

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 905**

51 Int. Cl.:

C08C 1/00 (2006.01)
C08C 1/02 (2006.01)
C08C 1/04 (2006.01)
C08C 2/06 (2006.01)
C08C 2/00 (2006.01)
C08C 2/02 (2006.01)
C08C 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.10.2015 PCT/EP2015/074334**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.04.2016 WO16062753**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2015 E 15787925 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 3209700**

54 Título: **Método integrado para procesar y utilizar la planta de guayule**

30 Prioridad:

22.10.2014 IT MI20141822

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.05.2019

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**BATTISTEL, EZIO;
RAMELLO, STEFANO y
QUERCI, CECILIA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 712 905 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

Método integrado para procesar y utilizar la planta de guayule

- 5 La presente invención se refiere a un método integrado para procesar y utilizar cada parte de la planta de guayule (*Parthenium argentatum*), incluidas las partes residuales, con el fin de producir no solo caucho natural, sino también compuestos que se pueden utilizar en el campo de la energía y en la producción de productos químicos, tales como por ejemplo bio-butadieno o butanodiolos y la producción en una bio-refinería.
- En la presente solicitud de patente, todas las condiciones de operación mencionadas en el texto se deben tomar como condiciones preferidas, incluso si esto no se establece explícitamente.
- 10 A los efectos de las presentes explicaciones, el término "comprenden" o "incluyen" también abarca el término "consisten en" o "consisten esencialmente en".
- A los efectos de las presentes explicaciones, a menos que se indique lo contrario, las definiciones de intervalo siempre incluyen los extremos.
- 15 Guayule es una planta arbustiva originaria de las regiones semiáridas del suroeste de los Estados Unidos y el norte de México. Esta planta acumula caucho natural en forma de látex, especialmente en la corteza (ramas y tallo). Además, dicha planta además produce resinas compuestas principalmente de compuestos terpénicos, más particularmente distribuidos en la fracción leñosa. Después de la extracción del caucho y la resina, la fracción lignocelulósica se puede utilizar como fuente de azúcares fermentables, mientras que las hojas se utilizan como fuente de aceites esenciales y ceras.
- 20 La eficiencia de extracción del caucho se reduce si las hojas están presentes durante el proceso de extracción, ya que dan lugar a la formación de partículas finas durante las sucesivas etapas de trituración. Esta materia particulada tiende a obstruir los sistemas de filtración, a reducir la estabilidad de las dispersiones de caucho diluido (látex) y, en última instancia, a aumentar el contenido de metal y cenizas (hasta un 20%, residuo inutilizable si la planta está quemada).
- 25 La patente de EE.UU. 2.434.412, que describe el método aplicado en el proyecto piloto de Saltillo (Coahuila en México), muestra que la tasa de recuperación de caucho es 10 puntos más baja cuando las plantas no están defoliadas.
- La patente de EE.UU. 2012/0063969 describe el uso de maquinaria mecánica o de separación por aire/densidad (sistema separador 14/16-18) que separa hojas, flores y ramas pequeñas, que constituyen aproximadamente el 30-35% de la planta. La fracción de hojas y flores se envía a un área de procesamiento posterior para otras aplicaciones que no se especifican en la solicitud de patente.
- 30 En la actualidad, las hojas se envían para combustión o se extienden como mejoradores del suelo.
- Las hojas contienen una fracción significativa de aceites esenciales que se pueden extraer cuantitativamente.
- El artículo de Scora et al. (Scora, RW, Kumamoto, J., J. Agric. Food Chem., 1979, 27) describe que el pineno y el limoneno son los componentes más abundantes en la fracción de aceite esencial y que dichos componentes son más abundantes en *Parthenium argentatum* que en otras especies del género *Parthenium*.
- 35 Utilizando el método de destilación por arrastre de vapor bajo una atmósfera de CO₂, los autores han obtenido un aceite que contiene de 60% a 80% de monoterpenos, cuya composición aproximada es la siguiente: 17-24% de α -pineno, 10-20% de β -pineno, 6-9% de sabineno, 6-9% de limoneno, 9-13% de terpinoleno y 6% de acetato de bornilo.
- 40 El pineno es un compuesto base importante para la síntesis química de compuestos utilizables en el sector de la fragancia. El limoneno solo se produce en una cantidad de aproximadamente 30000 toneladas/año (Swift, Karl A.D., Catalytic transformations of the major terpene feedstock, Topics in Catalysis, 2004, 27, 1-4).
- Actualmente, las resinas de terpeno naturales se sintetizan mediante polimerización de α y β -pineno, obtenidas mediante destilación del aceite de trementina (producido mediante destilación por arrastre de vapor de resina de pino/alerce).
- 45 El pineno se puede utilizar además para sintetizar adhesivos sintéticos. Por ejemplo, las solicitudes de patente WO 2008/147439, EP 2152511, EE.UU. 2008/300526 y JP 2010529227 describen un adhesivo (para piel húmeda) formado a partir de caucho guayule y un agente de pegajosidad basado en resina de guayule o politerpeno (poli α o β -pineno). La resina proporciona propiedades adhesivas hacia la piel húmeda y en agua, mientras que el componente de caucho confiere cohesión al adhesivo.
- 50 Las hojas están cubiertas por una capa delgada de cera, que es un componente minoritario del peso seco de las hojas (aproximadamente 1-3%). La cera de guayule tiene propiedades similares a las de la cera de carnauba. La cera se puede recuperar utilizando un disolvente orgánico (por ejemplo, hexano) y purificarse mediante extracción posterior con un alcohol (por ejemplo, metanol).

El artículo de J. Marvah *et al.* (J. Marvah, Wood Chem. & Techn. 14, 1994, 563) describe la extracción de las hojas con ciclohexano como disolvente y la posterior purificación mediante extracción con metanol, seguida de la cristalización de CHCl_3 , con un rendimiento de aproximadamente 2% respecto a las hojas secas.

5 El caucho de guayule natural está presente principalmente en la corteza y en el tejido leñoso de la planta en forma de una suspensión acuosa finamente dispersada dentro de las células de la planta (látex). La extracción y preparación del látex y del caucho se han descrito ampliamente en la literatura. Las patentes de EE.UU. 2006/149015, EE.UU. 7.923.039, WO 2007/081376, WO 2007/081376, EP 1969036, EP 1969036 y EE.UU. 2012/0063969 describen todos los aparatos y etapas en el proceso de recolección, extracción, concentración y caracterización del látex guayule.
10 También se describe la posibilidad de utilizar el bagazo en otros procesos como la extracción de resina y el uso de lignina, celulosa y hemicelulosa. Finalmente, también se describen todos los materiales que se pueden obtener a partir de guayule distintos del látex, tales como: resina, lignina, adhesivos, pesticidas, agentes antifúngicos, etanol, abrigo vegetal, mejoradores orgánicos del suelo, combustible, pellets, materiales de construcción y materiales aislantes.

15 Los documentos de EE.UU. 7.259.231, EE.UU. 2006/106183, WO 2007/046859, EE.UU. 2011/021743, EE.UU. 2008/015336, EP 1948715, EP 1948715, EP 1948715 describen métodos para extraer, separar, fraccionar y purificar biopolímeros de plantas (resina de guayule y caucho) mediante extracción con disolvente supercrítico (por ejemplo, SC-CO_2 que demuestra ser un buen disolvente para la resina pero no para el caucho), también utiliza co-disolventes polares y/o no polares para aumentar la extracción selectiva de resina o caucho. Las patentes enumeradas anteriormente describen varias aplicaciones que se detallan a continuación:

- 20 i) extracción simultánea de la resina y el caucho con SC-CO_2 y un co-disolvente no polar (por ejemplo, hexano, 1-hexeno o ciclohexano) seguido de fraccionamiento con SC-CO_2 ;
- ii) extracción selectiva de la resina con SC-CO_2 y co-disolvente polar (por ejemplo, H_2O , acetona o etanol) y posterior extracción del caucho con disolvente no polar.

25 Estas aplicaciones proporcionan una etapa opcional de pretratamiento de la planta, tal como por ejemplo la defoliación; una etapa de separación; una etapa de fraccionamiento y una etapa de purificación, pero una vez que la planta se ha dividido en sus componentes (ramas, hojas, resinas y caucho), solo se desarrolla la extracción de resina, describiéndose el proceso de extracción.

30 Los documentos de EE.UU. 7.790.036, EE.UU. 2009/099327, WO 2009/051606, EP 2205661, EP 2205661 describen métodos para extraer rápidamente biopolímeros, tal como caucho, a partir de plantas, tal como guayule, utilizando un disolvente conocido como "hexano expandido". "Hexano expandido" se define como un sistema binario de disolventes en el cual el co-disolvente CO_2 se utiliza para expandir el volumen y reducir la densidad del hexano. Aunque estos métodos se utilizan tanto para resinas como para caucho, dejan el bagazo lignocelulósico intacto, sin que exista ninguna indicación de uso del mismo.

35 El látex se utiliza para la preparación de artículos manufacturados mediante recubrimiento con película (por ejemplo, guantes) o componentes para aplicaciones especializadas en el campo biomédico (por ejemplo, catéteres, prótesis especializadas, como se describe, por ejemplo, en los documentos de EE.UU. 8.431,667 y WO 2009/078883 que reivindican la preparación de artículos basados en una película elástica delgada de un espesor inferior a 0,04 mm, a partir de caucho natural obtenido a partir de látex de guayule.

40 Los documentos EP 2183303, WO 2009/025675, EE.UU. 2009/054595, JP 2010/536987 y EP 2183303 describen un método para fabricar artículos a partir de caucho de guayule con propiedades físicas similares o superiores al caucho a partir de *Hevea brasiliensis*.

45 La solicitud de patente WO 2007/081376 reivindica un proceso de extracción para el caucho y la resina utilizando un disolvente (acetona) capaz de extraer cuantitativamente los componentes de la resina. El documento describe un método para extraer biopolímeros, por ejemplo, caucho natural, a partir de plantas distintas de *Hevea*, en particular a partir de guayule.

50 La extracción simultánea de la resina y el caucho se describe ampliamente en la literatura. La solicitud de patente WO 2013/134430 describe un método para extraer simultáneamente la resina y el caucho con una mezcla de disolventes, por ejemplo, acetona/hexano. La mezcla de extracción se compone de: 10-50% de materia vegetal, 50-90% de los dos disolventes (hexano/acetona o ciclohexano/acetona en una cantidad de 10-35%), 0,5-10% de agua de la planta. Los disolventes polares utilizados en el documento WO 2013/134430 son alcoholes C1 a C8, éteres y ésteres C2 a C8, éteres cíclicos C4 a C8, cetonas C3 a C8 y combinaciones de los mismos.

55 La solicitud de patente WO 2013/192217 describe algunos pretratamientos de biomasa para maximizar el material extraído de la planta (caucho y resina), mientras que la patente de EE.UU. 7.790.036 describe el uso de hexano expandido (es decir, mezclado con un disolvente apropiado) como un disolvente de extracción que demuestra ser más efectivo que el CO_2 supercrítico o el CO_2 y el hexano como co-disolvente.

Las condiciones para la extracción de la resina y el caucho se estudiaron en detalle en dos artículos que se citan a continuación:

- Salvucci M.E. *et al*, Industrial Crops and Products 30 (2009) 9-16 y
- K. Cornish *et al*, Industrial Crops and Products 41 (2013) 158-164).

5 Los artículos describen un método para la determinación cuantitativa de las diversas fracciones de resina y caucho con el método de 'Extracción Acelerada con Disolventes' (ASE, por sus siglas en inglés). Un disolvente polar, acetona o acetonitrilo, se utiliza para extraer la resina, mientras que un disolvente no polar (ciclohexano) se utiliza para extraer el caucho.

10 Toda la bibliografía citada describe métodos para optimizar las condiciones de almacenamiento, extracción y purificación del caucho y/o resina de la planta, independientemente de las condiciones necesarias para lograr la utilización completa de la fracción lignocelulósica residual que, sin embargo, constituye el 40-50% en peso del bagazo.

15 Después de la extracción y separación del disolvente, la resina se puede utilizar en muchos campos de aplicación (como se da a conocer en 9, 10 y 11 en la Figura 1). A este respecto, Nakajama (Guayule future development; F.S. Nakayama, Industrial Crops and Products 22 (2005) 3-13) ha resumido exhaustivamente muchas posibles aplicaciones de la resina de guayule en el curso de investigación y experimentación sobre un laboratorio y a escala piloto. Entre otros, el componente sesquiterpeno de las resinas (que incluye argentatina A y B) puede reemplazar compuestos sintéticos con una acción pesticida o fungicida (como se da a conocer en 10 en la Figura 1).

20 Por ejemplo, se ha demostrado que es posible, para combatir los nematodos parásitos, utilizar la resina en lugar del bromuro de metilo, una sustancia química peligrosa que se ha prohibido como agente antiparasitario debido a su toxicidad. Argentatina A (uno de los componentes principales de la resina de guayule) ha demostrado ser un inhibidor de acetilcolinesterasa con las consiguientes propiedades antimicrobianas.

25 La fracción de resina extraída se puede utilizar en aplicaciones de material de madera donde, como se confirmó experimentalmente, aumenta su resistencia a los agentes microbiológicos y atmosféricos. Nakayama (Nakayama, F.S. et al., Industrial Crops and Products 14 (2001) 105-111) descubrió que la resina de guayule utilizada para conservar artículos fabricados de madera es tan efectiva como los compuestos sintéticos convencionales (como se da a conocer en 9 en la Figura 1). Para aprovechar la resina presente en la madera de la planta, evitando así la etapa de extracción, se menciona la posibilidad de utilizar el material de madera obtenido directamente de la planta, que aún contiene la fracción de resina, en materiales compuestos con polietileno o con otros materiales de madera para la preparación de materiales compuestos para usos que requieren resistencia elevada al ataque de termitas y/o resistencia a hongos u otros microorganismos.

30 Las solicitudes de patente de EE.UU. 2009/0099309 y WO 2009/051605 describen un método para preparar un multipolímero termoplástico de resina de guayule haciendo reaccionar la resina (que contiene aproximadamente 20% de caucho de bajo peso molecular, LMR, por sus siglas en inglés), con un monómero insaturado, por ejemplo, seleccionado de estireno, éter vinílico, isopreno, metacrílico, acrílico (ácido, amida, éster), en un disolvente orgánico tal como, por ejemplo, tolueno.

35 La copolimerización aumenta la fuerza de cohesión, la transparencia y la estabilidad térmica y oxidativa de la resina, lo que hace posible la aplicación de fusión en caliente.

40 Los documentos WO 2008/147439, EP 2152511 y EE.UU. 2008/300526 describen materiales adhesivos para piel húmeda formados a partir de caucho de guayule y un agente de pegajosidad a base de resina de guayule o politerpeno (poli α o β -pineno). La resina proporciona propiedades adhesivas a la piel húmeda y en agua, mientras que el caucho imparte cohesión al adhesivo.

