

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 161**

51 Int. Cl.:

**C08B 15/00** (2006.01)

**C08B 15/08** (2006.01)

**C08B 1/00** (2006.01)

**C08H 8/00** (2010.01)

**B82B 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.12.2014 PCT/US2014/072661**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.07.2015 WO15103197**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.12.2014 E 14877397 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 3089998**

54 Título: **Procesos a base de sulfito para producir nanocelulosa y composiciones y productos producidos a partir de los mismos**

30 Prioridad:

**30.12.2013 US 201361921535 P**

**29.12.2014 US 201414584593**

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

**13.03.2020**

73 Titular/es:

**GRANBIO INTELLECTUAL PROPERTY HOLDINGS, LLC (100.0%)  
Thomaston Biorefinery 300 McIntosh Parkway  
Thomaston, GA 30286, US**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 748 161 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Procesos a base de sulfito para producir nanocelulosa y composiciones y productos producidos a partir de los mismos

5 CAMPO

La presente invención generalmente se refiere a nanocelulosa y materiales relacionados producidos fraccionando biomasa lignocelulósica y procesando además la fracción de celulosa.

10 ANTECEDENTES

15 La refinación de biomasa (o biorrefinación) se ha vuelto más frecuente en la industria. Las fibras y azúcares de celulosa, los azúcares de hemicelulosa, la lignina, el gas de síntesis y los derivados de estos intermedios se están utilizando para la producción de químicos y combustibles. De hecho, en la actualidad estamos observando la comercialización de biorrefinerías integradas que son capaces de procesar la biomasa entrante de la misma manera que las refinerías de petróleo procesan ahora el petróleo crudo. Las materias primas de biomasa lignocelulósica infrautilizadas tienen el potencial de ser mucho más baratas que el petróleo, sobre una base de carbono, así como mucho mejores desde el punto de vista del ciclo de vida ambiental.

20 La biomasa lignocelulósica es el material renovable más abundante en el planeta y ha sido reconocida durante mucho tiempo como una materia prima potencial para la producción de químicos, combustibles y materiales. Por ejemplo, el documento WO 2007/120210 describe un proceso de fraccionamiento de biomasa para producir fracciones que contienen celulosa, hemicelulosa y lignina usando una mezcla acuosa que contiene al menos un solvente para lignina. La biomasa lignocelulósica normalmente comprende principalmente celulosa, hemicelulosa y lignina. La celulosa y la hemicelulosa son polímeros naturales de azúcares, y la lignina es un polímero hidrocarbonado aromático / alifático que refuerza toda la red de biomasa. Algunas formas de biomasa (por ejemplo, materiales reciclados) no contienen hemicelulosa.

30 A pesar de ser el polímero natural más disponible en la tierra, es solo recientemente que la celulosa ha ganado prominencia como material nanoestructurado, en forma de celulosa nanocristalina (CNC), celulosa nanofibrilar (CNF) y celulosa bacteriana (CB). La nanocelulosa se está desarrollando para su uso en una amplia variedad de aplicaciones, como refuerzo de polímeros, películas antimicrobianas, envases de alimentos biodegradables, papeles de impresión, pigmentos y tintas, envases de papel y cartón, películas de barrera, adhesivos, biocompuestos, cicatrización de heridas, productos farmacéuticos y suministro de medicamentos, textiles, polímeros solubles en agua, materiales de construcción, componentes interiores y estructurales reciclables para la industria del transporte, modificadores reológicos, aditivos alimentarios bajos en calorías, espesantes cosméticos, aglutinantes de tabletas farmacéuticas, papel bioactivo, estabilizadores selectores para la emulsión y espumas estabilizadas con partículas, formulaciones de pintura, películas para conmutación óptica y detergentes. A pesar de las principales ventajas de la nanocelulosa, como su no toxicidad y sus excelentes propiedades mecánicas, se ha utilizado hasta ahora en aplicaciones específicas. Su sensibilidad a la humedad, su incompatibilidad con los polímeros oleofílicos y el alto consumo de energía necesario para producir, por ejemplo, CNF, hasta ahora le han impedido competir con otros productos de masa como el papel o el plástico ordinario. Véase «THE GLOBAL MARKET FOR NANOCELLULOSE TO 2017,» FUTURE MARKETS INC. TECHNOLOGY REPORT No. 60, SECOND EDITION (octubre de 2012).

