosa que tiene una cristalinidad de al menos un 60 %;
- (d) recuperar el material de nanocelulosa;
- (e) fermentar los azúcares hemicelulósicos obtenidos a partir de la hemicelulosa para producir un monómero o un precursor del mismo;
- (f) polimerizar el monómero para producir un polímero; y
- (g) combinar el polímero y el material de nanocelulosa para formar el material compuesto de polímero-nanocelulosa.

Un material de nanocelulosa que se desvela en el presente documento se puede producir mediante un proceso que comprende:

- (a) producir una materia prima de biomasa lignocelulósica;
- (b) fraccionar la materia prima en presencia de dióxido de azufre, un disolvente para la lignina, y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene oligómeros de hemicelulosa y lignina, en el que la cristalinidad de los sólidos secos en celulosa es al menos un 70 %, en el que la concentración de SO₂ es de aproximadamente un 10 % en peso a aproximadamente un 50 % en peso, la temperatura de fraccionamiento es de aproximadamente 130 °C a 200 °C, y el tiempo de fraccionamiento es de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 4 horas;
- (c) tratar mecánicamente los sólidos ricos en celulosa para formar fibrillas de celulosa y/o cristales de celulosa, generando de ese modo un material de nanocelulosa que tiene una cristalinidad de al menos un 70 %; y
- (d) recuperar el material de nanocelulosa.

Un material de nanocelulosa hidrófoba que se desvela en el presente documento se puede producir mediante un proceso que comprende:

- (a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;
- (b) fraccionar la materia prima en presencia de un ácido, un disolvente para la lignina, y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina, en el que una parte de la lignina se deposita sobre una superficie de los sólidos ricos en celulosa, haciendo de ese modo que los sólidos ricos en celulosa sean al menos parcialmente hidrófobos;
- (c) tratar mecánicamente los sólidos ricos en celulosa para formar fibrillas de celulosa y/o cristales de celulosa, generando de ese modo un material de nanocelulosa hidrófoba que tiene una cristalinidad de al menos un 60 %;
- y
- (d) recuperar el material de nanocelulosa hidrófoba.

Un producto que contiene nanocelulosa que se desvela en el presente documento se puede producir mediante un proceso que comprende:

- (a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;
- (b) fraccionar la materia prima en presencia de un ácido, un disolvente para la lignina, y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina;
- (c) tratar mecánicamente los sólidos ricos en celulosa para formar fibrillas de celulosa y/o cristales de celulosa, generando de ese modo un material de nanocelulosa que tiene una cristalinidad de al menos un 60 %; y
- (d) incorporar al menos una parte del material de nanocelulosa a un producto que contiene nanocelulosa.

Un producto que contiene nanocelulosa que contiene el material de nanocelulosa se puede seleccionar entre el grupo que consiste en un objeto estructural, una espuma, un aerogel, un material compuesto de polímero, un material compuesto de carbono, una película, un revestimiento, un precursor de revestimiento, un portador de corriente o tensión, un filtro, una membrana, un catalizador, un sustrato de catalizador, un aditivo de revestimiento, un aditivo de pintura, un aditivo de adhesivo, un aditivo de cemento, un revestimiento de papel, un agente espesante, un modificador reológico, un aditivo para un fluido de perforación, y las combinaciones o derivados de los mismos.

Algunas variaciones de proceso se pueden entender por referencia a las Figuras 1-4. Las líneas punteadas indican corrientes opcionales. A continuación se describirán adicionalmente diversas realizaciones, sin limitación en lo que respecta al ámbito de la invención que se define en las reivindicaciones anexas. Estas realizaciones son de naturaleza ejemplar.

En algunas realizaciones, una primera etapa de proceso es una "cocción" (de forma equivalente, "digestión") que fracciona los tres componentes del material lignocelulósico (celulosa, hemicelulosa, y lignina) para permitir una fácil retirada corriente abajo. De forma específica, las hemicelulosas se disuelven y más de un 50 % se hidrolizan completamente; la celulosa se separa pero permanece resistente a la hidrólisis; y parte de la lignina se sulfona en lignosulfonatos solubles en agua.

El material lignocelulósico se procesa en una solución (licor de cocción) de alcohol alifático, agua, y dióxido de azufre. El licor de cocción contiene preferentemente al menos un 10 % en peso, tal como al menos un 20 % en peso, un 30 % en peso, un 40 % en peso, o un 50 % en peso de un disolvente para la lignina. Por ejemplo, el licor de cocción puede contener aproximadamente un 30-70 % en peso de disolvente, tal como aproximadamente un 50 % en peso de disolvente. El disolvente para la lignina puede ser un alcohol alifático, tal como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, 1-pentanol, 1-hexanol, o ciclohexanol. El disolvente para la lignina puede ser un alcohol aromático, tal como fenol o cresol. Son posibles otros disolventes de lignina, tales como (pero no limitados a) glicerol, metil etil cetona, o dietil éter. Se pueden emplear combinaciones de más de un disolvente.

Preferentemente, se incluye suficiente disolvente en la mezcla de extracción para disolver la lignina presente en el material de partida. El disolvente para la lignina puede ser completamente miscible, parcialmente miscible o inmisible en agua, de un modo tal que pueda haber más de una fase líquida. Surgen ventajas de proceso potenciales cuando el disolvente es miscible en agua, y también cuando el disolvente es inmisible en agua. Cuando el disolvente es miscible en agua, se forma una fase líquida individual, de modo que la transferencia de masa de la extracción de lignina y hemicelulosa mejora, y el proceso corriente abajo solo debe tratar con una corriente líquida. Cuando el disolvente es inmisible en agua, la mezcla de extracción se separa fácilmente para formar fases líquidas, de modo que se puede evitar simplificar una separación distinta. Esto puede ser ventajoso si una fase líquida contiene la mayor parte de la lignina y la otra contiene la mayor parte de los azúcares de hemicelulosa, ya que esto facilita la recuperación de la lignina de los azúcares de hemicelulosa.

El licor de cocción contiene preferentemente dióxido de azufre y/o ácido sulfuroso (H_2SO_3). El licor de cocción contiene preferentemente SO_2 , en forma disuelta o reactiva, en una concentración de al menos un 3 % en peso, preferentemente al menos un 6 % en peso, más preferentemente al menos un 8 % en peso, tal como aproximadamente un 9 % en peso, 10 % en peso, 11 % en peso, 12 % en peso, 13 % en peso, 14 % en peso, 15 % en peso, 20 % en peso, 25 % en peso, 30 % en peso o mayor. El licor de cocción también puede contener una o más especies, por separado del SO_2 , para ajustar el pH. El pH del licor de cocción es por lo general aproximadamente 4 o menos.

El dióxido de azufre es un catalizador ácido preferente, debido a que se puede recuperar fácilmente de la solución después de la hidrólisis. La mayoría del SO_2 del hidrolizado se puede arrastrar y reciclar de vuelta al reactor. La recuperación y el reciclado se traducen en menos tiempo requerido en comparación con la neutralización del ácido sulfúrico comparable, menos sólidos que desechar, y menos equipo de separación. El aumento de eficacia debido a las propiedades inherentes del dióxido de azufre significa que se puede requerir menos ácido total u otros catalizadores. Esto tiene ventajas de coste, dado que el ácido sulfúrico puede ser caro. Además, y de forma bastante significativa, el menor uso de ácido también se traducirá en menores costes para una base (por ejemplo, cal) para aumentar el pH después de la hidrólisis, para operaciones corriente abajo. Además, menos ácido y menos base

también significará generar considerablemente menos sales de desperdicio (por ejemplo, yeso) que de otro modo pueden requerir desechado.

5 En algunas realizaciones, se puede incluir un aditivo en cantidades de aproximadamente un 0,1 % en peso a un 10 % en peso o más para aumentar la viscosidad de la celulosa. Algunos aditivos a modo de ejemplo incluyen amoniaco, hidróxido de amonio, urea, antraquinona, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, hidróxido de sodio, y sus derivados.

10 La cocción se lleva a cabo en una o más etapas usando digestores discontinuos o continuos. El sólido y el líquido pueden fluir conjuntamente a corriente o a contracorriente, o en cualquier otro patrón de flujo que consiga el fraccionamiento deseado. El reactor de cocción puede estar agitado internamente, si se desea.

15 Dependiendo del material lignocelulósico que se procesa, las condiciones de cocción se varían con temperaturas de aproximadamente 65 °C a 190 °C, por ejemplo 75 °C, 85 °C, 95 °C, 105 °C, 115 °C, 125 °C, 130 °C, 135 °C, 140 °C, 145 °C, 150 °C, 155 °C, 165 °C o 170 °C, y presiones correspondientes de aproximadamente 1 atmósfera a aproximadamente 15 atmósferas en la fase de líquido o vapor. El tiempo de cocción de una o más etapas se puede seleccionar de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 720 minutos, tal como aproximadamente 30, 45, 60, 90, 120, 140, 160, 180, 250, 300, 360, 450, 550, 600, o 700 minutos. Generalmente, existe una relación inversa entre la temperatura que se usa durante la etapa de digestión y el tiempo que se necesita para obtener un buen fraccionamiento de la biomasa en sus partes constituyentes.

20 La proporción del licor de cocción con respecto al material lignocelulósico se puede seleccionar de aproximadamente 1 a aproximadamente 10, tal como aproximadamente 2, 3, 4, 5, o 6. En algunas realizaciones, se digiere biomasa en un vaso presurizado con un bajo volumen de licor (baja proporción de licor de cocción con respecto a material lignocelulósico), de un modo tal que el espacio de cocción se llene con vapor de etanol y dióxido de azufre en equilibrio con la humedad. La biomasa cocida se lava en solución rica en alcohol para recuperar lignina y hemicelulosas disueltas, mientras que la pulpa restante se procesa adicionalmente. En algunas realizaciones, el proceso de fraccionamiento del material lignocelulósico comprende cocción en fase de vapor de material lignocelulósico con alcohol alifático (u otro disolvente para la lignina), agua, y dióxido de azufre. Véanse, por ejemplo, los documentos de Patente de Estados Unidos con números 8.038.842 y 8.268.125.

25 Una parte o la totalidad del dióxido de azufre puede estar presente en forma de ácido sulfuroso en el líquido de extracción. En algunas realizaciones, el dióxido de azufre se genera *in situ* mediante la introducción de ácido sulfuroso, iones sulfito, iones bisulfito, las combinaciones de los mismos, o una sal o cualquiera de los anteriores. El exceso de dióxido de azufre, después de la hidrólisis, se puede recuperar y reutilizar. En algunas realizaciones, se satura dióxido de azufre en agua (o solución acuosa, opcionalmente con un alcohol) a una primera temperatura, y la hidrólisis se lleva a cabo a continuación a una segunda temperatura, generalmente mayor. En algunas realizaciones, el dióxido de azufre está subsaturado. En algunas realizaciones, el dióxido de azufre está supersaturado. En algunas realizaciones, la concentración de dióxido de azufre se selecciona para conseguir un cierto grado de sulfonación de la lignina, tal como un 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, 6 %, 7 %, 8 %, 9 %, o un 10 % de contenido de azufre. El SO₂ reacciona químicamente con la lignina para formar ácidos lignosulfónicos estables que pueden estar presentes en tanto en la fase sólida como la fase líquida.