45 La técnica anterior describe la posibilidad de modificar los componentes de la resina de guayule a través de reacciones químicas con el fin de utilizarla como agente de pegajosidad o como componente para materiales compuestos. Por ejemplo, la solicitud de patente de EE.UU. 1985/4542191 describe el tratamiento con formaldehído, fenol-formaldehído o urea-formaldehído. Los métodos para obtener dichos agentes comprenden las siguientes etapas: tratamiento con formaldehído; tratamiento con fenol/formaldehído; tratamiento con urea/formaldehído; tratamiento con ácidos y tratamiento con sulfuros, y combinaciones de los mismos.

50 La desestructuración y sacarificación de la biomasa de guayule lignocelulósica no se ha estudiado exhaustivamente, como se desprende de un análisis de la técnica anterior. Se sabe que el bagazo de guayule se puede utilizar como fuente de azúcares después del tratamiento de desestructuración apropiado y la subsiguiente reacción de hidrólisis. Por ejemplo, el artículo de Srinivasan *et al.* (Srinivasan, N., Bioresource Technology 101 (2010) 9785-9791) investigó la sacarificación del bagazo de guayule mediante tratamiento de explosión con CO₂ supercrítico a alta presión (explosión con SC-CO₂). Después de la extracción del látex y la resina, el bagazo se sometió a un tratamiento de explosión a temperatura elevada, hasta 200°C, y a presiones elevadas, hasta 2,76 x 10⁷ Pa (4000 psi). El residuo lignocelulósico se trató luego con enzimas con el fin de completar la hidrólisis de la celulosa. El rendimiento total de hidrólisis a azúcares monoméricos (C5 y C6) fue del 86% en relación con el total de azúcares reductores inicialmente disponibles. Sin embargo, los mismos autores, en un estudio posterior, dan a conocer los resultados de la optimización de las condiciones y de los parámetros de tratamiento (Srinivasan, N. *et al.*, Biomass and Bioenergy 47, (2012), 451-458) utilizando la misma técnica (explosión con SC-CO₂) y concluyen que bajo las mejores condiciones se obtiene un

rendimiento total de hidrólisis a monómeros del 57% de los azúcares iniciales.

El método de sacarificación descrito en estos artículos implica el uso de temperaturas y presiones elevadas y, por lo tanto, no es ventajoso. Además, el rendimiento total de hidrólisis, después de la optimización, no supera el 57% bajo condiciones del método de temperatura y presión elevadas.

También se sabe que Chundawat (Chundawat S.P.S. *et al.* Industrial Crops and Products 2012, 37, 486-492) ha observado que la sacarificación de bagazo de guayule se puede realizar utilizando la tecnología AFEX, por sus siglas en inglés (explosión de fibra con amonio) como tecnología de pretratamiento de biomasa. Se investigaron varias formas de bagazo, tanto no procesadas como las obtenidas después de la extracción de la resina. Los mejores resultados se obtuvieron con el bagazo del que se había separado la resina, que dio un rendimiento global para la hidrólisis a azúcares monoméricos C5 y C6 de 44% en relación con los azúcares iniciales disponibles. Los azúcares resultantes en cualquier caso demostraron ser fermentables por las levaduras para producir etanol. Esta tecnología de pretratamiento utiliza amoníaco a alta presión, que se debe reciclar para que el método sea sostenible. Además, implica la sacarificación del bagazo con rendimientos no superiores al 44%. Además, se señala en el artículo que la hidrólisis de la celulosa del bagazo obtenida después de haber extraído el caucho (con agua básica) y la resina (con disolvente polar) en secuencia es menos eficiente que con la celulosa de toda la planta que no se ha tratado de ninguna manera.

Si está suficientemente purificada, la lignina se puede utilizar como fuente de compuestos químicos después de las reacciones apropiadas de despolimerización y/o derivatización. Alternativamente, se ha utilizado como un componente de relleno versátil en materiales poliméricos tales como, por ejemplo, plásticos y cauchos para mejorar las propiedades mecánicas y fisicoquímicas de los mismos. Por ejemplo, se puede utilizar en formulaciones de resina epoxi y resina fenol/formaldehído.

En el caso de los cauchos para neumáticos, la lignina actúa como un componente de refuerzo en lugar de negro de humo: en comparación con el último, es menos densa, no conductora, de color más claro y es capaz de reemplazar el negro de humo, a menudo mejorando las propiedades mecánicas y físico-químicas de la formulación.

La patente DE10057910-A1 describe la preparación de una lignina que se obtiene (modificada químicamente) con compuestos nucleófilos para producir ésteres, éteres o hemiacetales. Tal lignina se puede utilizar como aditivo o como relleno en la preparación de productos poliméricos, por ejemplo poliestireno, para aumentar la biodegradabilidad de los mismos.

Barzegari *et al.* describen el uso de lignina como relleno en poliestireno y copolímeros de etileno/estireno/butileno (Barzegari M.R. *et al.*, Polymer Composites, 2012, 33, 353-361). Se investigaron las propiedades reológicas y mecánicas de las mezclas que contienen cantidades crecientes (hasta el 80%) de lignina. Se observó que el módulo de elasticidad aumenta en función de la cantidad de lignina presente en el material compuesto.

Pucciariello *et al.* describen las propiedades físicas de algunas mezclas de lignina con polímeros sintéticos (Pucciariello R. *et al.* Polymer (2004), 45, 4159-4169). La lignina, procedente de la paja de cereal pretratada mediante explosión con vapor, se mezcló con polietileno de varias densidades y poliestireno. Se demostró que era posible procesar las mezclas utilizando las técnicas convencionales utilizadas para los polímeros termoplásticos. El módulo de elasticidad aumenta ligeramente en las mezclas que contienen lignina, mientras que la resistencia al estrés y el alargamiento disminuyen. La lignina además actúa como un estabilizador con respecto al deterioro causado por la radiación UV.

La posibilidad de usar lignina como fuente de compuestos orgánicos, biocombustibles e hidrógeno ha sido analizada por Azadi *et al.* (Azadi P., *et al.* Renewable and Sustainable Energy Reviews 2013, 21, 506-523). Se pueden utilizar varias técnicas a escala industrial para despolimerizar la lignina para producir compuestos orgánicos (aromáticos, incluido el fenol) o para convertirla en gas de síntesis que se puede utilizar para producir combustibles líquidos o intermedios y compuestos orgánicos (BTX, biomasa-a-). Por ejemplo, las aplicaciones de lignina (sin sulfonar, como la descrita en la presente invención) pueden ser en campos tales como betunes, aditivos para cemento, carbones activados, fibras de carbono, resinas fenólicas y en el sector alimentario, como la producción de vainillina sintética.

Estos tipos de aplicaciones en diversos campos industriales se enumeran en los documentos 'Top Value-Added Chemicals from Biomass - Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin', Vol. II, PNNL-16983, 2007 e incluyen el uso de lignina como fibras de carbono, como aditivo para polímeros y plásticos, como componente en la síntesis de resinas, materiales adhesivos y aglutinantes.

Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar un método integrado para la explotación de todos los componentes de la planta de guayule. La técnica anterior, por otra parte, solo describe la separación y el uso de los componentes individuales de la planta de guayule utilizando métodos que a menudo son independientes entre sí.

El solicitante ha ideado un método integrado que hace posible aprovechar cada parte de la planta de guayule.

En particular, el solicitante ha encontrado que el residuo sólido que se obtiene después de los procesos de extracción de las ceras y aceites esenciales se puede aprovechar ventajosamente para obtener resinas, lignina y azúcares

fermentables.

5 Los azúcares fermentables se pueden obtener a partir de hemicelulosa y celulosa y se pueden utilizar posteriormente para la producción de productos químicos, como bio-butadieno o butandioles, aceites microbianos y biocombustibles (a través de lípidos o triglicéridos).

10 Esto se debe a que la celulosa y la hemicelulosa se pueden hacer más fácilmente accesibles aplicando técnicas adecuadas de desestructuración de la biomasa que, por ejemplo, causan la destrucción de la interacción entre la celulosa y la lignina. De esta manera, la hemicelulosa y la celulosa se pueden degradar más fácilmente utilizando técnicas de hidrólisis apropiadas para producir azúcares simples (sacarificación) que se utilizarán como fuente nutritiva para los microorganismos fermentativos.

Aunque algunos ejemplos de desestructuración y sacarificación de la biomasa obtenida de la planta de guayule están presentes en la literatura, la utilización de esta fracción residual aún no se ha estudiado en detalle.

15 Un primer objeto de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar un método integrado que convierta y utilice cada parte de la biomasa derivada de la planta de guayule y que produzca una variedad de productos que se pueden aprovechar tanto por su valor energético como por sus productos químicos, tal como bio-butadieno, por ejemplo, en una bio-refinería.

20 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método integrado en el que las etapas de desestructuración y sacarificación permitan producir azúcares fermentables de manera más eficiente en términos de cantidad y calidad, en otras palabras, con un menor contenido de impurezas en comparación con otras técnicas ya conocidas y utilizadas en la técnica anterior.

Para este fin, el solicitante ha ideado un método integrado para procesar y utilizar cada parte de la planta de guayule (*Parthenium argentatum*) que comprende las siguientes etapas en secuencia:

- separar el tallo y las ramas (3) de las hojas (2) de dicha planta con un tratamiento mecánico (1)
- 25 - tratar las hojas (100) para producir ceras y aceites esenciales (102) y una fracción (101) que contiene celulosa, hemicelulosa (carbohidratos) y, en menor medida, sales, compuestos orgánicos y lignina;
- extraer (200) del tallo y de las ramas una fase líquida (4), formando así un primer residuo leñoso sólido (5), conocido como bagazo en el presente texto;
- tratar dicho primer residuo leñoso sólido (5) para preparar azúcares, resina, caucho y lignina.

30 El método integrado proporcionado por la presente solicitud de patente tiene la ventaja de aprovechar eficientemente y convenientemente toda la planta de guayule, que generalmente solo se utiliza selectivamente para producir caucho natural o resina.

35 El uso de todos los componentes de guayule también hace posible producir, además del caucho natural, compuestos que se pueden utilizar en varios sectores, incluido el sector de energía, alimentación, industrias farmacéuticas o madereras (como se da a conocer en 9,10 y 11 en la Figura 1), y más generalmente, en la producción de productos químicos. Estos incluyen, por ejemplo, monómeros utilizables para sintetizar polímeros y cauchos sintéticos, tales como butadieno.

El método integrado proporcionado por la presente invención permite la utilización de todas las fracciones obtenibles de la planta de guayule, que incluye las fracciones residuales, con referencia particular a la producción de azúcares fermentables obtenidos de la fracción lignocelulósica.

40 Otros propósitos y ventajas de la presente invención serán más evidentes a partir de la siguiente descripción y las figuras adjuntas, que se proporcionan puramente a modo de ejemplo no limitante.

La Figura 1 describe una realización preferida del método integrado según la presente invención en la que la sacarificación se lleva a cabo antes de la etapa de extracción de la resina.

45 La Figura 2 describe una realización preferida del método integrado según la presente invención en la que la etapa de extracción de resina se lleva a cabo antes de la sacarificación.

La Figura 3 describe una realización preferida del tratamiento de las hojas de la planta de guayule según la presente invención.

La figura 4 describe una realización preferida del tratamiento del tallo y las ramas de la planta de guayule, para extraer el látex, según la presente invención.

50 La figura 5 describe una realización preferida del tratamiento del tallo y las ramas de la planta de guayule, para extraer caucho, según la presente invención.

La Figura 6 describe una realización preferida de la extracción de resina del primer residuo leñoso sólido.

La figura 7 describe una realización preferida de la etapa de sacarificación.

Las figuras se describirán en detalle a continuación.

5 Descripción detallada de la invención

Con referencia a las Figuras 1-7, la presente invención proporciona un método integrado para procesar y utilizar cada parte de la planta de guayule (*Parthenium argentatum*) que comprende las siguientes etapas en secuencia:

- separar el tallo y las ramas (3) de las hojas (2) de dicha planta con un tratamiento mecánico (1);
- tratar las hojas (100) para producir ceras y aceites esenciales (102) y una fracción (101) que contiene celulosa, hemicelulosa (carbohidratos) y, en menor medida, sales, compuestos orgánicos y lignina;
- extraer (200) del tallo y de las ramas una fase líquida (4), formando así un primer residuo leñoso sólido (5), conocido como bagazo en el presente texto;
- tratar dicho primer residuo leñoso sólido (5) para preparar azúcares, resina, caucho y lignina.

En una realización preferida según la presente invención, el tratamiento del tallo y de las ramas (3) es una extracción con agua básica que forma una emulsión acuosa (4) y un primer residuo leñoso sólido (5) que contiene lignina, celulosa, hemicelulosa, resina y caucho residual. El látex concentrado (203 o 13 en las figuras 1 y 2) se extrae de dicha emulsión acuosa. El caucho natural (204 o 14 en la Figura 1 y 2) se puede obtener a partir del látex concentrado (203 o 13 en la Figura 1 y 2) con una etapa de coagulación adicional.

En una realización preferida según la presente invención, el tallo y las ramas (3) se tratan, por el contrario, mediante extracción con un disolvente orgánico no polar, preferiblemente seleccionados de alcanos lineales, ramificados y cíclicos que tienen de 5 a 12 átomos de carbono, conocido como alcanos C5-C12, que preferiblemente tienen de 6 a 8 átomos de carbono, conocido como alcanos C6-C8, más preferiblemente 5, 6, 7 y 8 átomos de carbono, alcanos más preferidos son aquellos seleccionados de n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano y ciclohexano y mezclas de los mismos, que forman una disolución orgánica (211) y un primer residuo leñoso sólido (5) que contiene hemicelulosa, celulosa y lignina. El caucho natural (212 o 14 en las Figuras 1 y 2) se extrae de dicha disolución orgánica, preferiblemente mediante precipitación con un disolvente polar, tal como por ejemplo, acetona, acetato de etilo o mezclas de los mismos, cuyo caucho también se puede redispersar posteriormente en agua para formar látex (216 o 13 en las figuras 1 y 2).

En una realización preferida, el método descrito y reivindicado en la presente solicitud de patente comprende las siguientes etapas en secuencia:

- separar el tallo y las ramas (3) de las hojas (2) de dicha planta con un tratamiento mecánico (1)
- tratar las hojas (100) para producir ceras y aceites esenciales (102), y una fracción sólida (101) que contiene celulosa, hemicelulosa (carbohidratos) y, en menor medida, sales, compuestos orgánicos y lignina;
- extraer (200) del tallo y de las ramas una fase líquida (4) y formar así un primer residuo leñoso sólido (5), llamado bagazo en el presente texto;
- extraer resina y caucho (300) de dicho primer residuo leñoso sólido(5) y formando así un quinto residuo leñoso sólido (19) que contiene lignina, hemicelulosa y celulosa;
- hidrolizar (400) dicho quinto residuo sólido (19) para formar azúcares que tienen 5 átomos de carbono (8) y un sexto residuo leñoso sólido (20) que contiene lignina y celulosa;
- hidrolizar dicho sexto residuo sólido (20) para convertir la celulosa en azúcares que tienen 6 átomos de carbono, conocido como C6 en el presente texto, y formando así un residuo sólido final (18) que contiene lignina y una cantidad de celulosa residual inferior al 20%.