45 La pulpa derivada de biomasa puede convertirse en nanocelulosa por procesamiento mecánico. Aunque el proceso puede ser simple, las desventajas incluyen un alto consumo de energía, daños a las fibras y partículas debido a un tratamiento mecánico intenso y una amplia distribución en el diámetro y la longitud fibrilar.

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

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

60 RESUMEN

65 La presente invención proporciona un proceso para producir un material de nanocelulosa que comprende partículas de nanocelulosa que tienen al menos una dimensión de longitud de 0,01 nm a 1000 nm, comprendiendo el proceso:

(a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;

(b) fraccionar la materia prima en presencia de una solución que consiste esencialmente en dióxido de azufre o un compuesto derivado del mismo y agua, a un pH seleccionado de aproximadamente 0 a aproximadamente 6, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina;

(c) tratar mecánicamente los sólidos ricos en celulosa para formar fibrillas de celulosa y / o cristales de celulosa, generando así un material de nanocelulosa que tiene una cristalinidad de al menos el 60 % según su medición por difracción de rayos X; y

(d) recuperar el material de nanocelulosa.

En algunas realizaciones, el compuesto se selecciona del grupo que consiste en ácido sulfuroso, iones sulfito, sales de sulfito, ácido lignosulfónico, sulfito o bisulfito de calcio, sulfito o bisulfito de magnesio, sulfito o bisulfito de sodio, sulfito o bisulfito de potasio, sulfito o bisulfito de amonio y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, durante la etapa (c), los sólidos ricos en celulosa se tratan con una energía mecánica total de menos de aproximadamente 1000 kilovatios-hora por tonelada (1,102 kWh / kg) de los sólidos ricos en celulosa, tal como menos de aproximadamente 500 kilovatios-hora por tonelada (0,551 kWh / kg) de los sólidos ricos en celulosa. En ciertas realizaciones, la energía mecánica total es de aproximadamente 100 kilovatios-hora a aproximadamente 400 kilovatios-hora por tonelada (0,441 kWh / kg) de los sólidos ricos en celulosa.

La etapa (c) puede comprender además el tratamiento de los sólidos ricos en celulosa con una o más enzimas o con uno o más ácidos. Cuando se emplean ácidos, estos pueden seleccionarse del grupo que consiste en dióxido de azufre, ácido sulfuroso, ácido lignosulfónico, ácido acético, ácido fórmico y combinaciones de los mismos. Además, la etapa (c) puede incluir el tratamiento de los sólidos ricos en celulosa con calor. En algunas realizaciones, la etapa (c) no emplea enzimas o ácidos.

En algunas realizaciones, la cristalinidad del material de nanocelulosa es al menos del 70 %, 75 %, 80 % u 85 % (o más).

El proceso puede comprender además blanquear los sólidos ricos en celulosa antes de la etapa (c) y / o como parte de la etapa (c). De manera alternativa o adicional, el proceso puede comprender además blanquear el material de nanocelulosa durante la etapa (c) y / o la etapa siguiente (c).

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

En algunas realizaciones, el material de nanocelulosa se caracteriza por un grado medio de polimerización de aproximadamente 100 a aproximadamente 1500. Por ejemplo, el material de nanocelulosa puede caracterizarse por un grado medio de polimerización de aproximadamente 300 a aproximadamente 700 o de aproximadamente 150 a aproximadamente 250.

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

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

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

En algunas realizaciones, el proceso comprende además convertir químicamente el material de nanocelulosa en uno o más derivados de nanocelulosa. Por ejemplo, los derivados de nanocelulosa pueden seleccionarse del grupo que consiste en ésteres de nanocelulosa, éteres de nanocelulosa, ésteres de éter de nanocelulosa, compuestos de nanocelulosa alquilada, compuestos de nanocelulosa reticulados, compuestos de nanocelulosa funcionalizados con ácido, compuestos de nanocelulosa funcionalizados en base y combinaciones de los mismos.