35 La concentración de dióxido de azufre, aditivos, y alcohol alifático (u otro disolvente) en la solución y el tiempo de cocción se pueden variar para controlar el rendimiento de celulosa y hemicelulosa en la pulpa. La concentración de dióxido de azufre y el tiempo de cocción se pueden variar para controlar el rendimiento de lignina frente a lignosulfonatos en el hidrolizado. En algunas realizaciones, la concentración de dióxido de azufre, la temperatura, y el tiempo de cocción se pueden variar para controlar el rendimiento de azúcares fermentables.

40 Una vez se consigue la cantidad deseada de fraccionamiento tanto de hemicelulosa como de lignina a partir de la fase sólida, se separan las fases líquida y sólida. Las condiciones para la separación se pueden seleccionar para minimizar o mejorar la reprecipitación de la lignina extraída sobre la fase sólida. La minimización de la reprecipitación de la lignina se favorece llevando a cabo la separación o el lavado a una temperatura de al menos la temperatura de transición vítrea de la lignina (aproximadamente 120 °C); por el contrario, la mejora de la reprecipitación de la lignina se favorece llevando a cabo la separación o el lavado a una temperatura menor que la temperatura de transición vítrea de la lignina.

45 La separación física se puede conseguir por transferencia de la mezcla completa a un dispositivo que puede llevar a cabo la separación y el lavado, o por retirada de una de las fases del reactor mientras se mantiene la otra fase en su lugar. La fase sólida se puede retener físicamente mediante filtros dimensionados de forma apropiada a través de los cuales puede pasar el líquido. El sólido se retiene en los filtros y se puede mantener allí para ciclos sucesivos de lavado de sólidos. Alternativamente, el líquido se puede retener y la fase sólida se puede forzar a salir de la zona reacción, con fuerzas centrífugas u otras fuerzas que puedan transferir de forma eficaz los sólidos al exterior de la suspensión. En un sistema continuo, un flujo concurrente de sólidos y líquido puede conseguir la separación física.

50

55

60

65

Los sólidos recuperados contendrán normalmente una cantidad de lignina y azúcares, algunos de los cuales se pueden retirar fácilmente mediante lavado. La composición del líquido de lavado puede ser igual o diferente que la composición del licor que se usa durante el fraccionamiento. Se pueden llevar a cabo múltiples lavados para aumentar la eficacia. Preferentemente, se llevan a cabo uno o más lavados con una composición que incluye un disolvente para la lignina, para retirar lignina adicional de los sólidos, seguido de uno o más lavados con agua para desplazar el disolvente residual y los azúcares de los sólidos. También se pueden usar corrientes de reciclado, tales como de operaciones de recuperación de disolvente, para lavar los sólidos.

Después de la separación y el lavado que se han descrito, se obtienen una fase sólida y al menos una fase líquida. La fase sólida contiene básicamente celulosa sin digerir. Se obtiene habitualmente una fase líquida individual cuando el disolvente y el agua son miscibles en las proporciones relativas que están presentes. En ese caso, la fase líquida contiene, en forma disuelta, la mayoría de la lignina originalmente en el material lignocelulósico de partida, así como azúcares monoméricos y oligoméricos solubles formados en la hidrólisis de cualquier cantidad de hemicelulosa que pueda haber estado presente. Tienden a formarse múltiples fases líquidas cuando el disolvente y el agua son total o parcialmente inmiscibles. La lignina tiende a estar contenida en la fase líquida que contiene la mayoría del disolvente. Los productos de hidrólisis de la hemicelulosa tienden a estar presentes en la fase líquida que contiene la mayoría del agua.

En algunas realizaciones, el hidrolizado de la etapa de cocción se somete a reducción de presión. La reducción de presión se puede realizar al final de una cocción en un digestor discontinuo, o en un tanque de evaporación instantánea externa después de extracción de un digestor continuo, por ejemplo. El vapor de evaporación instantánea de la reducción de presión se puede recoger en un vaso de captación de licor de cocción. El vapor de evaporación instantánea contiene básicamente todo el dióxido de azufre que no ha reaccionado que se puede disolver directamente en el nuevo licor de cocción. La celulosa se retira a continuación para que se lave y se trate adicionalmente, según se desee.

Una etapa de lavado de proceso recupera el hidrolizado de la celulosa. La celulosa lavada es pulpa que se puede usar para diversos fines (por ejemplo, producción de papel o nanocelulosa). El hidrolizado débil del lavador continúa a la etapa de reacción final; en un digestor continuo este hidrolizado débil se puede combinar con el hidrolizado extraído del tanque de evaporación instantánea externo. En algunas realizaciones, el lavado y/o la separación del hidrolizado y los sólidos ricos en celulosa se llevan a cabo a una temperatura de al menos aproximadamente 100 °C, 110 °C, o 120 °C. La celulosa lavada también se puede usar para la producción de glucosa a través de hidrólisis de celulosa con enzimas o ácidos.

En otra etapa de reacción, el hidrolizado se puede tratar adicionalmente en una o múltiples etapas para hidrolizar los oligómeros en monómeros. Esta etapa se puede llevar a cabo antes, durante, o después de la retirada del disolvente y el dióxido de azufre. La solución puede contener o no contener disolvente residual (por ejemplo, alcohol). En algunas realizaciones, se añade dióxido de azufre o se permite que pase a través de esta etapa, para ayudar a la hidrólisis. En estas u otras realizaciones, un ácido tal como ácido sulfuroso o ácido sulfúrico se introduce para ayudar en la hidrólisis. En algunas realizaciones, el hidrolizado se autohidroliza por calentamiento a presión. En algunas realizaciones, no se introduce ningún ácido adicional, pero los ácidos lignosulfónicos producidos durante la cocción inicial son eficaces para catalizar la hidrólisis de los oligómeros de hemicelulosa en monómeros. En diversas realizaciones, esta etapa utiliza dióxido de azufre, ácido sulfuroso, ácido sulfúrico a una concentración de aproximadamente un 0,01 % en peso a un 30 % en peso, tal como aproximadamente un 0,05 % en peso, 0,1 % en peso, 0,2 % en peso, 0,5 % en peso, 1 % en peso, 2 % en peso, 5 % en peso, 10 % en peso, o un 20 % en peso. Esta etapa se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 100 °C a 220 °C, tal como aproximadamente 110 °C, 120 °C, 130 °C, 140 °C, 150 °C, 160 °C, 170 °C, 180 °C, 190 °C, 200 °C, o 210 °C. El calentamiento puede ser directo o indirecto hasta alcanzar la temperatura seleccionada.

La etapa de reacción produce azúcares fermentables que a continuación se pueden concentrar mediante evaporación a una materia prima de fermentación. La concentración mediante evaporación se puede conseguir antes, durante, o después del tratamiento para hidrolizar oligómeros. La etapa de reacción final puede ir seguida opcionalmente por un arrastre de vapor del hidrolizado resultante para retirar y recuperar el dióxido de azufre y alcohol, y para retirar los productos secundarios que inhiben la fermentación. El proceso de evaporación puede ser al vacío o a presión, de aproximadamente 0,1 atmósferas (0,01 MPa) a aproximadamente 10 atmósferas (1,01 MPa), tal como aproximadamente 0,1 atm (0,01 MPa), 0,3 atm (0,03 MPa), 0,5 atm (0,05 MPa), 1,0 atm (0,10 MPa), 1,5 atm (0,15 MPa), 2 atm (0,20 MPa), 4 atm (0,41 MPa), 6 atm (0,61 MPa), u 8 atm (0,81 MPa).

La recuperación y el reciclado de dióxido de azufre puede utilizar separaciones tales como, pero no limitadas, desacoplamiento de vapor-líquido (por ejemplo, evaporación instantánea), arrastre de vapor, extracción, o las combinaciones de múltiples etapas de las mismas. Se pueden poner en práctica diversas proporciones de reciclado, tales como aproximadamente 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 0,95, o más. En algunas realizaciones, se recupera con facilidad aproximadamente un 90-99 % del SO₂ cargado inicialmente mediante la destilación de la fase líquida, con el restante 1-10 % (por ejemplo, aproximadamente 3-5 %) del SO₂ unido principalmente a la lignina disuelta en forma de lignosulfonatos.

En una realización preferente, la etapa de evaporación utiliza un equipo de arrastre y un evaporador de alcohol integrado. Las corrientes de vapor evaporadas se pueden segregar de un modo tal que tengan diferentes concentraciones de compuestos orgánicos en diferentes corrientes. Las corrientes de condensado de evaporación se pueden segregar de un modo tal que tengan diferentes concentraciones de compuestos orgánicos en diferentes corrientes. El alcohol se puede recuperar del proceso de evaporación condensando el vapor de escape y haciéndolo volver al vaso de recogida de licor de cocción en la etapa de cocción. Se puede usar un condensado limpio del proceso de evaporación en la etapa de lavado.

En algunas realizaciones, se emplea un sistema de equipo de arrastre y evaporador de alcohol integrado, en el que se retira un alcohol alifático por arrastre de vapor, la corriente de producto del equipo de arrastre resultante se concentra por evaporación de agua de la corriente, y el vapor evaporado se comprime usando compresión de vapor y se reutiliza para proporcionar energía térmica.

El hidrolizado de la evaporación y la etapa de reacción final contiene principalmente azúcares fermentables pero también contiene lignina dependiendo de la ubicación de la separación de lignina en la configuración de proceso global. El hidrolizado se puede concentrar hasta una concentración de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 60 % en peso de sólidos, tal como aproximadamente un 10 % en peso, 15 % en peso, 20 % en peso, 25 % en peso, 30 % en peso, 35 % en peso, 40 % en peso, 45 % en peso, 50 % en peso o un 55 % en peso de sólidos. El hidrolizado contiene a azúcares fermentables.

Los azúcares fermentables se definen como productos de hidrólisis de celulosa, galactoglucomanano, glucomanano, arabinoglucuronoxilanos, arabinogalactano, y glucuronoxilanos en sus respectivos oligómeros de cadena corta y productos de monómero, es decir, glucosa, manosa, galactosa, xilosa, y arabinosa. Los azúcares fermentables se pueden recuperar en forma purificada, en forma de una suspensión de azúcar o sólidos de azúcar secos, por ejemplo. Se puede emplear cualquier técnica conocida para recuperar una suspensión de azúcares o para secar la solución para producir sólidos de azúcar secos.