Para los propósitos de la presente descripción y las reivindicaciones adjuntas, la frase "azúcares que tienen 5 átomos de carbono" significa un azúcar pentosa, o más simplemente una pentosa, que es un carbohidrato monosacárido compuesto de cinco átomos de carbono que tiene la fórmula química $C_5H_{10}O_5$. Para los propósitos de la presente descripción y las reivindicaciones adjuntas, la frase "azúcares que tienen 6 átomos de carbono" significa una azúcar de hexosa, o más simplemente una hexosa, que es un carbohidrato monosacárido compuesto de seis átomos de carbono que tienen la fórmula química $C_6H_{12}O_6$.

Con referencia a la Figura 2, el primer residuo leñoso sólido (5) se trata mediante extracción con un disolvente no polar orgánico (300), preferiblemente seleccionado de alcanos lineales, ramificados y cíclicos que tienen de 5 a 12 átomos de carbono, conocido como alcanos C5-C12, que tienen preferiblemente de 6 a 8 átomos de carbono, conocido como

alcanos C6-C8, más preferiblemente 5, 6, 7 y 8 átomos de carbono, alcanos más preferidos son aquellos seleccionados de n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano y ciclohexano y mezclas de los mismos, para separar resina y caucho (7), formando así un quinto residuo leñoso sólido (19) que contiene lignina, hemicelulosa y celulosa.

5 Dicho quinto residuo sólido (19) se somete posteriormente a sacarificación (400) en dos etapas. En la primera etapa, se lleva a cabo una hidrólisis ácida (404) para convertir la hemicelulosa en azúcares que tienen 5 átomos de carbono, conocido como C5 en el presente texto, y formando así un sexto residuo leñoso sólido (20) que contiene lignina y celulosa.

10 La hidrólisis ácida se lleva a cabo con un ácido fosfónico, un ácido orgánico de fórmula general: $R-PO(OH)_2$ (I), en la que R es un grupo alquilo lineal o ramificado, o un grupo aromático, o un grupo que contiene un heteroátomo.

El grupo alquilo puede contener preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono.

15 El grupo alquilo se selecciona preferiblemente de metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, isobutilo, pentilo, 1-metilbutilo, 1-etilpropilo, 2-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, n-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 2,2-dimetilbutilo o 2,3-dimetilbutilo.

El grupo aromático se selecciona preferiblemente de compuestos de fórmula: $R'-C_6H_5$ o $R'-C_{10}H_8$ donde R' es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, preferiblemente R' es un metilo.

20 El grupo que contiene un heteroátomo se selecciona preferiblemente de aquellos que contienen oxígeno (O), preferiblemente el grupo -OH o un grupo carbonilo; o que contiene nitrógeno (N), preferiblemente el grupo -NH₂ o el grupo -NH₂ N-sustituido; o que contiene fósforo (P), preferiblemente el grupo -CH₃OH-PO(OH)₂ (difosfonato).

25 Más preferidos son los ácidos alquilfosfónicos de la fórmula general $R-PO(OH)_2$ (I), en la que R es un grupo alquilo lineal o ramificado que puede contener de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono; más preferiblemente, R se selecciona de metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, isobutilo, pentilo, 1-metilbutilo, 1-etilpropilo, 2-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, n-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 2,2-dimetilbutilo o 2,3-dimetilbutilo.

Más preferidos son los ácidos fosfónicos de la fórmula general $R-PO(OH)_2$ (I), en la que R es un grupo que contiene un heteroátomo seleccionado de aquellos que contienen oxígeno (O), preferiblemente el grupo -OH o un grupo carbonilo; o que contiene nitrógeno (N), preferiblemente el grupo -NH₂ o el grupo -NH₂ N-sustituido; o que contiene fósforo (P), preferiblemente el grupo CH₂-PO(OH)₂ (difosfonato).

30 Entre los ácidos fosfónicos, los preferidos son los de la fórmula general $R-PO(OH)_2$ (I), en la que R es el grupo -CH₃OH-PO(OH)₂ (difosfonato) o ácido etidróico (conocido como ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico), o en la que R es el grupo metilo o ácido metanfosfórico (ácido metilfosfónico).

Preferiblemente, el pH durante la hidrólisis ácida está entre 0,6 y 1,6, preferiblemente entre 0,8 y 1,3, más preferiblemente entre 0,9 y 1.

35 La hidrólisis ácida se lleva a cabo preferiblemente en un intervalo de temperatura que se extiende desde 120°C a 160°C, más preferiblemente desde 130°C a 150°C, aún más preferiblemente a una temperatura de 140°C.

40 Posteriormente, dicho sexto residuo sólido (20) se somete a una hidrólisis adicional seleccionada de hidrólisis enzimática, química o termoquímica (402) para convertir la celulosa en azúcares que tienen 6 átomos de carbono, conocido como C6 en el presente texto, formando así un residuo sólido (18) que contiene lignina y una cantidad de celulosa residual inferior al 20%.

En una realización preferida, el método descrito y reivindicado en la presente solicitud de patente comprende las siguientes etapas en secuencia:

- separar el tallo y las ramas (3) de las hojas (2) de dicha planta con un tratamiento mecánico (1);

45 - tratar las hojas (100) para producir ceras y aceites esenciales (102), y una fracción sólida (101) que contiene celulosa, hemicelulosa (carbohidratos) y, en menor medida, sales, compuestos orgánicos y lignina;

- extraer (200) del tallo y de las ramas una fase líquida (4) y formar así un primer residuo leñoso sólido (5), conocido como bagazo en el presente texto;

- tratar el primer residuo leñoso sólido (5) para formar azúcares que tienen 5 átomos de carbono (8) formando así un segundo residuo sólido (15),

50 - tratar dicho segundo residuo sólido (15) para formar azúcares que tienen 6 átomos de carbono (16) y un tercer residuo sólido (17) (400),

- extraer resina y caucho (7) (300) de dicho tercer residuo sólido (17), formando un cuarto residuo leñoso (18) compuesto principalmente de lignina.

5 Según dicha realización preferida, véase Figura 1, el primer residuo leñoso sólido (5) se trata mediante un método de sacarificación de dos etapas.

En la primera etapa, la hidrólisis ácida (404) se lleva a cabo para convertir la hemicelulosa en azúcares que tienen 5 átomos de carbono, C5, formando un segundo residuo sólido (15) que contiene lignina, celulosa, caucho y resinas.

La hidrólisis ácida se lleva a cabo con un ácido fosfónico, un ácido orgánico de la fórmula general: $R-PO(OH)_2$ (I), en la que R es un grupo alquilo lineal o ramificado, o un grupo aromático, o un grupo que contiene un heteroátomo.

10 El grupo alquilo puede contener preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono.

El grupo alquilo se selecciona preferiblemente de metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, isobutilo, pentilo, 1-metilbutilo, 1-etilpropilo, 2-metilbutilo, 1,2 - dimetilpropilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, n-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 2,2-dimetilbutilo o 2,3-dimetilbutilo.

15 El grupo aromático se selecciona preferiblemente de compuestos de la fórmula: $R'-C_6H_5$ o $R'-C_{10}H_8$ donde R' es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, preferiblemente R' es un metilo.

El grupo que contiene un heteroátomo se selecciona preferiblemente de aquellos que contienen oxígeno (O), preferiblemente el grupo -OH o un grupo carbonilo; o que contiene nitrógeno (N), preferiblemente el grupo -NH₂ o el grupo -NH₂ N-sustituido; o que contiene fósforo (P), preferiblemente el grupo -CH₃OH-PO(OH)₂ (difosfonato).

20 Más preferidos son los ácidos alquilfosfónicos de la fórmula general $R-PO(OH)_2$ (I), en la que R es un grupo alquilo lineal o ramificado que puede contener de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono; más preferiblemente, R se selecciona de metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, isobutilo, pentilo, 1-metilbutilo, 1-etilpropilo, 2-metilbutilo, 1,2- dimetilpropilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, n-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 2,2-dimetilbutilo o 2,3-dimetilbutilo.

25 Más preferidos son los ácidos fosfónicos de la fórmula general $R-PO(OH)_2$ (I), en la que R es un grupo que contiene un heteroátomo seleccionado de aquellos que contienen oxígeno (O), preferiblemente el grupo -OH o un grupo carbonilo; o que contiene nitrógeno (N), preferiblemente el grupo -NH₂ o el grupo -NH₂ N-sustituido; o que contiene fósforo (P), preferiblemente el grupo CH₂-PO(OH)₂ (difosfonato).

30 Entre los ácidos fosfónicos, los preferidos son los de la fórmula general $R-PO(OH)_2$ (I), en la que R es el grupo -CH₃OH-PO(OH)₂ (difosfonato) o ácido etidróico (conocido como ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico), o en la que R es el grupo metilo o ácido metanfosfónico (ácido metilfosfónico).

Preferiblemente, el pH durante la hidrólisis ácida está entre 0,6 y 1,6, preferiblemente entre 0,8 y 1,3, más preferiblemente entre 0,9 y 1.

35 La hidrólisis ácida se lleva a cabo preferiblemente en un intervalo de temperatura que se extiende de 120°C a 160°C, más preferiblemente de 130°C a 150°C, aún más preferiblemente a una temperatura de 140°C.

Posteriormente, dicho segundo residuo sólido (15) se trata preferiblemente mediante hidrólisis seleccionada de hidrólisis enzimática, química o termoquímica (402) para convertir la celulosa en azúcares que tienen 6 átomos de carbono, C6, y formando así un tercer residuo sólido (17) que comprende lignina, resina, caucho residual y una cantidad de celulosa residual inferior al 20%.

40 El tercer residuo sólido (17) se somete después a extracción con un disolvente orgánico (300) seleccionado de acetona, alcoholes, acetatos de etilo y mezclas de los mismos para separar la resina y el caucho residual (7) de un cuarto residuo sólido (18) que contiene lignina y una cantidad de celulosa inferior al 20%.

45 Esta secuencia particular y preferida de operaciones, la sacarificación (400) que precede a la extracción de la resina (300), ofrece la ventaja de extraer la resina con una sola etapa de extracción utilizando disolventes orgánicos. Al utilizar la secuencia inversa, es decir, realizar primero la extracción de resina (300) y posteriormente la sacarificación (400), son necesarias dos extracciones sucesivas con disolventes orgánicos si la resina se debe recuperar cuantitativamente.

La recuperación de los azúcares C5 y C6 antes de la extracción de la resina da como resultado una mayor conversión y rendimiento de azúcares monoméricos fermentables que los que se obtendrían con la secuencia inversa. La Tabla 1 muestra los rendimientos y los resultados de conversión en relación con algunos ejemplos.

50 Los componentes de polisacárido, hemicelulosa y celulosa se pueden hidrolizar para formar sus componentes monoméricos simples, tales como por ejemplo la glucosa (C6) obtenida a partir de celulosa, y una mezcla de azúcares C5, en una proporción de hasta el 80%, tales como por ejemplo xilosa y arabinosa, obtenida a partir de la hemicelulosa.

- Los azúcares monoméricos obtenidos de esta manera se pueden utilizar ventajosamente como fuente de carbono en procesos de fermentación para producir alcoholes, tales como por ejemplo etanol y butanol, dioles, tales como por ejemplo 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol o 2,3-butanodiol, y otros productos químicos que se pueden obtener mediante fermentación.
- Después de una reacción de deshidratación apropiada, los dioles se pueden utilizar para producir butadieno que se puede utilizar como un monómero para la síntesis de bio-polibutadieno. O tales azúcares se pueden utilizar para la síntesis fermentativa de lípidos, triglicéridos con un alto contenido de ácidos insaturados (por ejemplo, ácido oleico) u otros intermedios y productos.
- Dichos alcoholes, dioles, lípidos u otros intermedios o productos, se pueden utilizar ventajosamente en la industria química o en la formulación de combustibles para automóviles.
- Después de la hidrólisis ácida, el bagazo contiene guayulina A y B hidrolizada para formar parteniol, y ácido hidroxibenzoico y cinámico. El parteniol se puede recuperar después mediante precipitación selectiva con alcoholes, por ejemplo, metanol, sin recurrir a una hidrólisis adicional de las guayulinas. El parteniol es un compuesto activo contra las termitas y un importante compuesto de base para la síntesis de productos de perfumería o productos para controlar plagas de insectos.
- Con referencia a la Figura 6, en una realización preferida de la presente invención, el primer residuo leñoso sólido (5) se trata previamente mediante hidrólisis ácida (404) para convertir la hemicelulosa en azúcares C5 (8), formando un segundo residuo sólido (15) que contiene celulosa, resina, caucho residual y lignina.
- La hidrólisis ácida se lleva a cabo con un ácido fosfónico, un ácido orgánico de la fórmula general: $R-PO(OH)_2$ (I), en la que R es un grupo alquilo lineal o ramificado, o un grupo aromático, o un grupo que contiene un heteroátomo.
- El grupo alquilo puede contener preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono.
- El grupo alquilo se selecciona preferiblemente de metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, isobutilo, pentilo, 1-metilbutilo, 1-etilpropilo, 2-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, n-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 2,2-dimetilbutilo o 2,3-dimetilbutilo.
- El grupo aromático se selecciona preferiblemente de compuestos de la fórmula: $R'-C_6H_5$ o $R'-C_{10}H_8$ donde R' es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, preferiblemente R' es un metilo.
- El grupo que contiene un heteroátomo se selecciona preferiblemente de aquellos que contienen oxígeno (O), preferiblemente el grupo -OH o un grupo carbonilo; o que contiene nitrógeno (N), preferiblemente el grupo -NH₂ o el grupo -NH₂ N-sustituido; o que contiene fósforo (P), preferiblemente el grupo -CH₃OH-PO(OH)₂ (difosfonato).
- Más preferidos son los ácidos alquifosfónicos de la fórmula general $R-PO(OH)_2$ (I), en la que R es un grupo alquilo lineal o ramificado que puede contener de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono; más preferiblemente, R se selecciona de metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, isobutilo, pentilo, 1-metilbutilo, 1-etilpropilo, 2-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, n-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 2,2-dimetilbutilo o 2,3-dimetilbutilo.
- Más preferidos son los ácidos fosfónicos de la fórmula general $R-PO(OH)_2$ (I), en la que R es un grupo que contiene un heteroátomo seleccionado de aquellos que contienen oxígeno (O), preferiblemente el grupo -OH o un grupo carbonilo; o que contiene nitrógeno (N), preferiblemente el grupo -NH₂ o el grupo -NH₂ N-sustituido; o que contiene fósforo (P), preferiblemente el grupo CH₂-PO(OH)₂ (difosfonato).
- Entre los ácidos fosfónicos, los que son preferidos son los de la fórmula general $R-PO(OH)_2$ (I), en la que R es el grupo -CH₃OH-PO(OH)₂ (difosfonato) o ácido etidróico (conocido como ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico), o en la que R es el grupo metilo o ácido metanofosfórico (ácido metilfosfónico).
- Preferiblemente, el pH durante la hidrólisis ácida está entre 0,6 y 1,6, preferiblemente entre 0,8 y 1,3, más preferiblemente entre 0,9 y 1.
- La hidrólisis ácida se lleva a cabo preferiblemente en un intervalo de temperatura que se extiende de 120°C a 160°C, más preferiblemente de 130°C a 150°C, aún más preferiblemente a una temperatura de 140°C.
- Dicho segundo residuo sólido (15) se somete posteriormente a extracción con un disolvente orgánico no polar, preferiblemente seleccionado entre alcanos lineales, ramificados y cíclicos que tienen de 5 a 12 átomos de carbono, conocido como alcanos C5-C12, preferiblemente que tienen de 6 a 8 átomos de carbono, conocido como alcanos C6-C8, más preferiblemente 5, 6, 7 y 8 átomos de carbono, alcanos más preferidos son aquellos seleccionados entre n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano y ciclohexano y mezclas de los mismos, para formar una disolución orgánica (305) y un primer residuo leñoso sólido que contiene hemicelulosa, celulosa y lignina (306). La disolución orgánica se extrae con un disolvente orgánico polar (307), que se selecciona preferiblemente de acetona, alcoholes, acetatos de etilo y mezclas de los mismos para separar, mediante precipitación, el caucho (310) de las resinas que permanecen

en la disolución (312), mientras que la fracción sólida se somete a métodos preferiblemente seleccionados de hidrólisis enzimática o hidrólisis química o termoquímica (311) para obtener un residuo leñoso sólido que contiene al menos 80% de lignina (308) y azúcares C6 de celulosa (309).