En algunas realizaciones, los azúcares fermentables se fermentan para producir compuestos bioquímicos o biocombustibles tales como (pero no limitados a) etanol, isopropanol, acetona, 1-butanol, isobutanol, ácido láctico, ácido succínico, o cualquier otro producto de fermentación. Cierta cantidad del producto de fermentación puede ser un microorganismo o enzimas, que se pueden recuperar si se desea.

Cuando la fermentación emplea bacterias, tales como bacterias *Clostridia*, es preferente procesar adicionalmente y acondicionar el hidrolizado para aumentar el pH y retirar SO₂ residual y otros inhibidores de fermentación. El SO₂ residual (es decir, después de la retirada de la mayoría del mismo por arrastre) se puede oxidar catalíticamente para convertir los iones sulfito residuales a iones sulfato por oxidación. Esta oxidación se puede conseguir mediante la adición de un catalizador de oxidación, tal como FeSO₄ 7H₂O, que oxida los iones sulfito a iones sulfato, lo que es bien conocido en la práctica para la fermentación a acetona/butanol/etanol (ABE). Preferentemente, el SO₂ residual se reduce a menos de aproximadamente 100 ppm, 50 ppm, 25 ppm, 10 ppm, 5 ppm, o 1 ppm.

En algunas realizaciones, el proceso comprende además la recuperación de la lignina como producto conjunto. La lignina sulfonada también se puede recuperar en forma de un producto conjunto. En ciertas realizaciones, el proceso comprende además la combustión o la gasificación de la lignina sulfonada, la recuperación del azufre contenido en la lignina sulfonada en una corriente de gas que comprende dióxido de azufre recuperado, y a continuación reciclado del dióxido de azufre recuperado para su reutilización.

La etapa de separación de lignina de proceso es para la separación de lignina del hidrolizado y se puede situar antes o después de la etapa de reacción final de la evaporación. Si se sitúa después, entonces la lignina precipitará del hidrolizado dado que se ha retirado el alcohol en la etapa de evaporación. Los lignosulfonatos solubles en agua remanentes se pueden precipitar mediante la conversión del hidrolizado a condiciones alcalinas (pH mayor que 7) usando, por ejemplo, un óxido de metal alcalinotérreo, preferentemente óxido de calcio (cal). El precipitado de lignina y lignosulfonato combinado se puede filtrar. La torta de filtro de lignina y lignosulfonato se puede secar en forma de un producto conjunto o se puede someter a combustión o gasificar para producción de energía. El hidrolizado del filtrado se puede recuperar y comercializar como producto de solución de azúcar concentrado o se puede procesar adicionalmente en una etapa de fermentación posterior u otra etapa de reacción.

La lignina nativa (no sulfonada) es hidrófoba, mientras que los lignosulfonatos son hidrófilos. Los lignosulfonatos hidrófilos pueden tener menos propensión a la formación de grumos, aglomeración, y adhesión a las superficies. Incluso los lignosulfonatos que experimentan cierta condensación y aumentan el peso molecular, tendrán un grupo HSO₃ que contribuirá a cierta solubilidad (hidrófilo).

En algunas realizaciones, la lignina soluble precipita del hidrolizado después de que el disolvente se haya retirado en la etapa de evaporación. En algunas realizaciones, los lignosulfonatos reactivos se hacen precipitar de forma selectiva a partir del hidrolizado usando un exceso de cal (u otra base, tal como amoníaco) en presencia de alcohol alifático. En algunas realizaciones, se usa cal hidratada para hacer precipitar los lignosulfonatos. En algunas

realizaciones, parte de la lignina se hace precipitar en forma reactiva y a continuación la lignina remanente se sulfona en una forma soluble en agua.

5 Las etapas de proceso de fermentación y destilación están destinadas a la producción de productos de fermentación, tales como alcoholes o ácidos orgánicos. Después de la retirada de los compuestos químicos de cocción y de la lignina, y del tratamiento adicional (hidrólisis de los oligómeros), el hidrolizado contiene principalmente azúcares fermentables en solución de agua del cual se ha retirado o neutralizado preferentemente cualquier inhibición de fermentación. El hidrolizado se fermenta para producir alcohol diluido o ácidos orgánicos, de una concentración de un 1 % en peso a un 20 % en peso. El producto diluido se destila o se purifica de otro modo como se conoce en la técnica.

10 Cuando se produce alcohol, tal como etanol, cierta cantidad del mismo se puede usar para la composición de licor de cocción en la etapa de proceso de cocción. Además, en algunas realizaciones, una corriente de columna de destilación, tal como el fondo, con o sin condensado de evaporador, se puede reutilizar para lavar la celulosa. En algunas realizaciones, se puede usar cal para deshidratar el alcohol producto. Los productos secundarios se pueden retirar y se pueden recuperar del hidrolizado. Estos productos secundarios se pueden aislar mediante el procesamiento de la purga de la etapa de reacción final y/o el condensado de la etapa de evaporación. Los productos secundarios incluyen furfural, hidroximetil furfural (HMF), metanol, ácido acético, y compuestos derivados de la lignina, por ejemplo.

15 La glucosa se puede fermentar a un alcohol, un ácido orgánico, u otro producto de fermentación. La glucosa se puede usar como edulcorante o se puede isomerizar para enriquecer su contenido en fructosa. La glucosa se puede usar para producir levadura de panadería. La glucosa se puede convertir de forma catalítica o térmica en diversos ácidos orgánicos u otros materiales.

20 Cuando está presente hemicelulosa en la biomasa de partida, la totalidad o una parte de la fase líquida contiene azúcares de hemicelulosa y oligómeros solubles. Es preferente retirar la mayoría de la lignina del líquido, como se ha descrito anteriormente, para producir un caldo de fermentación que contendrá agua, posiblemente cierta cantidad del disolvente para la lignina, azúcares de hemicelulosa, y diversos componentes minoritarios del proceso de digestión. Este caldo de fermentación se puede usar directamente, combinado con una o más corrientes de fermentación, o se puede tratar adicionalmente. El tratamiento adicional puede incluir concentración de azúcar por evaporación; adición de glucosa u otros azúcares (que se obtienen opcionalmente a partir de la sacarificación de la celulosa); adición de diversos nutrientes tales como sales, vitaminas, o elementos traza; ajuste del pH; y retirada de inhibidores de fermentación tales como ácido acético y compuestos fenólicos. La selección de las etapas de acondicionamiento deberían ser específicas para el producto o productos objetivo y el microorganismo o microorganismos empleados.

25 En algunas realizaciones, los azúcares de hemicelulosa no se fermentan sino que en su lugar se recuperan y se purifican, se almacenan, se comercializan, o se convierten en un producto de especialidad. Por ejemplo, la xilosa se puede convertir en xilitol.

30 Se puede obtener con facilidad un producto de lignina a partir de una fase líquida usando uno o más de diversos métodos. Una técnica sencilla es retirar por evaporación todo el líquido, dando como resultado un residuo sólido rico lignina. Esta técnica sería especialmente ventajosa si el disolvente para la lignina fuera inmiscible en agua. Otro método es hacer que la lignina precipite en la solución. Algunas de las formas de precipitar la lignina incluyen (1) la retirada del disolvente para la lignina de la fase líquida, pero no el agua, tal como mediante la evaporación selectiva del disolvente de la fase líquida hasta que la lignina ya no sea soluble; (2) la dilución de la fase líquida con agua hasta que la lignina ya no sea soluble; y (3) el ajuste de la temperatura y/o el pH de la fase líquida. A continuación se pueden utilizar métodos tales como centrifugación para capturar la lignina. Otra técnica más para la retirada de la lignina es la extracción líquido-líquido continua para retirar de forma selectiva la lignina de la fase líquida, seguido de la retirada del disolvente de extracción para recuperar lignina relativamente pura.

35 La lignina que se produce de acuerdo con la invención se puede usar como combustible. Como combustible sólido, la lignina es similar en contenido de energía al carbón. La lignina puede actuar como componente oxigenado en combustibles líquidos, para mejorar el octano mientras se satisfacen los estándares como combustible renovable. La lignina que se produce en el presente documento también se puede usar como material polimérico y como precursor químico para la producción de derivados de lignina. La lignina sulfonada se puede comercializar como producto de lignosulfonato, o se puede someter a combustión para valor de combustible.

40 También se desvelan en el presente documento sistemas configurados para llevar a cabo los procesos desvelados, y las composiciones que se producen a partir de los mismos. Cualquier corriente generada mediante los procesos desvelados se puede recuperar parcial o completamente, se puede purificar o se puede tratar adicionalmente, y/o se puede vender o comercializar.

45 Ciertos productos que contienen nanocelulosa proporcionan alta transparencia, buena resistencia mecánica, y/o propiedades mejoradas de barrera frente a gases (O₂ o CO₂), por ejemplo. Ciertos productos que contienen

nanocelulosa que contienen materiales de nanocelulosa hidrófoba que se proporcionan en el presente documento pueden ser útiles como revestimientos antihumectantes o antihelada, por ejemplo.

5 Debido a la baja entrada de energía, los productos que contienen nanocelulosa que se producen mediante los métodos que se proporcionan en el presente documento se pueden caracterizar por menores defectos que los resultantes normalmente a partir de un tratamiento mecánico intenso.

10 Los productos que contienen nanocelulosa que se desvelan en el presente documento pueden tener aplicaciones para sensores, catalizadores, materiales antimicrobianos, portadores de corriente y capacidades de almacenamiento de energía. Los nanocristales de celulosa tienen la capacidad de ayudar en la síntesis de cadenas de nanopartículas metálicas y semiconductoras.

15 En el presente documento se desvelan materiales compuestos que contienen nanocelulosa y un material que contiene carbono, tales como (pero no limitados a) lignina, grafito, grafeno, o aerogeles de carbono.

Se pueden acoplar nanocristales de celulosa con propiedades de estabilización de tensioactivos y se pueden explotar para la fabricación de nanoarquitecturas de diversos materiales semiconductores.

20 La superficie reactiva de los grupos laterales -OH en la nanocelulosa facilita el injerto de especies químicas para conseguir diferentes propiedades superficiales. La funcionalización superficial permite el ajuste a medida de la química superficial de partícula para facilitar el automontaje, la dispersión controlada en un amplio intervalo de polímeros de matriz, y el control de la fuerza de enlace tanto partícula-partícula como partícula-matriz. Los materiales compuestos pueden ser transparentes, pueden tener resistencias a la tracción mayores que el hierro colado, y pueden tener un coeficiente de expansión térmica muy bajo. Las aplicaciones potenciales incluyen, pero no se limitan a, películas de barrera, películas antimicrobianas, películas transparentes, dispositivos de visualización flexibles, cargas de refuerzo para polímeros, implantes biomédicos, compuestos farmacéuticos, suministro de fármacos, fibras y textiles, plantillas para componentes electrónicos, membranas de separación, baterías, supercondensadores, polímeros electroactivos, y muchas otras.