- 5 Toda la planta de guayule se corta en el cuello del tallo y se deshoja mecánicamente (1) de manera que se separe el tallo y las ramas (3) de las hojas (2).

Las hojas combinadas constituyen el 30-50% del peso seco de toda la planta. Las hojas se separan de la planta antes de la etapa de extracción de látex debido a que su contenido de caucho varía de solo 0,5% a 1,7% en peso, con respecto al peso total de la planta, y representa menos del 20% del caucho total. En consecuencia, el tratamiento de extracción de caucho se centra únicamente en la parte leñosa de las ramas y el tallo que contienen más del 80% del caucho.

Se hace referencia a la siguiente descripción de las Figuras 1 y 4.

Las hojas (2) se pueden tratar (100) para obtener ceras y aceites esenciales (102), preferiblemente con un método seleccionado de extracción con disolventes, o por extracción por arrastre de vapor, o por extracción con CO₂ supercrítico.

Una vez que las ceras y los aceites esenciales se han separado de las hojas, queda una fracción sólida (101) que contiene celulosa, hemicelulosa y, en menor medida, lignina, sales y compuestos orgánicos.

En una realización preferida, la fracción sólida (101) se trata mediante sacarificación (400). El método de sacarificación (400) ya se ha descrito en el presente texto y conduce a la formación, en dos etapas sucesivas, de azúcares que tienen 5 átomos de carbono (C5) (8) y 6 átomos de carbono (C6) (16). La primera etapa continua preferiblemente por hidrólisis ácida (404) con un ácido orgánico seleccionado de ácidos fosfónicos de la fórmula general R-PO(OH)₂ (I) o de ácidos alquilsulfónicos de la fórmula general R¹-SO₃H (II).

Según la presente invención, R se selecciona de un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo aromático o un grupo que contiene un heteroátomo.

25 Según la presente invención, R¹ se selecciona de un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono.

El grupo alquilo R puede contener preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono.

30 Cuando R es un grupo alquilo, dicho grupo se selecciona preferiblemente de metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, isobutilo, pentilo, 1-metilbutilo, 1-etilpropilo, 2-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, n-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 2,2-dimetilbutilo o 2,3-dimetilbutilo.

Cuando R es un grupo aromático, dicho grupo se selecciona preferiblemente de compuestos de la fórmula: R'-C₆H₅ o R'-C₁₀H₈ donde R' es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, preferiblemente R' es un metilo.

35 Cuando R es un grupo que contiene un heteroátomo, dicho grupo se selecciona preferiblemente de aquellos que contienen oxígeno (O), preferiblemente el grupo -OH o un grupo carbonilo; o que contiene nitrógeno (N), preferiblemente el grupo -NH₂ o el grupo -NH₂ N-sustituido; o que contiene fósforo (P), preferiblemente el grupo -CH₂-PO(OH)₂ (difosfonato).

40 El grupo alquilo R¹ se selecciona preferiblemente de metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, isobutilo, pentilo, 1-metilbutilo, 1-etilpropilo, 2-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, n-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 2,2-dimetilbutilo o 2,3-dimetilbutilo.

45 Más preferidos son los ácidos alquilsulfónicos de la fórmula general R-PO(OH)₂ (I), en la que R es un grupo alquilo lineal o ramificado que puede contener de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono; más preferiblemente, R se selecciona de metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, isobutilo, pentilo, 1-metilbutilo, 1-etilpropilo, 2-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, n-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 2,2-dimetilbutilo o 2,3-dimetilbutilo.

50 Más preferidos son los ácidos fosfónicos de la fórmula general R-PO(OH)₂ (I), en la que R es un grupo que contiene un heteroátomo seleccionado de aquellos que contienen oxígeno (O), preferiblemente el grupo -OH o un grupo carbonilo; o que contiene nitrógeno (N), preferiblemente el grupo -NH₂ o el grupo -NH₂ N-sustituido; o que contiene fósforo (P), preferiblemente el grupo CH₃-PO(OH)₂ (difosfonato).

Entre los ácidos fosfónicos, los preferidos son los de la fórmula general R-PO(OH)₂ (I), en la que R es el grupo -CH₃OH-PO(OH)₂ (difosfonato) o ácido etidróico (conocido como ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico), o en la que R es el grupo metilo o ácido metanfósforo (ácido metilfosfónico).

De los ácidos alquilsulfónicos, se prefiere el ácido metanosulfónico (CH₃-SO₃H).

Preferiblemente, el pH durante la hidrólisis ácida está entre 0,6 y 1,6, preferiblemente entre 0,8 y 1,3, más preferiblemente entre 0,9 y 1.

- 5 La hidrólisis ácida se lleva a cabo preferiblemente en un intervalo de temperatura que se extiende de 120°C a 160°C, más preferiblemente de 130°C a 150°C, aún más preferiblemente a una temperatura de 140°C.

Después de la hidrólisis ácida, se producen los azúcares C5 (8) y el segundo residuo sólido (15, 20).

- 10 La segunda etapa proporciona hidrólisis, preferiblemente seleccionada entre hidrólisis enzimática o hidrólisis química o termoquímica (402) para formar azúcares C6 (16) y un residuo sólido (17 o 18) que contiene lignina sola o lignina junto con caucho y resina.

Tanto los azúcares C5 como los azúcares C6 se pueden utilizar para producir productos químicos, aceites microbianos y biocombustibles (12) mediante fermentación (403).

- 15 Las hojas contienen hasta 7-8% en peso de sustancias resinosas ricas en aceites esenciales que representan más del 75% de todos los aceites esenciales presentes en la planta. Además del contenido de caucho y resina, las hojas tienen una composición similar a la del resto de la planta, suplementadas con pequeñas cantidades (aproximadamente 1% de su peso fresco) de aceites esenciales, que contienen principalmente terpenos (sesquiterpenos) y ceras. Los aceites esenciales y las ceras son productos de alto valor añadido que se utilizan principalmente para producir productos farmacéuticos y compuestos para fragancias y perfumería (103). Los aceites esenciales se pueden utilizar en el sector alimentario (sabores o suplementos) o en el campo de la cosmética y la producción de fragancias (que es el mercado más grande en términos cuantitativos).
- 20

Otro uso de los aceites esenciales es la producción de adhesivos especiales (agentes de pegajosidad). En este caso, los componentes de los aceites se polimerizan entre sí para producir un adhesivo natural o se hacen reaccionar con otros componentes, como fenol o estireno, mediante copolimerización para producir adhesivos sintéticos.

- 25 Un método preferido para obtener ceras y aceites esenciales es la destilación por arrastre de vapor de las hojas cosechadas mientras aún están frescas. En el caso de los aceites sensibles al calor, la extracción con disolvente se utiliza preferiblemente con grasas naturales o con CO₂ supercrítico. Aunque el contenido de aceite esencial en hojas de guayule es de aproximadamente 1% en relación con el peso fresco, esta cantidad está en línea con o incluso es mayor que los valores encontrados en muchas plantas, cuyos aceites esenciales se extraen y se utilizan para producir preparaciones comerciales.

- 30 Tanto los aceites esenciales como las resinas presentes en las hojas tienen propiedades que a menudo son dañinas o irritantes cuando se utilizan en la preparación de alimentos para animales, como se desprende de los siguientes artículos:

- Hernandez I.T. Tech. Pecuaría Mexico, 1976, 31.89 y

- 35 - Banigan, T.F., Verbiscar, A.J., Weber, C.W., 1982. (Composition of guayule leaves, seed, and wood. J. Agric. Food Chem. 30, 427-481).

Estos artículos describen que las hojas de guayule son aceptables como componente en alimentos para animales solo si se retira la resina. Por este motivo, la resina se debe extraer antes de formular los piensos.

- 40 Se sabe que las resinas se pueden extraer utilizando disolventes orgánicos (por ejemplo, ciclohexano) y mediante técnicas más selectivas, tal como preferiblemente la extracción por arrastre de vapor o la extracción con CO₂ supercrítico.

Las hojas de guayule también se pueden utilizar eficazmente como mejoradores de los suelos agrícolas, ya que tienen una acción reguladora del crecimiento microbiana o bacteriana, como se desprende de los siguientes artículos:

- Bultman, J.D., Gilbertson, R.K., Adaskaveg, J., Amburgey, T.L., Parikh, S.V., Bailey, C.A., 1991, (The efficacy of guayule resin as a pesticide. Bioresour. Technol. 35, 1997-2001) y

- 45 - Nakayama, F.S., Vinyard, S.H., Chow, P., Bajwa, D.S., Youngquist, J.A., Muehl, J.H., Krzysik, A.M., 2001 (Guayule como conservante de madera) Ind. Crops Prod. 14, 105-111.

Estos artículos describen que algunos componentes terpénicos de la resina tienen una acción antimicótica efectiva.

- 50 El artículo de Maatooq G.T. y Hoffmann J.J. (Fungistatic sesquiterpenoids from Parthenium, Phytochemistry, 1996, 43, 67-69), por otro lado, declara que son los componentes sesquiterpénicos los que son responsables de la actividad fungicida.

Entre las fuentes alternativas de caucho natural, el guayule es de particular interés debido a su bajo contenido de

proteínas, las sustancias potencialmente alergénicas que, en contraste, están presentes en una cantidad claramente mayor en el caucho natural extraído del árbol *Hevea brasiliensis*. Por esta razón, el caucho *Hevea* tiene una alta reactividad alergénica cuando se utiliza para producir productos que se utilizan en contacto con la piel.

5 Aunque la extracción del látex del componente lignocelulósico es el propósito fundamental del cultivo y la producción de biomasa de guayule, si se desea obtener un alto nivel de eficiencia y un rendimiento económico aceptable de toda la cadena de producción, también es necesario usar y después utilizar la fracción de polisacárido que comprende hemicelulosa, celulosa e inulina, así como los otros componentes de la planta, tales como resinas, aceites esenciales, ceras y lignina.

10 Un método preferido para utilizar el látex de guayule y el caucho se muestra en la Figura 4 (método para obtener el látex) y en la Figura 5 (método para obtener el caucho).

15 Con referencia a la Figura 4, después de la trituración en un molino, el tallo y las ramas (3) se someten a extracción con una disolución acuosa básica (200-A), separando así una emulsión acuosa (201), que se estabiliza mediante detergentes apropiados a partir de un primer residuo leñoso sólido o bagazo (5) mediante métodos físicos, preferiblemente mediante prensado. El bagazo (5) obtenido contiene lignina, celulosa, hemicelulosa, caucho residual y resina y se puede tratar mediante sacarificación en dos etapas (400) en las que la hidrólisis ácida se lleva a cabo con un ácido fosfónico, un ácido orgánico de la fórmula general: R-PO(OH)₂ (I), en la que R es un grupo alquilo lineal o ramificado, o un grupo aromático, o un grupo que contiene un heteroátomo.

20 El grupo alquilo puede contener preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono.

El grupo alquilo se selecciona preferiblemente de metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, isobutilo, pentilo, 1-metilbutilo, 1-etilpropilo, 2-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, n-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 2,2-dimetilbutilo o 2,3-dimetilbutilo.

25 El grupo aromático se selecciona preferiblemente de compuestos de la fórmula: R'-C₆H₅ o R'-C₁₀H₈ donde R' es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, preferiblemente R' es un metilo.

El grupo que contiene un heteroátomo se selecciona preferiblemente de aquellos que contienen oxígeno (O), preferiblemente el grupo -OH o un grupo carbonilo; o que contiene nitrógeno (N), preferiblemente el grupo -NH₂ o el grupo -NH₂ N-sustituido; o que contiene fósforo (P), preferiblemente el grupo -CH₃OH-PO(OH)₂ (difosfonato).

30 Más preferidos son los ácidos alquilfosfónicos de la fórmula general R-P-O(OH)₂ (I), en la que R es un grupo alquilo lineal o ramificado que puede contener de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono; más preferiblemente, R se selecciona de metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, isobutilo, pentilo, 1-metilbutilo, 1-etilpropilo, 2-metilbutilo, 1,2- dimetilpropilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, n-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 2,2-dimetilbutilo o 2,3-dimetilbutilo.

35 Más preferidos son los ácidos fosfónicos de la fórmula general R-PO(OH)₂ (I), en la que R es un grupo que contiene un heteroátomo seleccionado de aquellos que contienen oxígeno (O), preferiblemente el grupo -OH o un grupo carbonilo; o que contiene nitrógeno (N), preferiblemente el grupo -NH₂ o el grupo -NH₂ N-sustituido; o que contiene fósforo (P), preferiblemente el grupo CH₂-PO(OH)₂ (difosfonato).

40 Entre los ácidos fosfónicos, los que son preferidos son los de fórmula general R-PO(OH)₂ (I), en la que R es el grupo -CH₃OH-PO(OH)₂ (difosfonato) o ácido etidróico (conocido como ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico), o en la que R es el grupo metilo o ácido metanofosfórico (ácido metilfosfónico).

Preferiblemente, el pH durante la hidrólisis ácida está entre 0,6 y 1,6, preferiblemente entre 0,8 y 1,3, más preferiblemente entre 0,9 y 1.