25 Otras aplicaciones de la nanocelulosa incluyen polímeros reforzados, fibras y textiles hilados de alta resistencia, materiales compuestos avanzados, películas para barrera y otras propiedades, aditivos para revestimientos, pinturas, lacas y adhesivos, dispositivos ópticos intercambiables, sistemas de suministro de compuestos farmacéuticos y fármacos, reemplazo óseo y reparación dental, papel mejorado, productos de envasado y construcción, aditivos para alimentos y cosméticos, catalizadores, e hidrogeles.

30 Los materiales compuestos aeroespaciales y de transporte se pueden beneficiar de la alta cristalinidad. Las aplicaciones en automoción incluyen materiales compuestos de nanocelulosa con polipropileno, poliamida (por ejemplo, náilon), o poliésteres (por ejemplo, PBT).

35 Los materiales de nanocelulosa que se desvelan en el presente documento son adecuados como aditivos de mejora de la resistencia de materiales compuestos renovables y biodegradables. Las estructuras nanofibrilares celulósicas pueden funcionar como aglutinante entre dos fases orgánicas para una mejora de la tenacidad de fractura y la prevención de la formación de grietas para aplicación en envasado, materiales de construcción, aparatos, y fibras renovables.

40 Los materiales de nanocelulosa que se desvelan en el presente documento son adecuados como aditivos de mejora de la resistencia transparentes y dimensionalmente estables y sustratos para aplicación en dispositivos de visualización flexibles, circuitos flexibles, electrónica imprimible, y paneles solares flexibles. La nanocelulosa se incorpora a las láminas de sustrato se forman por filtración al vacío, secado a presión y calandrado, por ejemplo. En la estructura de lámina, la nanocelulosa actúa como pegamento entre los agregados de carga. Las láminas calandradas formadas son lisas y flexibles.

45 Los materiales de nanocelulosa que se desvelan en el presente documento son adecuados para materiales compuestos y aditivos de cemento que permiten la reducción de grietas y aumentan la tenacidad y la resistencia. Los materiales híbridos de nanocelulosa-hormigón de espuma celular permiten estructuras ligeras con un aumento de reducción de grietas y resistencia.

50 El aumento de resistencia con la nanocelulosa aumenta tanto el área de unión como la resistencia de unión para aplicación en papel y cartón con alto contenido de carga, alto volumen y alta resistencia con una mejora de las propiedades de barrera frente a la humedad y el oxígeno. En particular, la industria de la pulpa y el papel se puede beneficiar de los materiales de nanocelulosa que se desvelan en el presente documento.

55 El nanopapel de celulosa nanofibrilada tiene una mayor densidad y mejores propiedades mecánicas de tracción que papel convencional. También puede ser ópticamente transparente y flexible, con una baja expansión térmica y excelentes características de barrera frente al oxígeno. La funcionalidad del nanopapel se puede ampliar

adicionalmente mediante la incorporación de otras entidades tales como nanotubos de carbono, nanoarcilla o un revestimiento de polímero conductor.

5 La nanocelulosa porosa se puede usar para bioplásticos celulares, aislamiento y plásticos y membranas y filtros bioactivos. Los materiales de nanocelulosa altamente porosos son por lo general de gran interés en la fabricación de medios de filtración así como para aplicaciones biomédicas, por ejemplo, en membranas de diálisis.

Los materiales de nanocelulosa que se desvelan en el presente documento son adecuados como materiales de revestimiento ya que se espera que tengan una alta barrera frente al oxígeno y afinidad por las fibras de madera para la aplicación en envasado de alimentos y papeles de impresión.

10 Los materiales de nanocelulosa que se desvelan en el presente documento son adecuados como aditivos para mejorar la durabilidad de la pintura, la protección de las pinturas y barnices del desgaste causado por la radiación UV.

15 Los materiales de nanocelulosa que se desvelan en el presente documento son adecuados como agentes espesantes en productos de alimentación y cosméticos. La nanocelulosa se puede usar como espesante tixotrópico, biodegradable, y dimensionalmente estable (estable frente a la temperatura y la adición de sal). Los materiales de nanocelulosa que se desvelan en el presente documento son adecuados como estabilizador de Pickering para emulsiones y espuma estabilizada de partículas.

20 La gran área superficial de estos materiales de nanocelulosa en combinación con su biodegradabilidad los hacen materiales atractivos para aerogeles altamente porosos y mecánicamente estables. Los aerogeles de nanocelulosa presentan una porosidad de un 95 % o mayor, y son dúctiles y flexibles.

25 Los fluidos para perforación son fluidos que se usan en las perforaciones de la industria del gas natural y el petróleo, así como otras industrias que usan grandes equipos de perforación. Los fluidos de perforación se usan para lubricar, proporcionar presión hidrostática, y mantener la perforación refrigerada, y el orificio tan limpio como sea posible de los restos de la perforación. Los materiales de nanocelulosa que se desvelan en el presente documento son adecuados como aditivos para estos fluidos de perforación.

30 Ejemplos

Ejemplo 1: Producción de nanofibrillas de celulosa y nanocristales de celulosa.

35 Se cocieron astillas de eucalipto (30 gramos húmedas; 46 % en peso de humedad) en un reactor de 250 ml en un baño de aceite caliente con un 12 % en peso de SO₂, un 56 % en peso de etanol, y una proporción de licor con respecto a biomasa de 6. La solución de compuestos químicos de fraccionamiento estaba compuesta por 49,2 g de solución de etanol al 95 % en peso, 23,5 g de agua destilada, y 10,4 g de SO₂. Se variaron el tiempo y la temperatura para estudiar el efecto del grado de polimerización, la morfología de partícula, y el consumo de energía mecánica para la etapa final de formación de fibrillas.

40 Se estudiaron las siguientes condiciones:

- 45 Temperatura de fraccionamiento de 145 °C, tiempo de fraccionamiento de 45 min.
- Temperatura de fraccionamiento de 145 °C, tiempo de fraccionamiento de 60 min.
- Temperatura de fraccionamiento de 165 °C, tiempo de fraccionamiento de 15 min.
- Temperatura de fraccionamiento de 165 °C, tiempo de fraccionamiento de 30 min.
- Temperatura de fraccionamiento de 165 °C, tiempo de fraccionamiento de 45 min.
- Temperatura de fraccionamiento de 165 °C, tiempo de fraccionamiento de 60 min.
- 50 Temperatura de fraccionamiento de 165 °C, tiempo de fraccionamiento de 75 min.
- Temperatura de fraccionamiento de 165 °C, tiempo de fraccionamiento de 90 min.

Después del fraccionamiento, se lavó la pulpa (sólidos ricos en celulosa) con 100 g de etanol/agua al 50 % en peso (dos veces) a 60 °C seguido de 500 ml de agua destilada (dos veces) a temperatura ambiente. La pulpa lavada (sólidos ricos en celulosa lavados) se analizó para el número Kappa y el grado de polimerización.

55 La pupa lavada se blanqueó a continuación usando una secuencia DEpD. Por ejemplo, la pulpa lavada después del tratamiento a 145 °C y 45 min tenía un número Kappa de 8. En la primera etapa de blanqueamiento, se añadió dióxido de cloro con una carga de un 0,65 % en pulpa a una suspensión de pulpa al 10 %. En la segunda etapa, se añadió hidróxido de sodio con una carga de 2,00 % en pulpa a una suspensión de pulpa al 12 % junto con peróxido de hidrógeno con una carga de un 0,5 % en pulpa. En la etapa final, se añadió dióxido de cloro con una carga de un 1 % en peso a una suspensión de pulpa al 10 %. La pulpa blanqueada se analizó para rendimiento y grado de polimerización. Se descubrió que el grado de polimerización medido aumentó ligeramente después del blanqueamiento, ya que se retiraron pequeños fragmentos de celulosa.

65

Para cada condición de tratamiento, se preparó una suspensión al 0,65 % en peso de pulpa blanqueada y se hizo pasar a través de un Procesador Microfluidizador M-110EH-30 de Microfluidics (Westwood, Massachusetts, US) para hasta 30 pasos usando la combinación de cámaras de interacción con diámetros internos de 87 μm , 200 μm , 400 μm , dependiendo del nivel de reducción de tamaño requerido. Se suministró una presión constante de hasta 30 kpsi (207 MPa) a una tasa constante con respecto a la corriente de producto. Los microcanales de geometría fija de la cámara de interacción aceleraron la corriente de producto a alta velocidad. Las altas fuerzas de cizalladura e impacto reducen el tamaño de las partículas a medida que la corriente de producto a alta velocidad incide sobre sí misma y las superficies resistentes al desgaste (diamante policristalino). Un intercambiador de calor regula la temperatura. Se tomaron muestras en cada paso para la observación de la morfología de partícula mediante SEM y TEM.

Por ejemplo, usando el material producido a 145 °C y un tiempo de fraccionamiento de 45 min, un solo paso a través de la cámara de 400 μm dio como resultado fibras rotas. Un solo paso a través de las cámaras de 200 μm y 87 μm dio como resultado fibras y fibrillas. Cinco pasos a través de las cámaras de 200 μm y 87 μm dio como resultado fibrillas, como se muestra mediante SEM. Se realizaron más pasos a través de las cámaras para mostrar un aumento de formación de fibrillas. Este resultado demostró que se pueden producir nanofibrillas partiendo de fraccionamiento de biomasa a 145 °C, 45 min, y un 12 % en peso de SO_2 en agua y un disolvente para la lignina. El consumo de energía se estimó que fue de aproximadamente 860 kWh/t (0,948 kWh/kg).

Usando el material producido a 165 °C y un tiempo de fraccionamiento de 15 min, un solo paso a través de las cámaras de 400 μm y 200 μm dio como resultado fibras y fibrillas. Cinco pasos a través de las cámaras de 200 μm y 87 μm dio como resultado fibrillas y triquitos. Treinta pasos a través de las cámaras de 200 μm y 87 μm dio como resultado principalmente triquitos, como se observa mediante SEM.

Usando el material producido a 165 °C y un tiempo de fraccionamiento de 90 min, cinco pasos a través de la cámara de 200 μm dio como resultado cristales. Cinco o treinta pasos a través de las cámaras de 200 μm y 87 μm dio como resultado cristales. Este resultado demostró que se pueden producir nanocristales de celulosa partiendo de fraccionamiento de biomasa a 165 °C, 90 min, y un 12 % de SO_2 en agua y un disolvente para la lignina. El consumo de energía se estimó que fue de aproximadamente 370 kWh/t (0,408 kWh/kg), aunque se cree que puede ser necesaria menos energía con menos pasos a través de las cámaras de interacción.