La hidrólisis ácida se lleva a cabo preferiblemente en un intervalo de temperatura que se extiende de 120°C a 160°C, más preferiblemente de 130°C a 150°C, aún más preferiblemente a una temperatura de 140°C.

45 El látex concentrado (203) se obtiene de la emulsión acuosa (201) mediante tratamiento de concentración (200-F), generalmente mediante centrifugación, dejando agua residual (205).

Una vez concentrado, el látex ya puede ser utilizado como caucho natural.

50 El caucho natural (204 y 14 en la Figura 1) también se puede obtener a partir de dicho látex concentrado mediante un método de coagulación posterior que se realiza mediante la adición de coagulantes tal como, por ejemplo, ácidos orgánicos (ácido cítrico o ácido acético) o ácidos inorgánicos (ácido sulfúrico) (200-B).

Tanto el látex concentrado como el caucho natural coagulado se pueden utilizar en la producción de artículos y productos. El caucho coagulado se puede utilizar preferiblemente en el sector de fabricación de neumáticos.

El agua residual del procesamiento (205) es rica en sustancias orgánicas y, después de la neutralización opcional, se

puede utilizar opcionalmente para producir biogás (206) mediante fermentación anaeróbica, o se puede reutilizar en la etapa de extracción con agua básica.

Con referencia a la Figura 5, es posible producir caucho natural a partir de las ramas y el tallo sin extraer el látex.

- 5 Las ramas y los tallos, que se han triturado en un molino, se extraen (200-C) con un disolvente orgánico no polar, preferiblemente seleccionado de hexano, ciclohexano y mezclas de los mismos, formando una primera solución orgánica (211) y un primer residuo leñoso sólido (5) que contiene lignina, celulosa y hemicelulosa, y está virtualmente libre de resina residual y caucho. Este primer residuo sólido se puede tratar posteriormente mediante sacarificación en dos etapas (400) en las que la hidrólisis ácida se lleva a cabo con un ácido fosfónico, un ácido orgánico de la fórmula general: $R-PO(OH)_2$ (I), en la que R es un grupo alquilo lineal o ramificado, o un grupo aromático, o un grupo que contiene un heteroátomo.

El grupo alquilo puede contener preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono.

- 15 El grupo alquilo se selecciona preferiblemente de metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, isobutilo, pentilo, 1-metilbutilo, 1-etilpropilo, 2-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, n-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 2,2-dimetilbutilo o 2,3-dimetilbutilo.

El grupo aromático se selecciona preferiblemente de compuestos de la fórmula: $R'-C_6H_5$ o $R'-C_{10}H_8$ donde R' es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, preferiblemente R' es un metilo.

- 20 El grupo que contiene un heteroátomo se selecciona preferiblemente de aquellos que contienen oxígeno (O), preferiblemente el grupo -OH o un grupo carbonilo; o que contiene nitrógeno (N), preferiblemente el grupo -NH₂ o el grupo -NH₂ N-sustituido; o que contiene fósforo (P), preferiblemente el grupo -CH₃OH-PO(OH)₂ (difosfonato).

- 25 Más preferidos son los ácidos alquilfosfónicos de la fórmula general $R-PO(OH)_2$ (I), en la que R es un grupo alquilo lineal o ramificado que puede contener de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono; más preferiblemente, R se selecciona de metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, isobutilo, pentilo, 1-metilbutilo, 1-etilpropilo, 2-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, n-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 2,2-dimetilbutilo o 2,3-dimetilbutilo.

- 30 Más preferidos son los ácidos fosfónicos de la fórmula general $R-PO(OH)_2$ (I), en la que R es un grupo que contiene un heteroátomo seleccionado de aquellos que contienen oxígeno (O), preferiblemente el grupo -OH o un grupo carbonilo; o que contiene nitrógeno (N), preferiblemente el grupo -NH₂ o el grupo -NH₂ N-sustituido; o que contiene fósforo (P), preferiblemente el grupo CH₂-PO(OH)₂ (difosfonato).

Entre los ácidos fosfónicos, los preferidos son los de fórmula general $R-PO(OH)_2$ (I), en la que R es el grupo -CH₃OH-PO(OH)₂ (difosfonato) o ácido etidróico (conocido como ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico), o en la que R es el grupo metilo o ácido metanofosfórico (ácido metilfosfónico).

- 35 Preferiblemente, el pH durante la hidrólisis ácida está entre 0,6 y 1,6, preferiblemente entre 0,8 y 1,3, más preferiblemente entre 0,9 y 1.

La hidrólisis ácida se lleva a cabo preferiblemente en un intervalo de temperatura que se extiende de 120°C a 160°C, más preferiblemente de 130°C a 150°C, aún más preferiblemente a una temperatura de 140°C.

- 40 El caucho natural (212) se precipita añadiendo un disolvente polar (200-D) preferiblemente seleccionado de acetona, alcoholes que incluyen preferiblemente etanol, ésteres que incluyen preferiblemente acetato de etilo, o una mezcla de ellos, a la primera fase orgánica (211) y se forma una segunda fase orgánica (213), a partir de la cual se pueden recuperar las resinas (215), preferiblemente separando el disolvente.

El caucho natural (212) se puede resuspender en agua en forma de una emulsión fina para reconstituir un látex (213) mediante técnicas apropiadas para dispersar y estabilizar las emulsiones (200-E).

El látex y el caucho se pueden utilizar para la producción de productos y artículos a base de caucho natural.

- 45 La Figura 6 describe un método preferido para utilizar la resina según la presente solicitud de patente.

El primer residuo leñoso sólido (5) se trata previamente mediante sacarificación (400) en dos etapas según el método descrito en varios puntos del texto de la presente solicitud de patente (no se menciona aquí por razones de brevedad), para convertir la hemicelulosa en azúcares C5 (8), formando el segundo residuo sólido (15) que contiene celulosa, resina, caucho residual y lignina.

- 50 Dicho segundo residuo sólido se somete posteriormente a extracción con un disolvente orgánico no polar (303), preferiblemente seleccionado de hexano, ciclohexano y mezclas de los mismos (305) y una fracción sólida que contiene celulosa y lignina (306). La solución orgánica se extrae con un disolvente orgánico polar, preferiblemente seleccionado de acetona, alcoholes, prefiriéndose etanol entre estos, o ésteres, prefiriéndose acetato de etilo entre

estos últimos, o una mezcla de los mismos (307) para separar el caucho (310) y la resina (312). La fracción sólida se somete a métodos seleccionados de hidrólisis enzimática o hidrólisis química o termoquímica (311) para obtener azúcares C6 de celulosa (309) y un residuo leñoso sólido que comprende al menos 80% de lignina (308).

5 La Figura 7 describe un método preferido para utilizar el bagazo para formar azúcares fermentables.

El bagazo de guayule es una biomasa que comprende celulosa, hemicelulosa, lignina, caucho residual y resina. Dicha biomasa es una estructura compleja que comprende tres componentes poliméricos principales, celulosa, hemicelulosa y lignina, que interactúan fuertemente entre sí. La interacción entre estos polímeros se debe interrumpir de modo que, una vez que se haya hidrolizado el polímero menos resistente, es decir, la hemicelulosa, la celulosa más cristalina y estable también puede ser atacada fácilmente con enzimas específicas para lograr una hidrólisis completa.

Con el propósito de optimizar la conversión de la hemicelulosa y celulosa de bagazo en azúcares utilizables para producir productos para uso energético o productos químicos, se sabe que se debe someter dicho bagazo a un tratamiento preliminar, pretratamiento o desestructuración. Dicho pretratamiento hace posible debilitar los enlaces entre lignina y celulosa, lo que hace que esta última sea más susceptible a la hidrólisis subsiguiente, por ejemplo, mediante enzimas, y simultáneamente hace posible hidrolizar la hemicelulosa, que es más fácilmente degradable que la celulosa a azúcares simples que tienen 5 átomos de carbono.

Los azúcares simples C5 se pueden someter posteriormente a procesos de fermentación (403).

Se pueden utilizar varios tipos de pretratamiento con bagazo, preferiblemente seleccionados de pretratamiento químico con ácidos o bases; pretratamiento fisicoquímico seleccionado del tratamiento a alta presión y temperatura, trituración, microondas o ultrasonido; o pretratamiento biológico, tal como, por ejemplo, degradación con microorganismos seleccionados.

Un método utilizado convencionalmente para el propósito mencionado anteriormente es la hidrólisis ácida, que se puede llevar a cabo en presencia de ácidos diluidos o concentrados. Sin embargo, los métodos de pretratamiento con ácidos descritos en la técnica anterior pueden presentar algunos inconvenientes. Por ejemplo, realizar una hidrólisis ácida a temperaturas excesivamente altas puede dar como resultado la formación de subproductos de reacción obtenidos a partir de la deshidratación de los azúcares y la despolimerización parcial de la lignina tal como, por ejemplo, furfural (F), hidroximetilfurfural (HMF) o compuestos fenólicos, que actúan como inhibidores del crecimiento sobre los microorganismos utilizados convencionalmente en los procesos subsiguientes de fermentación de azúcar, provocando una reducción sustancial en la eficiencia y productividad de dichos procesos.

Si, por el contrario, la hidrólisis ácida se lleva a cabo a temperaturas excesivamente bajas, se puede obtener una desestructuración inadecuada del bagazo, siendo tal destrucción necesaria para que las fibras de celulosa se liberen de la red de hemicelulosa-lignina que las cubre de modo que se puedan utilizar ventajosamente en la siguiente etapa de hidrólisis enzimática. Esto se debe a que las fibras de celulosa entrelazadas con hemicelulosa-lignina no son fácilmente accesibles a las enzimas (por ejemplo, celulasa) utilizadas convencionalmente en la hidrólisis enzimática. Además, los ácidos normalmente utilizados para este propósito en la literatura, como el ácido sulfúrico o clorhídrico, no siempre dan lugar a los resultados deseados, en particular en términos de altos rendimientos globales de azúcares monoméricos y formación de bajos niveles de subproductos no deseados (F y HMF u otros que inhiban la fermentación).

Con el fin de superar los inconvenientes críticos de la técnica anterior, el solicitante decidió, en consecuencia, someter el bagazo (5) a la sacarificación en dos etapas, como se describe y reivindica en la presente solicitud de patente (404 y 402).

En particular, la primera etapa es una hidrólisis ácida (404), como se describe y reivindica ampliamente en la presente solicitud de patente, que convierte la hemicelulosa en azúcares C5 y forma un segundo residuo leñoso sólido que contiene celulosa, lignina, resinas y caucho.

45 Dicho residuo sólido se somete posteriormente a una hidrólisis adicional (402) que se puede seleccionar de hidrólisis enzimática o hidrólisis química o termoquímica para producir azúcares C6 (16) y un residuo sólido (17, 18) que contiene predominantemente lignina o lignina, caucho residual y resina, y celulosa en una cantidad no mayor al 20%.

Dicho residuo sólido se puede utilizar posteriormente para la extracción de la resina residual y el caucho, como se describe en la presente solicitud de patente, o para obtener lignina, como ya se ha descrito y reivindicado exhaustivamente en la presente solicitud de patente. Los azúcares C5 y los azúcares C6 se pueden utilizar convenientemente para la fermentación por microorganismos (403) capaces de producir productos químicos, aceites microbianos o biocombustibles (12).

Por tanto, se ha observado que la extracción de la resina es cuantitativa no solo después de haber pretratado el bagazo con ácidos diluidos, sino también después de la hidrólisis posterior con enzimas.

55 El solicitante ha especificado así un método integrado para la producción de azúcares de biomasa capaces de producir:

- elevada conversión del componente hemicelulosa (> 95%) y, consecuentemente,

5 - un alto rendimiento de azúcares que tienen de 5 a 6 átomos de carbono, en particular azúcares que tienen 5 átomos de carbono tales como xilosa o arabinosa (es decir, un rendimiento de azúcares que tienen de 5 a 6 átomos de carbono mayor o igual al 95%, siendo dicho rendimiento calculado en relación con la cantidad total de hemicelulosa presente en la biomasa de partida), y

- una pequeña cantidad de subproductos [p. ej., furfural (F), hidroximetilfurfural (HMF)], es decir, menor o igual al 3% (en relación con los azúcares totales).

10 Algunos ejemplos ilustrativos, no limitantes, de la presente invención se proporcionan a continuación para ayudar a comprender la presente invención y su implementación.

Ejemplo 1 - extracción y rendimiento de aceites esenciales

Se introdujeron 100 g de hojas de guayule (50% de H₂O) en un extractor de vapor.

15 La destilación se llevó a cabo durante 4 horas y se recogieron 1000 cm³ de H₂O. Se separaron 1,1 g de un aceite en la superficie de la fase acuosa, se analizaron mediante GC-MS, y los componentes principales se identificaron como: borneol, eudesmol y espatulenol. El borneol se obtuvo así mediante hidrólisis de acetato de bornilo, uno de los principales componentes terpénicos de la fracción.

Ejemplo comparativo 1 – extracción de la resina a partir de bagazo no procesado

Se introdujeron 100 g de bagazo (50% de H₂O) y 500 cm³ de acetona en un matraz de 1 l. La mezcla se agitó a una temperatura de 45°C durante 2 horas, se filtró y el lavado se realizó con acetona.

20 La solución acetónica se concentró. Se obtuvieron 2,9 g de residuo viscoso, correspondientes al 5,8% peso/peso en relación a la biomasa seca. El residuo de bagazo se sometió a otra extracción con acetona en condiciones idénticas (500 ml de acetona, agitando durante 2 horas a una temperatura de 45°C). Después de lavar con disolvente fresco y filtrar el residuo sólido, la disolución acetónica se concentró mediante separación del disolvente a presión reducida. Se obtuvieron 0,8 g de resina. La cantidad de resina extraída con 2 pases correspondió al 7,4% peso/peso en relación con el bagazo inicial seco.

Ejemplo 3 - extracción de resina a partir de bagazo tratado con ácidos diluidos

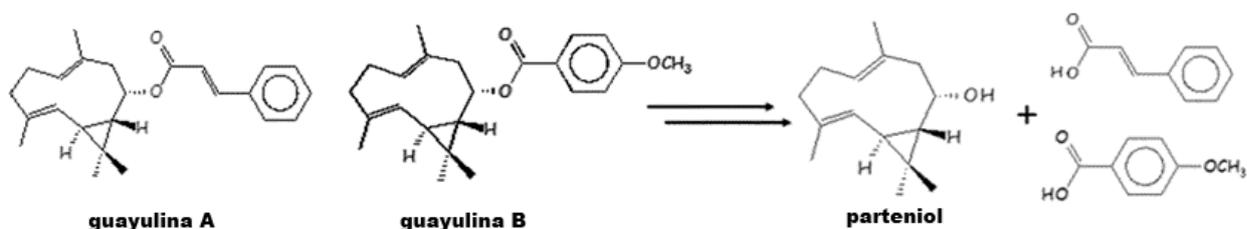
30 Se introdujeron 100 g de bagazo húmedo, procedente del tratamiento con ácidos diluidos (301) (ejemplo 5) en un matraz de 1 l. Como se observó, el componente compuesto de hemicelulosa (aproximadamente 18% peso/peso) se hidrolizó completamente. El residuo todavía contenía las resinas residuales y el caucho (no extraído como látex). La muestra, compuesta por 50% de H₂O, se suspendió en 500 cm³ de acetona. La mezcla se agitó durante 2 horas a una temperatura de 45°C, se filtró y el lavado se realizó con disolvente fresco. La disolución acetónica se concentró. Se obtuvieron 3,1 g, correspondientes al 6,2% respecto al bagazo seco sin hemicelulosa.

Dicha cantidad relativa al bagazo sin procesar antes de la hidrólisis con ácidos corresponde a la cantidad total de resina presente en el bagazo (7,5%).

35 Ejemplo 4 – extracción de ingredientes activos a partir de bagazo tratado con ácidos diluidos

La resina extraída en el Ejemplo 3 se analizó mediante GC. Se observó que parte del grupo éster de las guayulinas (50-80% dependiendo de las condiciones del tratamiento con ácidos diluidos) se hidrolizó para producir el componente de terpeno alcohólico, parteniol y ácido cinámico (para guayulina A) y ácido metoxibenzoico (para guayulina B) (Esquema 1).

40 Esquema 1



El parteniol se podría extraer después fácilmente y purificar utilizando métodos conocidos (por ejemplo, mediante extracción con alcohol frío).

Ejemplo 5 – hidrólisis con ácido metanofosfórico

Se introdujeron 25 g de bagazo de guayule previamente molido (diámetro de partícula <2 mm) en un autoclave Büchi modelo 3E/1,0 l abierto a la atmósfera.

- 5 Después se introdujeron 500 g de una disolución acuosa de ácido metanofosfónico $\text{CH}_3\text{-P(O)(OH)}_2$ a pH 1,1. La primera mezcla de reacción obtenida de esta manera se agitó vigorosamente (600 revoluciones/min) durante un período de 45 minutos hasta que se alcanzó una temperatura de 140°C, obteniéndose una segunda mezcla de reacción que comprende una primera fase sólida que contiene lignina y celulosa y una primera fase acuosa que contiene los azúcares obtenidos a partir de hemicelulosa. Una vez que el autoclave se dejó enfriar a temperatura ambiente (23°C), dichas fases se separaron mediante filtración. La composición de la biomasa de partida, determinada como se describe anteriormente, fue la siguiente: 40,3% en peso de celulosa, 18,7% en peso de hemicelulosa y 30,4% en peso de lignina, en relación con el peso total de la biomasa de partida. Se encontró que el resto estaba compuesto de ácidos orgánicos, proteínas y sustancias nitrogenadas no proteicas, lípidos y sales minerales.

La primera fase acuosa se analizó como se describe anteriormente, obteniéndose los siguientes resultados:

- 15 - rendimiento: 99,1% (relacionado con la cantidad total de hemicelulosa presente en la biomasa de partida);
 - tasa de degradación de C6: 0,0%;
 - tasa de degradación de C5: 0,9%
 - contenido de C5: 83,1%.

Ejemplo 6 – hidrólisis con ácido etidróico

- 20 Se introdujeron 25 g de bagazo de guayule previamente molido (diámetro de partícula <2 mm) en un autoclave Büchi modelo 3E/1,0 l abierto a la atmósfera.

- 25 Después se introdujeron 500 g de una disolución acuosa de ácido etidróico, es decir, ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfórico $\text{CH}_3\text{-CH(OH)[P(O)(OH)}_2]$, a pH 1,1. La primera mezcla de reacción obtenida de esta manera se agitó vigorosamente (600 revoluciones/min) durante un período de 45 minutos hasta que se alcanzó una temperatura de 140°C, obteniéndose una segunda mezcla de reacción que comprende una primera fase sólida que contiene lignina y celulosa y una primera fase acuosa que contiene los azúcares obtenidos a partir de la hemicelulosa. Una vez que el autoclave se dejó enfriar a temperatura ambiente (23°C), dichas fases se separaron mediante filtración. La composición de la biomasa de partida, determinada como se describe anteriormente, fue la siguiente: 40,3% en peso de celulosa, 18,7% en peso de hemicelulosa y 30,4% en peso de lignina, en relación con el peso total de la biomasa de partida. Se encontró que el resto estaba compuesto de ácidos orgánicos, proteínas y sustancias nitrogenadas no proteicas, lípidos y sales minerales.

La primera fase acuosa se analizó como se describe anteriormente, obteniéndose los siguientes resultados:

- 35 - rendimiento: 98,2% (relacionado con la cantidad total de hemicelulosa presente en la biomasa de partida);
 - tasa de degradación de C6: 0,0%;
 - tasa de degradación de C5: 1,1%
 - contenido de C5: 84,3%.

Ejemplo comparativo 2 – hidrólisis con ácido fosfórico

- 40 Se introdujeron 25 g de bagazo de guayule (*Parthenium argentatum*) previamente molido (diámetro de partícula <2 mm) en un autoclave Büchi modelo 3E/1,0 l abierto a la atmósfera. Después se introdujeron 500 g de una disolución acuosa de ácido fosfórico H_3POH_4 a pH 1,1. La primera mezcla de reacción obtenida de esta manera se agitó vigorosamente (600 revoluciones / min) durante un período de 45 minutos hasta que se alcanzó una temperatura de 140°C, obteniéndose una segunda mezcla de reacción que comprende una primera fase sólida que contiene lignina y celulosa y una primera fase acuosa que contiene los azúcares obtenidos a partir de hemicelulosa.

Una vez que el autoclave se dejó enfriar a temperatura ambiente (23°C), dichas fases se separaron mediante filtración.

- 45 La composición de la biomasa de partida, determinada como se describe anteriormente, fue la siguiente: 40,3% en peso de celulosa, 18,7% en peso de hemicelulosa y 30,4% en peso de lignina, en relación con el peso total de la biomasa de partida. Se encontró que el resto estaba compuesto de ácidos orgánicos, proteínas y sustancias nitrogenadas no proteicas, lípidos y sales minerales.

La primera fase acuosa se analizó como se describe anteriormente, obteniéndose los siguientes resultados:

- 50 - rendimiento: 87% (relacionado con la cantidad total de hemicelulosa presente en la biomasa de partida);

- tasa de degradación de C6: 3,3%;
- tasa de degradación de C5: 9,7%
- contenido de C5: 71,1%.

5 De los ejemplos 5 y 6 y del ejemplo comparativo 2 se desprende claramente que, trabajando bajo condiciones idénticas, los rendimientos de azúcares que tienen de 5 a 6 átomos de carbono demostraron ser menores y las cantidades de subproductos [es decir, furfural (F) e hidroximetilfurfural (HMF)] resultaron mayores cuando se utilizó ácido fosfórico (Ejemplo comparativo 2), en comparación con los Ejemplos 5 y 6 en los cuales se utilizaron ácidos alquilfosfónicos según la presente invención.

10 Ejemplo 7 - hojas, hidrólisis con ácido metanosulfónico.

25 g de la fracción de hoja 101 obtenida después de la extracción de los aceites esenciales y ceras con un contenido de humedad de 50%, se introdujeron en un autoclave Büchi modelo 3E/1,0 l abierto a la atmósfera. Después se introdujeron 500 g de una disolución acuosa de ácido metanosulfónico (CH₃-SO₃H) a pH 1,1. La primera mezcla de reacción obtenida de esta manera se agitó vigorosamente (600 revoluciones/min) durante un período de 45 minutos hasta que se alcanzó una temperatura de 140°C, obteniéndose una segunda mezcla de reacción que comprende una primera fase sólida que contiene lignina y celulosa y una primera fase acuosa que contiene los azúcares obtenidos a partir de la hemicelulosa.

Una vez que el autoclave se dejó enfriar a temperatura ambiente (23°C), dichas fases se separaron mediante filtración.

20 La composición de la biomasa de partida, determinada como se describe anteriormente, fue la siguiente: 30% en peso de celulosa, 30% en peso de hemicelulosa y 4% en peso de lignina, con respecto al peso total de la biomasa de partida. Se encontró que el resto estaba compuesto de ácidos orgánicos, proteínas y sustancias nitrogenadas no proteicas, lípidos y sales minerales.

La primera fase acuosa se analizó como se describió anteriormente, obteniéndose los siguientes resultados:

- rendimiento: 98,8% (relacionado con la cantidad total de hemicelulosa presente en la biomasa de partida);
- 25 - tasa de degradación de C6: 0,0%;
- tasa de degradación de C5: 1,6%
- contenido de C5: 60%.

Ejemplo 8 – hojas, hidrólisis con ácido metanofosfónico

30 10 g de la fracción de hoja 101 obtenida después de la extracción de los aceites esenciales y ceras con un contenido de humedad de 50%, se introdujeron en un autoclave Büchi modelo 3E/1,0 l abierto a la atmósfera. Después se introdujeron 500 g de una disolución acuosa de ácido metanofosfónico a pH 1,1. La primera mezcla de reacción obtenida de esta manera se agitó vigorosamente (600 revoluciones/min) durante un período de 45 minutos hasta que se alcanzó una temperatura de 140°C, obteniéndose una segunda mezcla de reacción que comprende una primera fase sólida que contiene lignina y celulosa y una primera fase acuosa que contiene los azúcares obtenidos a partir de la hemicelulosa.

Una vez que el autoclave se dejó enfriar a temperatura ambiente (23°C), dichas fases se separaron mediante filtración.

40 La composición de la biomasa de partida, determinada como se describió anteriormente, fue la siguiente: 30% en peso de celulosa, 30% en peso de hemicelulosa y 4% en peso de lignina, con respecto al peso total de la biomasa de partida. Se encontró que el resto estaba compuesto de ácidos orgánicos, proteínas y sustancias nitrogenadas no proteicas, lípidos y sales minerales.

La primera fase acuosa se analizó como se describió anteriormente, obteniéndose los siguientes resultados:

- rendimiento: 97% (relacionado con la cantidad total de hemicelulosa presente en la biomasa de partida);
- tasa de degradación de C6: 0,0%;
- tasa de degradación de C5: 1,4%
- 45 - contenido de C5: 65%.

Tabla 1

Bagazo de guayule. Rendimientos para la hidrólisis de hemicelulosa (hidrólisis con ácidos diluidos), celulosa (hidrólisis con enzimas) y conversión total a azúcares fermentables en relación con los carbohidratos disponibles				
Ejemplo		Hidrólisis, %		
		Hemicelulosa	Celulosa	Total
Comp. 3	bagazo sin procesar, hidrólisis enzimática	4	10	8
10	bagazo + hidrólisis con ácidos diluidos + hidrólisis enzimática	99	75	83
Comp.4	bagazo + hidrólisis con ácidos diluidos + extracción de resina + hidrólisis enzimática	99	55	69
Comp. 5	bagazo + extracción de resina + hidrólisis con ácidos diluidos + hidrólisis enzimática	85	50	61

Ejemplo 10 - hidrólisis enzimática de residuos pretratados con ácido

- 5 Se introdujeron 10 g de residuo de guayule (*Parthenium argentatum*) procedente del Ejemplo 5 (contenido de agua: 50%) después de la hidrólisis de la hemicelulosa mediante ácido metanofosfónico en un reactor CSTR cerrado junto con 450 g de agua. Se añadió una mezcla de enzimas (Novozyme, DK) correspondiente a una concentración de 20 mg/g de celulosa presente en la muestra. La mezcla comprendía principalmente celulasa, pero también hemicelulasa y β -glucosidasa. La primera mezcla de reacción obtenida de esta manera se agitó vigorosamente (300 revoluciones/min) a una temperatura de 50°C durante 60 h. Después de dicho período, la fase sólida restante se separó del sobrenadante mediante filtración. La composición de la biomasa de partida, determinada como se describió anteriormente, fue la siguiente: 49% en peso de celulosa, 1,0% en peso de hemicelulosa y 36,9% en peso de lignina, en relación con el peso total de la biomasa de partida. Se obtuvieron 1,7 g de glucosa, correspondientes a un rendimiento de hidrólisis de celulosa del 75%. Teniendo en cuenta la conversión de hemicelulosa obtenida en el
- 10
- 15 Ejemplo 5, la conversión total en azúcares monoméricos en relación con los azúcares totales disponibles fue del 83%.

Ejemplo comparativo 3 – hidrólisis enzimática de bagazo no procesado, sin pretratamiento con ácido.

- Se introdujeron 10 g de bagazo de guayule sin procesar (*Parthenium argentatum*) después de la extracción del látex (contenido de agua: 50%) en un reactor CSTR cerrado junto con 450 g de agua. Se añadió una mezcla de enzimas (Novozyme, DK) correspondiente a una concentración de 30 mg/g de celulosa presente en la muestra. La mezcla comprendía principalmente celulasa, pero también hemicelulasa y β -glucosidasa. La primera mezcla de reacción obtenida de esta manera se agitó vigorosamente (300 revoluciones/min) a una temperatura de 50°C durante 60 h. Después de dicho período, la fase sólida restante se separó del sobrenadante mediante filtración. La composición de la biomasa de partida, determinada como se describe anteriormente, fue 40% en peso de celulosa, 18,7% de hemicelulosa y 30,4% de lignina. Se encontró que el resto estaba compuesto de ácidos orgánicos, proteínas y sustancias nitrogenadas no proteicas, lípidos y sales minerales. Se obtuvieron 0,02 g de xilosa, correspondientes a un rendimiento de hidrólisis de hemicelulosa de 4%, y 0,19 g de glucosa, correspondientes a un rendimiento de hidrólisis de celulosa de 10%. El rendimiento total de hidrólisis de carbohidratos fue, por lo tanto, de 8% en relación con el total de azúcares monoméricos disponibles.
- 20
- 25

- El Ejemplo 10 y el Ejemplo comparativo 3 muestran que la biomasa se debe tratar previamente con ácidos para lograr buenos niveles de conversión en azúcares fermentables.
- 30

Ejemplo 11 - extracción de resina de bagazo tratado con ácidos diluidos y con enzimas

- Se introdujeron 100 g de bagazo húmedo procedente del tratamiento con ácidos diluidos (404) y con enzimas (402) (ejemplo 10) en un matraz de 1 l. Como se observó, el componente de hemicelulosa (aproximadamente 18% peso/peso) se hidrolizó completamente mientras que la celulosa se hidrolizó al 75%. El residuo lignocelulósico restante todavía contenía las resinas residuales y el caucho (no extraído como látex). La muestra, compuesta de 50% de H₂O, se suspendió en 500 cm³ de acetona. La mezcla se agitó durante 2 horas a una temperatura de 45°C, se filtró y el lavado se realizó con disolvente fresco. La solución acetónica se concentró. Se obtuvieron 5,9 g, correspondientes a 11,8% en relación con el residuo seco sin hemicelulosa y (parcialmente) sin celulosa. Dicha cantidad relativa al bagazo sin procesar antes de la hidrólisis con ácidos corresponde a la cantidad total de resina presente en el bagazo inicial (7,5%).
- 35
- 40

Ejemplo comparativo 4 - hidrólisis enzimática de residuos pretratados con ácido y desresinados

Se introdujeron 10 g de residuo de guayule procedente del Ejemplo 3 (contenido de agua: 50%) después de la hidrólisis de la hemicelulosa con ácido metanofosfónico y después de la extracción de la resina (302) en un reactor CSTR cerrado junto con 450 g de agua. Se añadió una mezcla de enzimas (Novozyme, DK) correspondiente a una concentración de 20 mg/g de celulosa presente en la muestra. La mezcla comprendía principalmente celulosa, pero también hemicelulosa y β -glucosidasa. La primera mezcla de reacción obtenida de esta manera se agitó vigorosamente (300 revoluciones/min) a una temperatura de 50°C durante 60 h. Después de dicho período, la fase sólida restante se separó del sobrenadante mediante filtración. La composición de la biomasa de partida fue la siguiente: 53% en peso de celulosa, 0,2% en peso de hemicelulosa y 40% en peso de lignina, en relación con el peso total de la biomasa de partida. Se obtuvieron 1,3 g de glucosa, correspondientes a un rendimiento de hidrólisis de celulosa del 55%. Teniendo en cuenta la conversión de hemicelulosa obtenida en el ejemplo 5, la conversión total a azúcares monoméricos en relación con los azúcares totales disponibles fue del 69%.