La Figura 5 es un gráfico que muestra el grado experimental de polimerización de nanocelulosa frente al tiempo de fraccionamiento, en este Ejemplo 1. La Figura 6 es un gráfico que muestra el número Kappa de nanocelulosa frente a tiempo de fraccionamiento, en este Ejemplo 1. Las imágenes de SEM confirmaron que DP es un buen predictor para el tipo/longitud de nanomaterial después de la formación de fibrillas, incluyendo mezclas de nanofibrillas y nanocristales.

La Figura 7 es una imagen de microscopio de barrido electrónico a modo de ejemplo de nanofibrillas de celulosa. La Figura 8 es una imagen de microscopio de barrido electrónico a modo de ejemplo de nanocristales de celulosa. La Figura 9 es una imagen de microscopio de barrido electrónico a modo de ejemplo de nanocristales (triquitos) de celulosa.

Ejemplo 2: Producción de nanocelulosa a partir de madera blanda.

El fraccionamiento de madera blanda se lleva a cabo a 165 °C durante 60 minutos, con un 12 % en peso de SO_2 , un 56 % en peso de etanol, y una proporción de licor con respecto a biomasa de 6. El tratamiento mecánico incluye someter a ultrasonidos durante 10 minutos a 360 W, para generar nanocelulosa. La cristalinidad de los sólidos ricos en celulosa se estima que es de un 86 %. La cristalinidad de la nanocelulosa se estima que es de un 86 %, mostrando alta cristalinidad tanto del material precursor como de la nanocelulosa, y poca o ninguna pérdida de cristalinidad durante el tratamiento mecánico. Las partículas de nanocelulosa se caracterizan por una anchura media de aproximadamente 20 nm y un intervalo de longitud de aproximadamente 300 nm a aproximadamente 1000 nm o más.

Ejemplo 3: Producción de materiales de nanocelulosa a partir de caña de azúcar.

El fraccionamiento de la caña de azúcar se lleva a cabo a 165 °C durante 60 minutos, con un 12 % en peso de SO_2 , un 56 % en peso de etanol, y una proporción de licor con respecto a biomasa de 6. El tratamiento mecánico incluye someter a ultrasonidos durante 10 minutos a 360 W, para generar nanocelulosa. La cristalinidad de los sólidos ricos en celulosa se estima que es de un 80 %. La cristalinidad de la nanocelulosa se estima que es de un 80 %, mostrando alta cristalinidad tanto del material precursor como de la nanocelulosa, y poca o ninguna pérdida de cristalinidad durante el tratamiento mecánico. Las partículas de nanocelulosa se caracterizan por una anchura media de aproximadamente 20 nm y un intervalo de longitud de aproximadamente 300 nm a aproximadamente 1000 nm o más.

Ejemplo 4: Producción de nanofibrillas de celulosa revestidas de lignina.

5 Se cocieron astillas de eucalipto (30 gramos húmedas; 46 % en peso de humedad) en un reactor de 250 ml en un baño de aceite caliente a 145 °C durante 45 minutos, con un 12 % en peso de SO₂, un 56 % en peso de etanol, y una proporción de licor con respecto a biomasa de 6. La solución de compuestos químicos de fraccionamiento estaba compuesta por 49,2 g de solución de etanol al 95 % en peso, 23,5 g de agua destilada, y 10,4 g de SO₂. La pulpa se lavó con 500 ml de agua destilada (dos veces) a temperatura ambiente. La lignina sin sulfonar disuelta es insoluble en agua y precipita en la superficie de las fibras. El número Kappa medido es de aproximadamente 14,5, en comparación con el número Kappa de 8,0 cuando se lleva a cabo un lavado con etanol/agua (Figura 6). Es decir, el lavado con agua solo ayuda en la deposición de lignina, que es deseable en este caso.

10 El material resultante se microfluidizó en un 0,65 %, hasta 20 pasos, como se ha descrito anteriormente. El producto de nanocelulosa se recuperó en forma de una suspensión de sólidos diluida.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de un material de nanocelulosa o un producto que contiene nanocelulosa que comprende partículas de nanocelulosa que tienen al menos una dimensión de longitud de 0,1 nm a 1000 nm, comprendiendo dicho proceso:
- (a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;
- (b) fraccionar dicha materia prima en presencia de un ácido, preferentemente un ácido seleccionado entre el grupo que consiste en dióxido de azufre, ácido sulfuroso, trióxido de azufre, ácido sulfúrico, ácido lignosulfónico, y las combinaciones de los mismos, y más preferentemente un ácido de dióxido de azufre, un disolvente para la lignina, y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina;
- (c) tratar mecánicamente dichos sólidos ricos en celulosa con una energía mecánica total de menos de aproximadamente 1000 kilovatios-hora por tonelada (1,102 kWh/kg) de dichos sólidos ricos en celulosa para formar fibrillas de celulosa y/o cristales de celulosa, en el que preferentemente dichos sólidos ricos en celulosa se tratan con una energía mecánica total de menos de aproximadamente 500 kilovatios-hora por tonelada (0,551 kWh/kg) de dichos sólidos ricos en celulosa, y más preferentemente con una energía mecánica total de aproximadamente 100 kilovatios-hora (0,110 kWh/kg) a aproximadamente 400 kilovatios-hora por tonelada (0,441 kWh/kg) de dichos sólidos ricos en celulosa, generando de ese modo un material de nanocelulosa que tiene una cristalinidad de al menos un 60 %, preferentemente de al menos un 70 %, un 80 % o un 85 %; y
- (d)
- (i) recuperar dicho material de nanocelulosa; o
- (ii) incorporar al menos una parte de dicho material de nanocelulosa a un producto que contiene nanocelulosa, en el que preferentemente dicho producto que contiene nanocelulosa consiste básicamente en dicho material de nanocelulosa.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la etapa (c) comprende además el tratamiento de dichos sólidos ricos en celulosa con una o más enzimas, con uno o más ácidos, seleccionados preferentemente entre el grupo que consiste en dióxido de azufre, ácido sulfuroso, ácido lignosulfónico, ácido acético, ácido fórmico, y las combinaciones de los mismos, o con calor.
3. El proceso de la reivindicación 1, en el que la etapa (c) no emplea ninguna enzima ni ácido.
4. El proceso de la reivindicación 1, comprendiendo dicho proceso además el blanqueamiento de dichos sólidos ricos en celulosa antes de la etapa (c) y/o como parte de la etapa (c), o el blanqueamiento de dicho material de nanocelulosa durante la etapa (c) y/o después de la etapa (c).
5. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho material de nanocelulosa comprende celulosa nanofibrilada y/o celulosa nanocristalina.
6. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho material de nanocelulosa se caracteriza por un grado medio de polimerización de aproximadamente 100 a aproximadamente 1500, preferentemente de aproximadamente 300 a aproximadamente 700 o de aproximadamente 150 a aproximadamente 250.
7. El proceso de la reivindicación 1, comprendiendo además dicho proceso la hidrólisis de celulosa amorfa en glucosa en la etapa (b) y/o la etapa (c), la recuperación de dicha glucosa, y opcionalmente la fermentación de dicha glucosa en un producto de fermentación, comprendiendo además dicho proceso la recuperación, fermentación, o el tratamiento adicional de los azúcares hemicelulósicos obtenidos a partir de dicha hemicelulosa, preferentemente la fermentación de dichos azúcares hemicelulósicos para producir un monómero o precursor del mismo; la polimerización de dicho monómero para producir un polímero; y la combinación de dicho polímero y dicho material de nanocelulosa para formar un material compuesto polímero-nanocelulosa, y/o comprendiendo además dicho proceso la recuperación, combustión, o el tratamiento adicional de dicha lignina.
8. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho material de nanocelulosa es al menos parcialmente hidrófobo a través de la deposición de al menos cierta cantidad de dicha lignina sobre una superficie de dichos sólidos ricos en celulosa durante la etapa (b), o sobre una superficie de dicho material de nanocelulosa durante la etapa (c) o la etapa (d).
9. El proceso de la reivindicación 1, comprendiendo además dicho proceso la conversión química de dicho material de nanocelulosa en uno o más derivados de nanocelulosa, seleccionados preferentemente entre el grupo que consiste en ésteres de nanocelulosa, éteres de nanocelulosa, éter ésteres de nanocelulosa, compuestos de nanocelulosa alquilados, compuestos de nanocelulosa reticulados, compuestos de nanocelulosa funcionalizados con ácido, compuestos de nanocelulosa funcionalizados con base, y las combinaciones de los mismos.
10. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho ácido es dióxido de azufre que tiene una concentración de aproximadamente un 10 % en peso a aproximadamente un 50 % en peso, preferentemente de aproximadamente un

- 5 12 % en peso a aproximadamente un 30 % en peso, la cristalinidad de dichos sólidos ricos en celulosa es al menos un 70 %, la temperatura de fraccionamiento es de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 200 °C, preferentemente de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 170 °C, y el tiempo de fraccionamiento es de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 4 horas, preferentemente de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 2 horas; y dicho material de nanocelulosa tiene una cristalinidad de al menos un 70 %.
- 10 11. El proceso de la reivindicación 10, en el que durante la etapa (b), una parte de dicha lignina se deposita sobre una superficie de dichos sólidos ricos en celulosa, haciendo de ese modo que dichos sólidos ricos en celulosa sean al menos parcialmente hidrófobos.
- 15 12. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 5 o 6, en el que dicho material de nanocelulosa es hidrófobo, y en el que en la etapa (b) una parte de dicha lignina se deposita sobre una superficie de dichos sólidos ricos en celulosa, haciendo de ese modo que dichos sólidos ricos en celulosa sean al menos parcialmente hidrófobos, y en la etapa (c) se genera un material de nanocelulosa hidrófobo que tiene una cristalinidad de al menos un 60 %.
- 20 13. El proceso de la reivindicación 12, comprendiendo además dicho proceso la modificación química de dicha lignina para aumentar la hidrofobicidad de dicho material de nanocelulosa.
- 25 14. El proceso de la reivindicación 1, en el que la etapa (d)(ii) comprende la formación de un objeto estructural que incluye dicho material de nanocelulosa, o un derivado del mismo, la formación de una espuma o un aerogel que incluye dicho material de nanocelulosa, o un derivado del mismo, la formación de una película que comprende dicho material de nanocelulosa, o un derivado del mismo, preferentemente una película ópticamente transparente y flexible, o la formación de un revestimiento o precursor de revestimiento que comprende dicho material de nanocelulosa, o un derivado del mismo, preferentemente en el que dicho material de nanocelulosa es al menos parcialmente hidrófobo a través de la deposición de al menos cierta cantidad de dicha lignina sobre una superficie de dichos sólidos ricos en celulosa durante la etapa (b), o en el que dicho material de nanocelulosa es al menos parcialmente hidrófobo a través de la deposición de al menos cierta cantidad de dicha lignina sobre una superficie de dicho material de nanocelulosa durante la etapa (c) o la etapa (d) o en el que la etapa (d)(ii) comprende la combinación de dicho material de nanocelulosa, o un derivado del mismo, con uno o más de otros materiales, preferentemente con un polímero seleccionado entre poliolefinas, poliésteres, poliuretanos, poliamidas, o las combinaciones de los mismos, o con carbono para formar un material compuesto.
- 30 15. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho producto que contiene nanocelulosa se configura electroquímicamente para portar o almacenar una corriente o tensión eléctrica, se incorpora a un filtro, una membrana, u otro dispositivo de separación, se incorpora como aditivo a un revestimiento, una pintura, o un adhesivo, se configura como catalizador, sustrato de catalizador, o cocatalizador, se incorpora como aditivo de cemento, es un revestimiento de papel, se incorpora como agente espesante o modificador reológico, o se incorpora como aditivo a un fluido de perforación, preferentemente un fluido de recuperación de petróleo y/o un fluido de recuperación de gas.
- 35 40