Ejemplo comparativo 5 - hidrólisis enzimática de residuos desresinados y pretratados con ácido

Se introdujeron 10 g de residuo de guayule procedente del Ejemplo comparativo 6 (contenido de agua: 50%) después de la extracción de la resina y la subsiguiente hidrólisis de la hemicelulosa mediante ácido metanofosfónico en un reactor CSTR cerrado junto con 450 g de agua. Se añadió una mezcla de enzimas (Novozyme, DK) correspondiente a una concentración de 30 mg/g de celulosa presente en la muestra. La mezcla comprendía principalmente celulosa, pero también hemicelulosa y β -glucosidasa. La primera mezcla de reacción obtenida de esta manera se agitó vigorosamente (300 revoluciones/min) a una temperatura de 50°C durante 60 h. Después de dicho período, la fase sólida restante se separó del sobrenadante mediante filtración. La composición de la biomasa de partida fue la siguiente: 51% en peso de celulosa, 3% en peso de hemicelulosa y 38% en peso de lignina, en relación con el peso total de la biomasa de partida. Se obtuvieron 1,2 g de glucosa, correspondientes a un rendimiento de hidrólisis de celulosa del 50%. Teniendo en cuenta la conversión de hemicelulosa obtenida (85%), la conversión total a azúcares monoméricos en relación con los azúcares totales disponibles fue del 61%.

Los ejemplos comparativos 4 y 5 muestran que cuando se modifica el orden de "hidrólisis de hidratos de carbono/extracción de resina", los niveles de conversión de carbohidratos son claramente más bajos, como se muestra en la Tabla 1. La modificación de la secuencia implica llevar a cabo la etapa de extracción de resina antes de la hidrólisis enzimática final de la celulosa, tanto antes como después de la hidrólisis de la hemicelulosa con ácidos diluidos. Por otro lado, se debe señalar que cuando se desea dar prioridad a la recuperación de la resina mediante la extracción de la resina antes de la hidrólisis final con enzimas, la recuperación de la resina requiere la mitad de la cantidad de disolvente si ya se realizó un tratamiento con ácido (Ejemplo 3).

Ejemplo comparativo 6 - hidrólisis con ácido metanosulfónico de residuos desresinados

Se introdujeron 25 g de residuo de bagazo de guayule tratado en el Ejemplo comparativo 1 (después de la extracción con resina) en el autoclave Büchi modelo 3E/1,0 l abierto a la atmósfera.

Después se introdujeron 500 g de una solución acuosa de ácido metanofosfónico $\text{CH}_3\text{-P}(\text{O})(\text{OH})_2$ a pH 1,1. La primera mezcla de reacción obtenida de esta manera se agitó vigorosamente (600 revoluciones/min) durante un período de 45 minutos hasta que se alcanzó una temperatura de 140°C, obteniéndose una segunda mezcla de reacción que comprende una primera fase sólida que contiene lignina y celulosa y una primera fase acuosa que contiene los azúcares obtenidos a partir de la hemicelulosa. Una vez que el autoclave se dejó enfriar a temperatura ambiente (23°C), dichas fases se separaron mediante filtración. La composición de la biomasa fue la siguiente: 43% en peso de celulosa, 20% en peso de hemicelulosa y 32% en peso de lignina. Se encontró que el resto estaba compuesto de ácidos orgánicos, proteínas y sustancias nitrogenadas no proteicas, lípidos y sales minerales.

La primera fase acuosa se analizó como se describe anteriormente, obteniéndose los siguientes resultados:

- rendimiento: 85% (relacionado con la cantidad total de hemicelulosa presente en la biomasa de partida);
- tasa de degradación de C6: 0,0%;
- tasa de degradación de C5: 01,1%
- contenido de C5: 75,1%.

El Ejemplo comparativo 6 es la preparación del residuo utilizado en la hidrólisis enzimática del Ejemplo comparativo 5. Junto con el Ejemplo 5, define la preparación de los residuos desresinados y no desresinados utilizados en el Ejemplo comparativo 4 y el Ejemplo comparativo 5.

Ejemplo 12 – hojas. Hidrólisis enzimática de residuos pretratados con ácido metanosulfónico

Se introdujeron 10 g de residuo sólido de hojas de guayule procedente del Ejemplo 8 (contenido de agua: 50%) después de la hidrólisis de la hemicelulosa mediante ácido metanosulfónico en un reactor CSTR cerrado junto con 450 g de agua. Se añadió una mezcla de enzimas (Novozyme, DK) correspondiente a una concentración de 40 mg/g

de celulosa presente en la muestra. La mezcla comprendía principalmente celulosa, pero también hemicelulosa y β -glucosidasa. La primera mezcla de reacción obtenida de esta manera se agitó vigorosamente (300 revoluciones/min) a una temperatura de 50°C durante 60 h. Después de dicho período, la fase sólida restante se separó del sobrenadante mediante filtración. La composición de la biomasa de partida, determinada como se describió anteriormente, fue la siguiente: 43% en peso de celulosa, 1,0% en peso de hemicelulosa y 5,6% en peso de lignina, en relación con el peso total de la biomasa de partida. Se obtuvieron 1,4 g de glucosa, correspondientes a un rendimiento de hidrólisis de celulosa del 72%. Teniendo en cuenta la conversión de hemicelulosa obtenida en el Ejemplo 8, la conversión total en azúcares monoméricos en relación con los azúcares totales disponibles fue del 85%.

5

10 Ejemplo 13 – hojas. Hidrólisis enzimática de residuos pretratados con ácido metanofosfónico

Se introdujeron 10 g de residuo sólido de hojas de guayule procedente del Ejemplo 9 (contenido de agua: 50%) después de la hidrólisis de la hemicelulosa mediante ácido metanofosfónico en un reactor CSTR cerrado junto con 450 g de agua. Se añadió una mezcla de enzimas (Novozyme, DK) correspondiente a una concentración de 40 mg/g de celulosa presente en la muestra. La mezcla comprendía principalmente celulosa, pero también hemicelulosa y β -glucosidasa. La primera mezcla de reacción obtenida de esta manera se agitó vigorosamente (300 revoluciones/min) a una temperatura de 50°C durante 60 h. Después de dicho período, la fase sólida restante se separó del sobrenadante mediante filtración. La composición de la biomasa de partida, determinada como se describe anteriormente, fue la siguiente: 43% en peso de celulosa, 1,0% en peso de hemicelulosa y 5,6% en peso de lignina, en relación con el peso total de la biomasa de partida. Se obtuvieron 1,5 g de glucosa, correspondientes a un rendimiento de hidrólisis de celulosa del 74%. Teniendo en cuenta la conversión de hemicelulosa obtenida en el Ejemplo 9, la conversión total en azúcares monoméricos en relación con los azúcares totales disponibles fue del 86%.

15

20

REIVINDICACIONES

1. Un método integrado para procesar y utilizar cada parte de la planta de guayule (*Parthenium argentatum*) que comprende las siguientes etapas en secuencia:
- 5 a. separar el tallo y las ramas (3) de las hojas (2) de dicha planta con un tratamiento mecánico (1)
- b. tratar las hojas (100) para producir ceras y aceites esenciales (102) y una fracción (101) que contiene celulosa, hemicelulosa (carbohidratos) y, en menor medida, sales, compuestos orgánicos y lignina;
- c. extraer (200) del tallo y ramas una fase líquida (4), formando así un primer residuo leñoso sólido (5), conocido como bagazo en el presente texto;
- 10 d. tratar dicho primer residuo leñoso sólido (5) para formar azúcares, resina, caucho y lignina.
2. Un método según la reivindicación 1, en el que el tallo y las ramas (3) se tratan mediante extracción con agua básica formando una emulsión acuosa (4) y un primer residuo leñoso sólido (5) que contiene lignina, celulosa, hemicelulosa y caucho residual.
3. Un método según la reivindicación 2, en el que el látex concentrado (203) se extrae a partir de dicha emulsión acuosa y, con una etapa de coagulación adicional, el caucho natural (204) se separa del látex concentrado.
- 15 4. Un método según la reivindicación 1, en el que el tallo y las ramas se tratan mediante extracción con un disolvente orgánico no polar que forma una solución orgánica (211) y un primer residuo leñoso sólido (5) que contiene hemicelulosa, celulosa y lignina.
5. Un método según la reivindicación 4, en el que el caucho natural (212) se extrae de dicha solución orgánica, cuyo caucho natural se dispersa posteriormente en agua para formar un látex (216).
- 20 6. Un método según la reivindicación 1, en el que el primer residuo sólido se trata según las siguientes etapas en secuencia:
- a. extraer resina y caucho (300) de dicho primer residuo leñoso sólido (5) y formar así un quinto residuo leñoso sólido (19) que contiene lignina, hemicelulosa y celulosa;
- 25 b. hidrolizar (400) dicho quinto residuo sólido (19) para formar azúcares que tienen 5 átomos de carbono (8) y un sexto residuo leñoso sólido (20) que contiene lignina y celulosa
- c. hidrolizar dicho sexto residuo sólido (20) para convertir la celulosa en azúcares que tienen 6 átomos de carbono, conocido como C6 en el presente texto, y formando así un residuo sólido final (18) que contiene lignina y una cantidad de celulosa residual inferior al 20%.
- 30 7. Un método según la reivindicación 6, en el que el primer residuo leñoso sólido (5) se trata mediante extracción con un disolvente orgánico no polar (300) para separar la resina y el caucho (7), formando así un quinto residuo leñoso sólido (19) que contiene lignina, hemicelulosa y celulosa.
8. Un método según las reivindicaciones 6 y 7, en el que el quinto residuo sólido (19) se somete a hidrólisis ácida (404) para convertir la hemicelulosa en azúcares que tienen 5 átomos de carbono, conocido como C5 en el presente texto, formando así un sexto residuo leñoso sólido (20) que contiene lignina y celulosa.
- 35 9. Un método según la reivindicación 8, en el que la hidrólisis ácida se lleva a cabo con un ácido fosfónico de fórmula general $R-PO(OH)_2$ (I), en el que R es un grupo alquilo lineal o ramificado, o un grupo aromático, o grupo que contiene un heteroátomo.
10. Un método según la reivindicación 9, en el que R es un grupo alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, o R se selecciona entre los compuestos de fórmula $R'-C_6H_5$ o $R'-C_{10}H_8$ donde R' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, o R es un grupo que contiene un heteroátomo seleccionado de aquellos que contienen oxígeno (O) o que contienen nitrógeno (N) o que contienen fósforo (P).
- 40 11. Un método según la reivindicación 9, en el que R se selecciona de un grupo metilo, etilo o $CH_3OH-PO(OH)_2$.
12. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que el pH durante la hidrólisis ácida está entre 0,6 y 1,6.
- 45 13. Un método según la reivindicación 6, en el que la hidrólisis adicional se selecciona de hidrólisis enzimática, química o termoquímica.
14. Un método según la reivindicación 1, en el que el primer residuo sólido se trata según las siguientes etapas en secuencia:

- a. tratar el primer residuo leñoso sólido (5) para formar azúcares que tienen 5 átomos de carbono (8) formando así un segundo residuo sólido (15)
- 5 b. tratar dicho segundo residuo sólido (15) para formar azúcares que tienen 6 átomos de carbono (16) y un tercer residuo sólido (17) (400),
- extraer resina y caucho (7) (300) de dicho tercer residuo sólido (17), formando un cuarto residuo leñoso (18) compuesto principalmente de lignina.
15. Un método según la reivindicación 14, en el que el tercer residuo leñoso sólido (17) se trata mediante extracción con disolvente con un disolvente orgánico no polar (300) para separar la resina y el caucho (7), formando así un quinto residuo leñoso sólido (19) que contiene lignina, hemicelulosa y celulosa.
- 10 16. Un método según la reivindicación 14, en el que el primer residuo sólido (5) se somete a hidrólisis ácida (404) para convertir la hemicelulosa en azúcares que tienen 5 átomos de carbono y formando así un segundo residuo leñoso sólido (15) que contiene lignina y celulosa.
- 15 17. Un método según la reivindicación 16, en el que la hidrólisis ácida se lleva a cabo con un ácido fosfónico de fórmula general $R-PO(OH)_2$ (I), en el que R es un grupo alquilo lineal o ramificado, o un grupo aromático, o grupo que contiene un heteroátomo.
- 20 18. Un método según la reivindicación 17, en el que R es un grupo alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, o R se selecciona de los compuestos de fórmula $R'-C_6H_5$ o $R'-C_{10}H_8$ donde R' es un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 3 átomos de carbono, o R es un grupo que contiene un heteroátomo seleccionado de aquellos que contienen oxígeno (O), o que contienen nitrógeno (N) o que contienen fósforo (P).
- 20 19. Un método según la reivindicación 18, en el que R se selecciona de un grupo metilo, etilo o $CH_3OH-PO(OH)_2$.
20. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, en el que el pH durante la hidrólisis ácida está entre 0,6 y 1,6.
- 25 21. Un método según la reivindicación 16, en el que la hidrólisis adicional se selecciona de hidrólisis enzimática, química o termoquímica.
22. Un método según la reivindicación 1, en el que:
- a. las hojas (2) se someten a un tratamiento (100) para obtener ceras y aceites esenciales (102), formando una fracción sólida (101) que contiene celulosa, hemicelulosa y, en menor medida, lignina, sales y compuestos orgánicos;
- 30 b. dicha fracción sólida (101) se somete a hidrólisis ácida para convertir la hemicelulosa en azúcares monoméricos que tienen 5 átomos de carbono (8), C5, y que forman un producto intermedio que contiene celulosa,
- c. dicho producto intermedio se somete posteriormente a una hidrólisis adicional para convertir la celulosa (402) en azúcares con 6 átomos de carbono (16), C6.
- 35 23. Un método según la reivindicación 22, en el que la hidrólisis ácida se lleva a cabo con un ácido orgánico seleccionado de los ácidos fosfónicos de fórmula general $R-PO(OH)_2$ (I) o de ácidos alquilsulfónicos de fórmula general R^1-SO_3H (II), en la que R se selecciona de un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo aromático o un grupo que contiene un heteroátomo, y R^1 se selecciona de un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.
- 40 24. Un método según la reivindicación 23, en el que R es un grupo alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, o R se selecciona entre los compuestos de fórmula $R'-C_6H_5$ o $R'-C_{10}H_8$ donde R' es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, o R es un grupo que contiene un heteroátomo seleccionado de aquellos que contienen oxígeno (O), o que contienen nitrógeno (N) o que contienen fósforo (P).
25. Un método según la reivindicación 24, en el que R se selecciona de un grupo metilo, etilo o $CH_3OH-PO(OH)_2$.
26. Un método según la reivindicación 23, en el que R^1 es un metilo.
- 45 27. Un método según la reivindicación 22, en el que los azúcares C5 y los azúcares C6 se utilizan para producir productos químicos, aceites microbianos o biocombustibles (12) mediante fermentación (403).
28. Un método según la reivindicación 27, en el que los productos químicos obtenidos son butanodiolos o bio-butadieno.
29. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 28, en el que el pH durante la hidrólisis ácida está entre 0,6 y 1,6.
- 50 30. Un método según la reivindicación 22, en el que las ceras y los aceites esenciales se separan mediante un método

seleccionado de extracción con disolvente o extracción por arrastre de vapor o extracción con CO₂ supercrítico.

31. Un método según la reivindicación 22, en el que la hidrólisis adicional se realiza mediante un método seleccionado de hidrólisis enzimática, química o termoquímica.

Figura 1

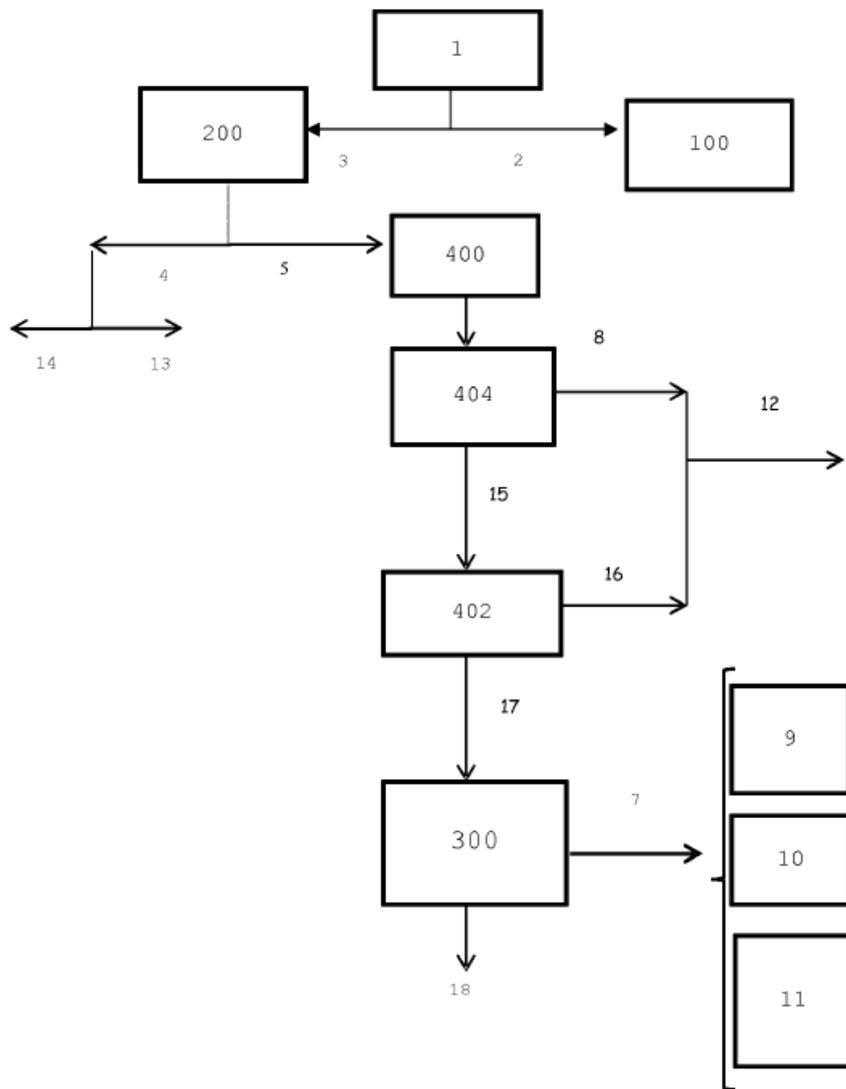


Figura 2

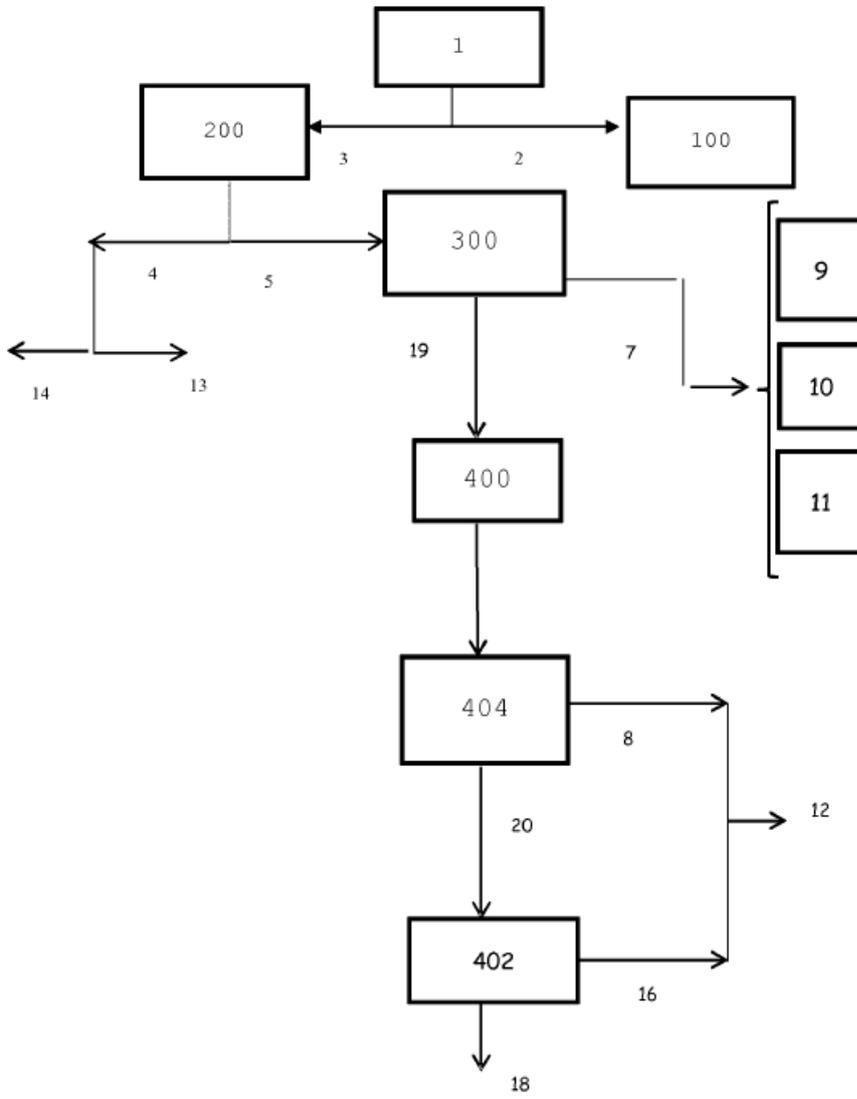


Figura 3

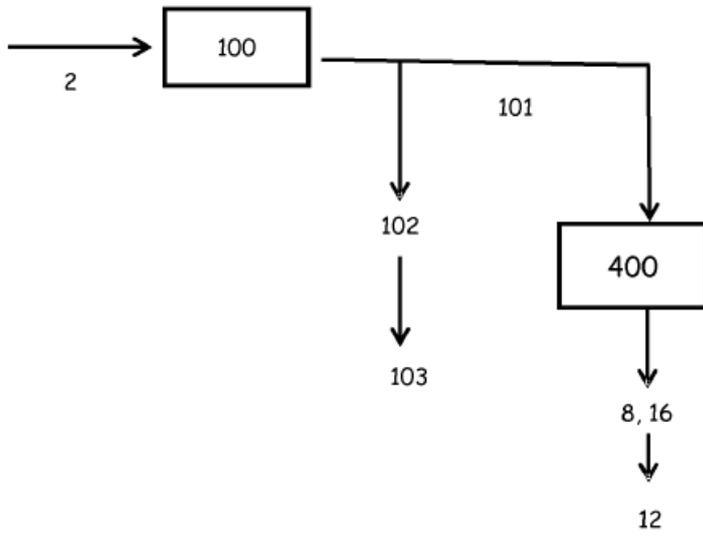


Figura 4

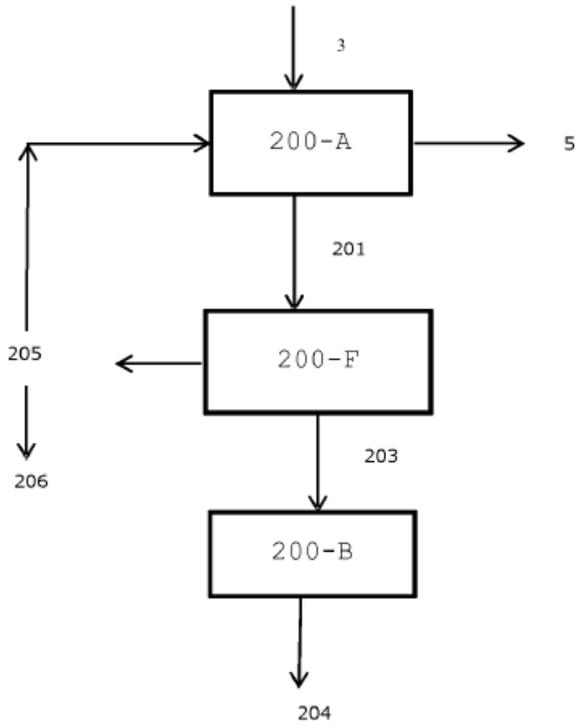


Figura 5

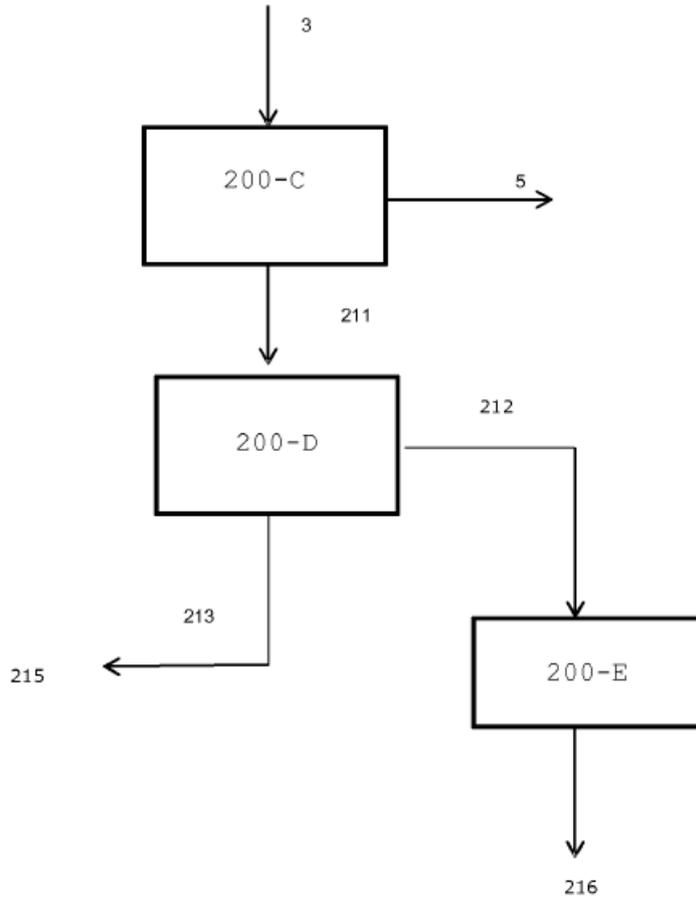


Figura 6

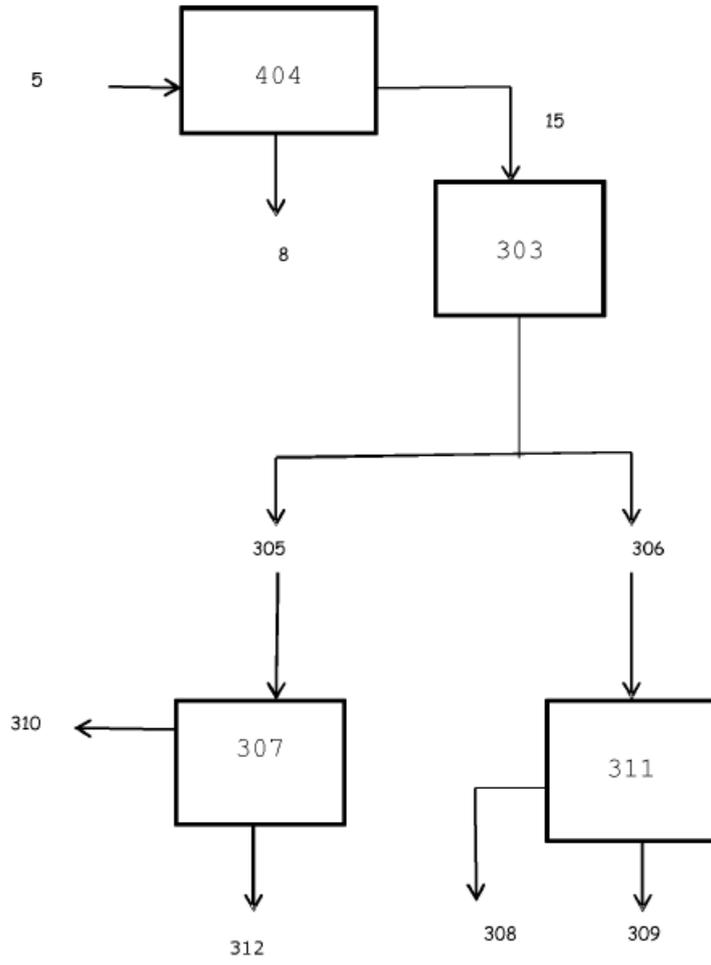


Figura 7