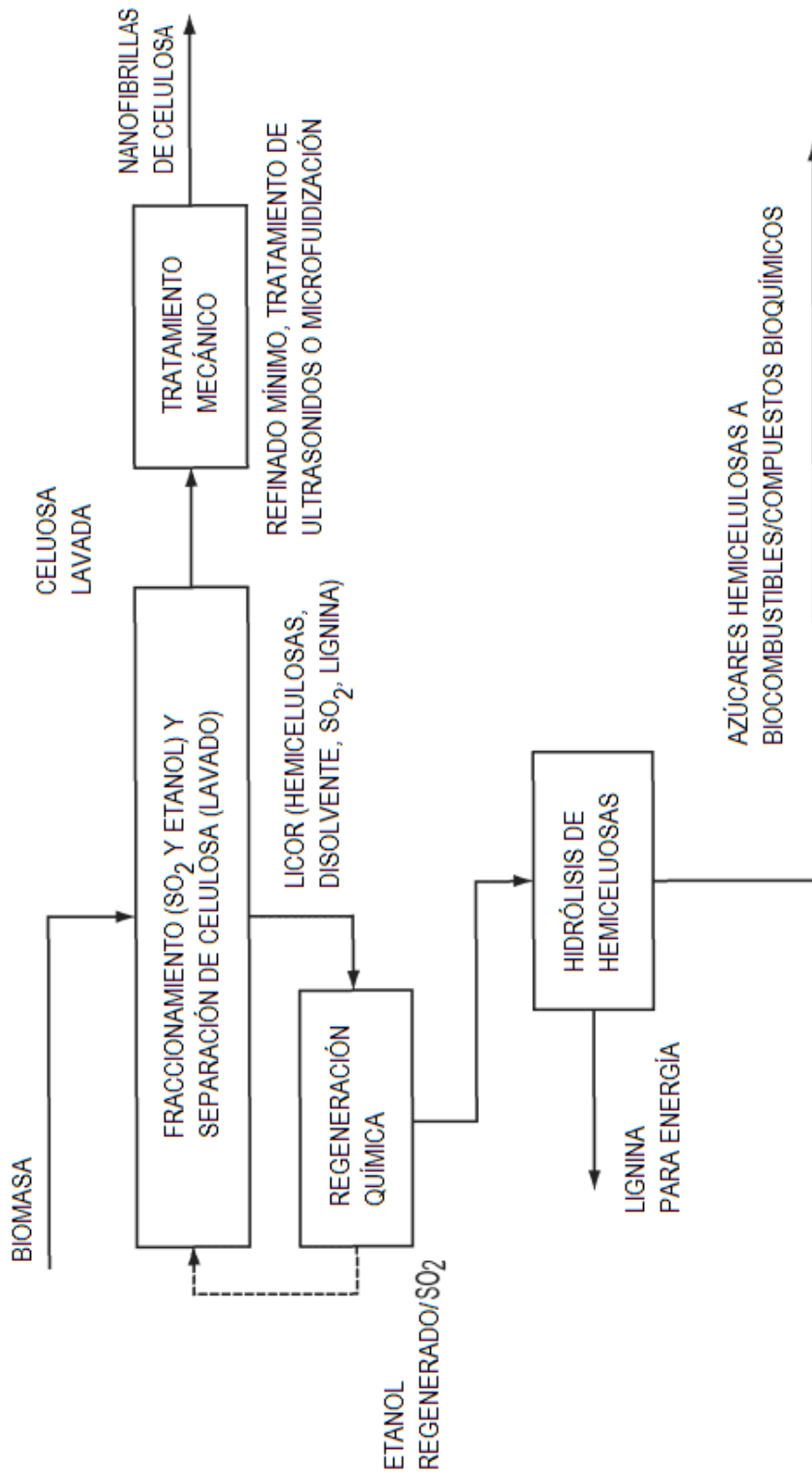


FIG. 1

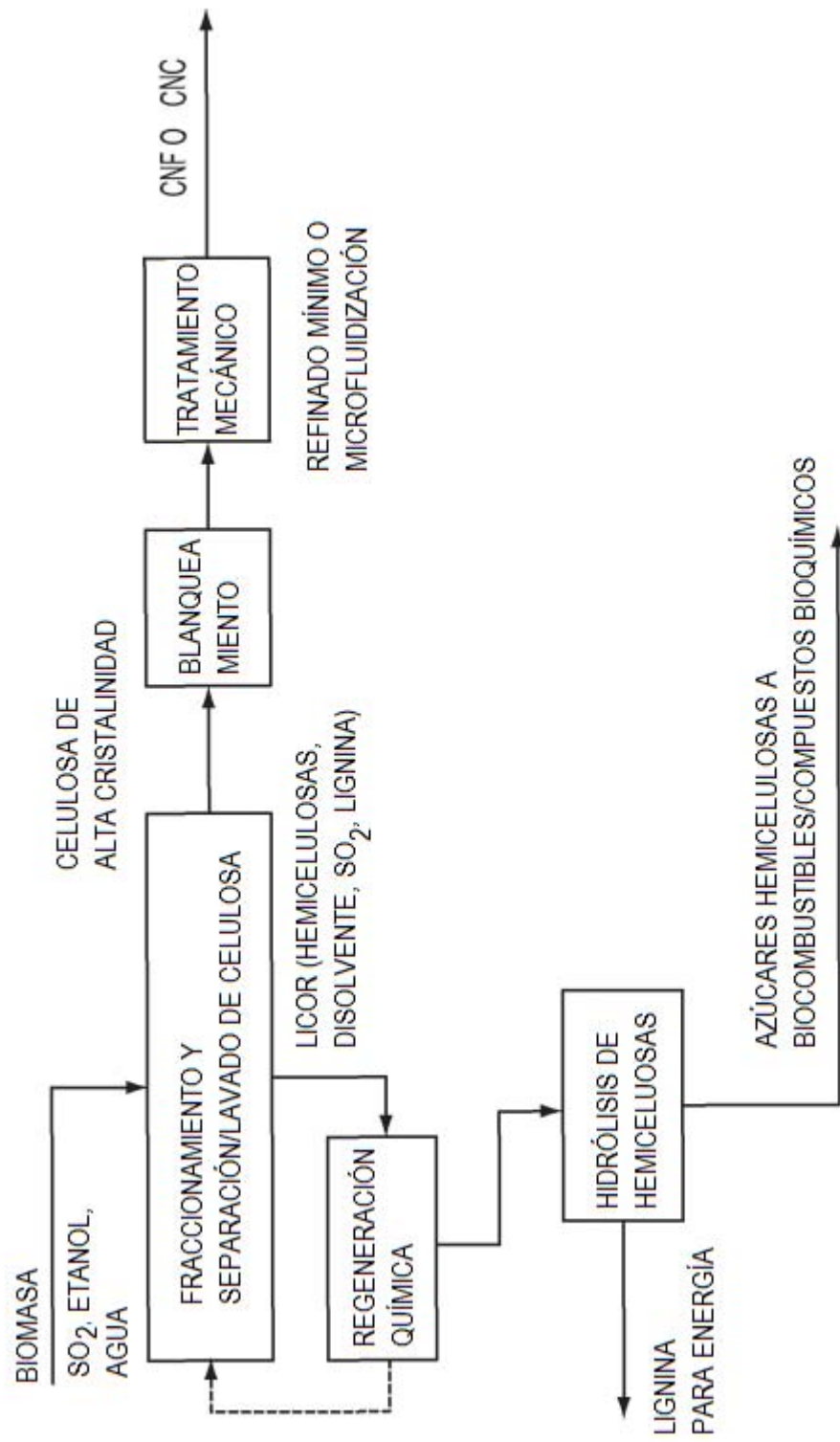


FIG. 2

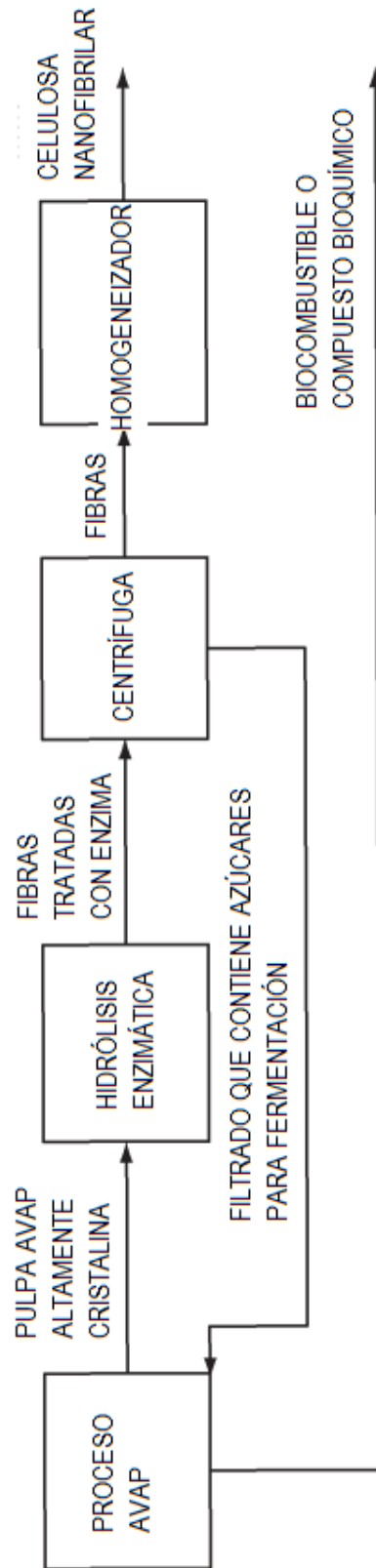


FIG. 3

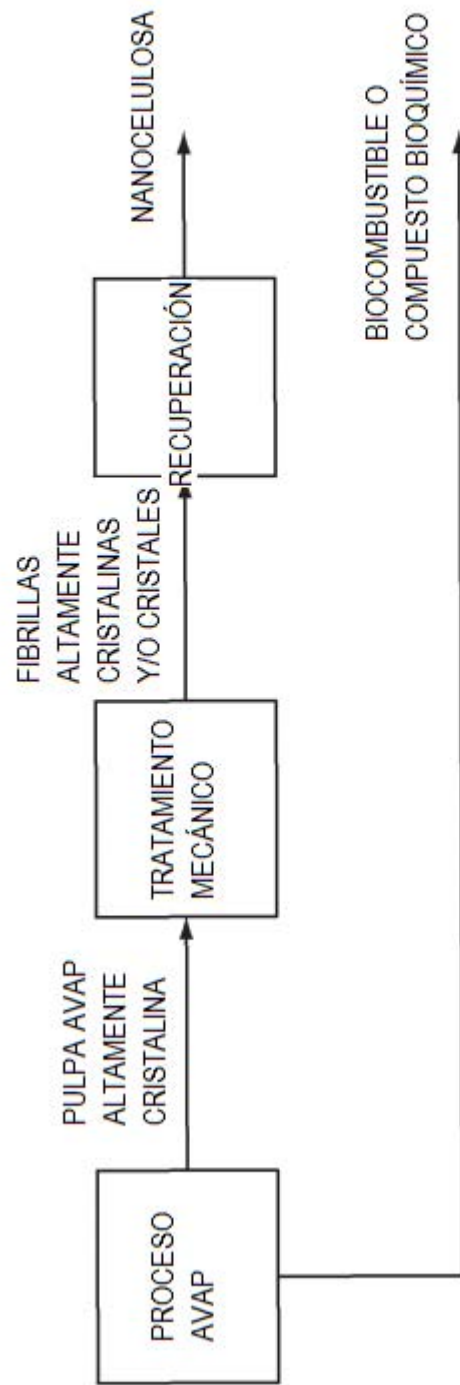


FIG. 4

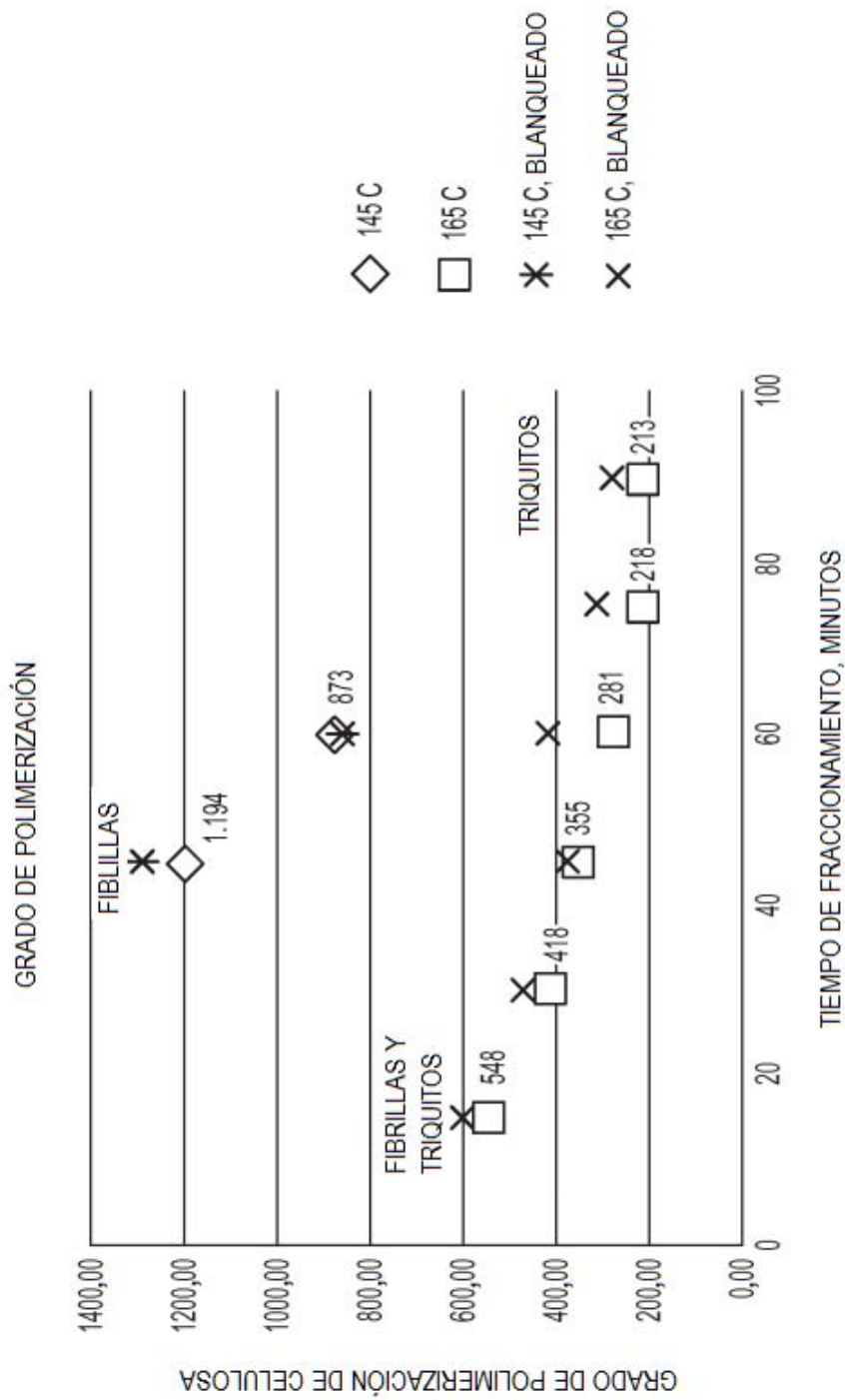


FIG. 5

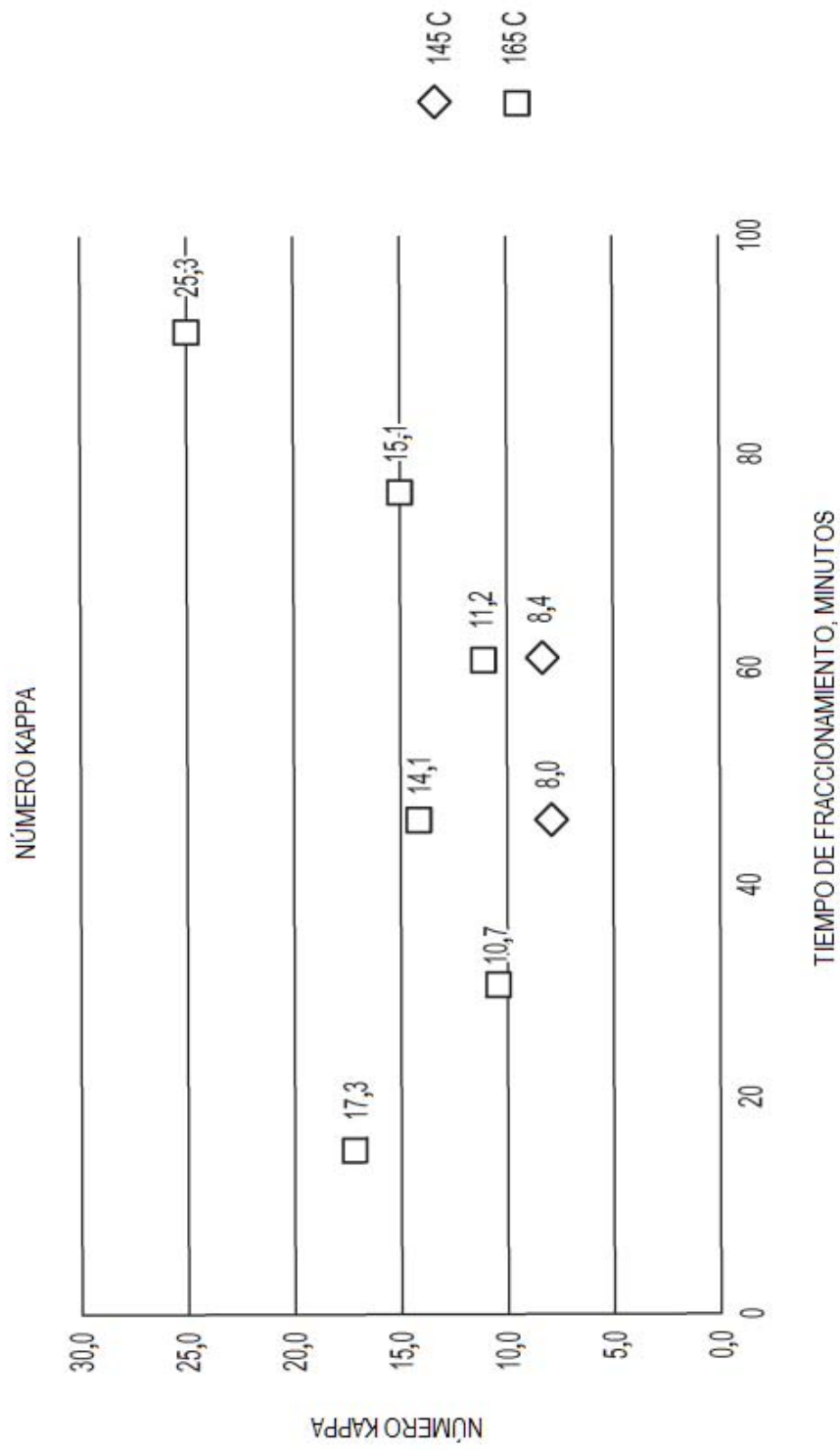


FIG. 6

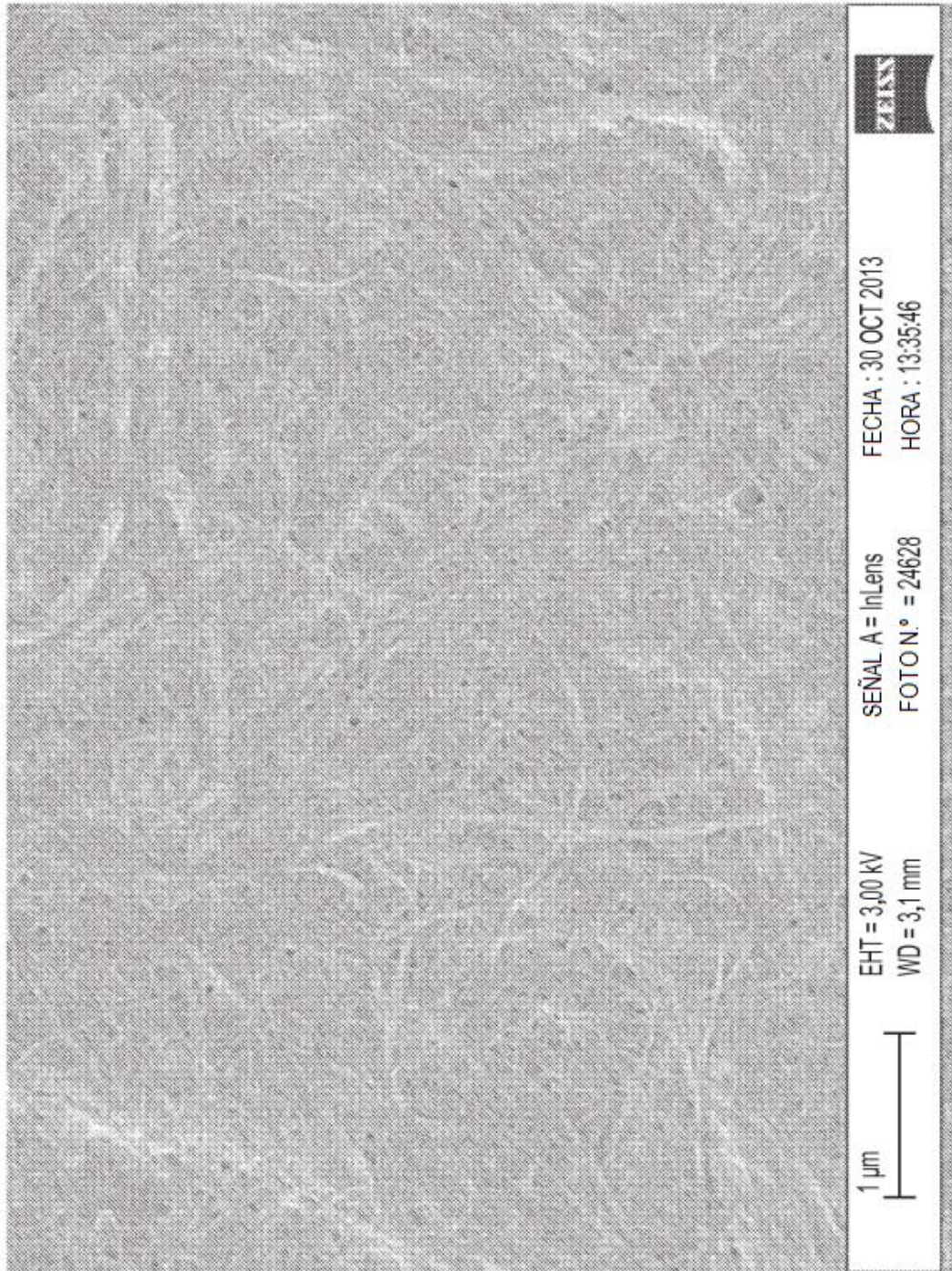


FIG. 7

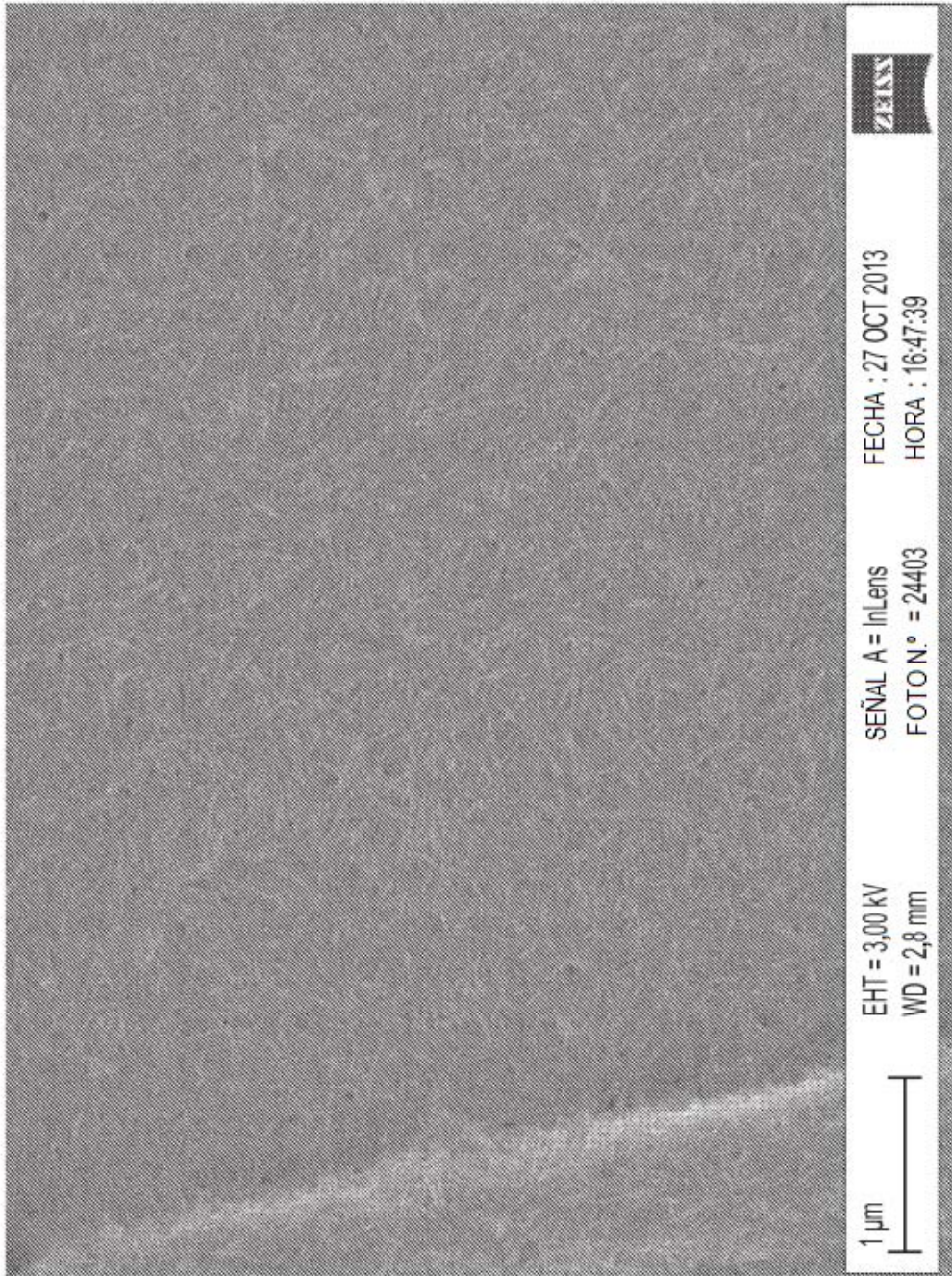


FIG. 8

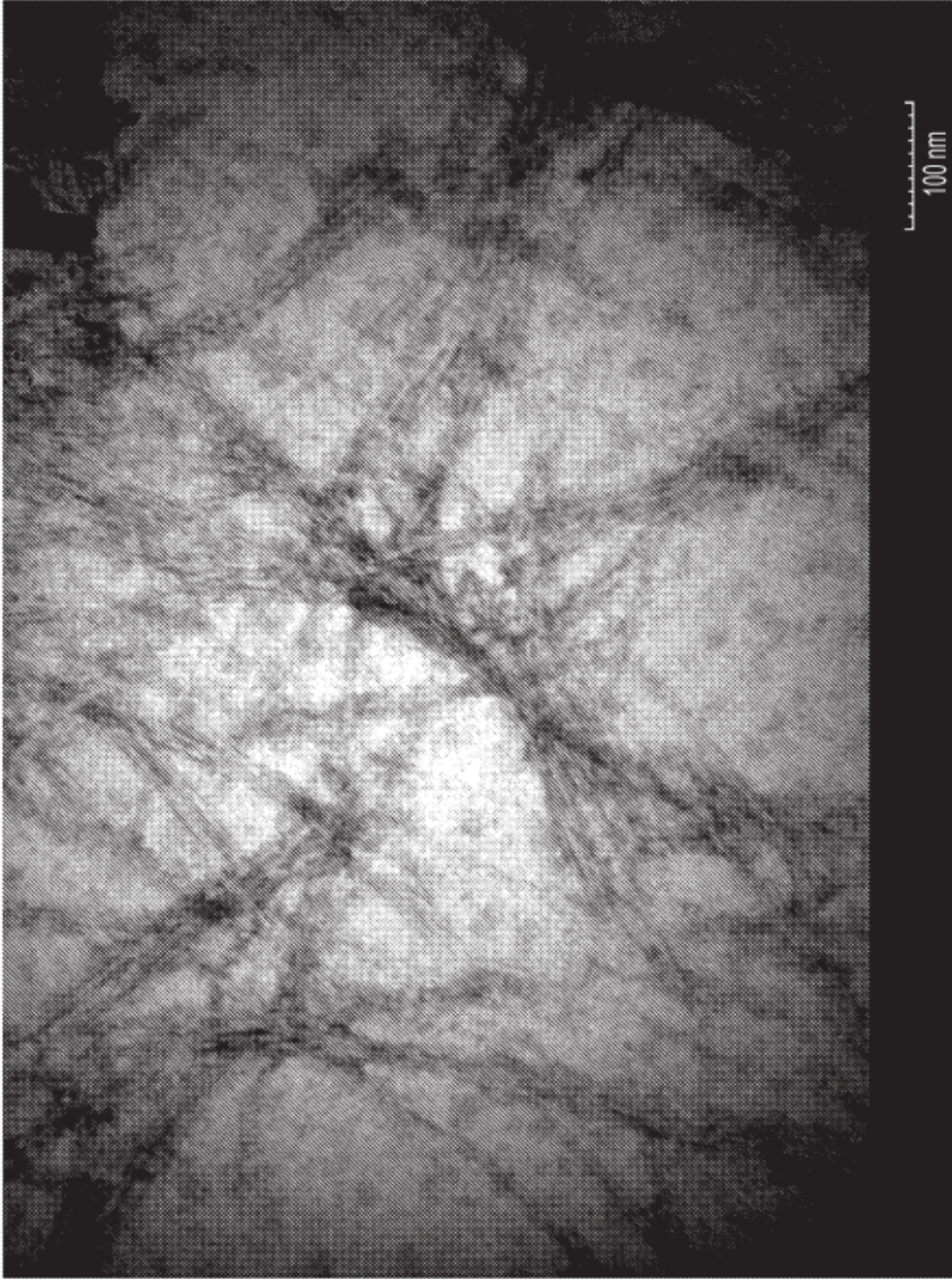


FIG. 9