Ciertas variaciones proporcionan un proceso para producir un material de nanocelulosa que comprende partículas de nanocelulosa que tienen al menos una dimensión de longitud de 0,01 nm a 1000 nm, comprendiendo el proceso:

(a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;

5 (b) fraccionar la materia prima en presencia de una solución que consiste esencialmente en dióxido de azufre o un compuesto derivado del mismo y agua, a un pH seleccionado de aproximadamente 0 a aproximadamente 6, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene oligómeros de hemicelulosa y lignina, donde la cristalinidad de los sólidos ricos en celulosa es de al menos el 70 % según la medición por difracción de rayos X, donde la concentración de dióxido de azufre o un compuesto derivado del mismo es de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 50 % en peso, la temperatura de fraccionamiento es de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 200 °C, y el tiempo de fraccionamiento es de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 8 horas (o más);

10 (c) tratar mecánicamente los sólidos ricos en celulosa para formar fibrillas de celulosa y / o cristales de celulosa, generando así un material de nanocelulosa que tiene una cristalinidad de al menos el 70% según su medición por difracción de rayos X; y

15 (d) recuperar el material de nanocelulosa.

20 En algunas realizaciones, la concentración de SO<sub>2</sub> es de aproximadamente 3 % en peso a aproximadamente 50 % en peso. En algunas realizaciones, la temperatura de fraccionamiento es de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 180 °C. En algunas realizaciones, el tiempo de fraccionamiento es de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 4 horas. El proceso puede controlarse de tal manera que durante la etapa (b), una porción de la lignina solubilizada se deposita intencionalmente de nuevo sobre una superficie de los sólidos ricos en celulosa, haciendo así que los sólidos ricos en celulosa sean al menos parcialmente hidrófobos.

25 En el presente documento se describe un proceso adicional para producir un material de nanocelulosa hidrófoba, que comprende:

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

(b) fraccionar la materia prima en presencia de un ácido, un solvente para lignina y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina, donde una porción de la lignina se deposita en una superficie de los sólidos ricos en celulosa, haciendo así que los sólidos ricos en celulosa sean al menos parcialmente hidrófobos;

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

40 (d) recuperar el material de nanocelulosa hidrófoba.

El ácido puede seleccionarse del grupo que consiste en dióxido de azufre, ácido sulfuroso, trióxido de azufre, ácido sulfúrico, ácido lignosulfónico y combinaciones de los mismos.

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

La cristalinidad del material de nanocelulosa puede ser al menos del 70 % o al menos del 80 %.

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

55 Opcionalmente, el proceso para producir un material de nanocelulosa hidrófoba puede incluir además modificar químicamente la lignina para aumentar la hidrofobicidad del material de nanocelulosa. La modificación química de la lignina puede realizarse durante la etapa (b), la etapa (c), la etapa (d) o alguna combinación.

60 En el presente documento también se describe un proceso para producir un producto que contiene nanocelulosa, comprendiendo el proceso:

(a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;

65 (b) fraccionar la materia prima en presencia de dióxido de azufre o un compuesto derivado del mismo y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina;

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

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

5 El producto que contiene nanocelulosa incluye el material de nanocelulosa o una forma tratada del mismo. El producto que contiene nanocelulosa puede consistir esencialmente en el material de nanocelulosa.

10 La etapa (d) puede comprender formar un objeto estructural que incluye el material de nanocelulosa o un derivado del mismo.

La etapa (d) puede comprender formar una espuma o aerogel que incluye el material de nanocelulosa o un derivado del mismo.

15 La etapa (d) puede comprender combinar el material de nanocelulosa o un derivado del mismo, con uno o más materiales para formar un compuesto. Por ejemplo, el otro material puede incluir un polímero seleccionado de poliolefinas, poliésteres, poliuretanos, poliamidas o combinaciones de los mismos. De manera alternativa o adicional, el otro material puede incluir carbono en diversas formas.

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

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

30 La etapa (d) puede comprender formar un recubrimiento o un precursor de recubrimiento que comprende el material de nanocelulosa o un derivado del mismo. El producto que contiene nanocelulosa puede ser un recubrimiento de papel.

35 El producto que contiene nanocelulosa puede configurarse como un catalizador, sustrato catalítico o cocatalizador. El producto que contiene nanocelulosa puede configurarse electroquímicamente para transportar o almacenar una corriente o voltaje eléctrico.

El producto que contiene nanocelulosa puede incorporarse en un filtro, membrana u otro dispositivo de separación.

40 El producto que contiene nanocelulosa puede incorporarse como un aditivo en un recubrimiento, pintura o adhesivo. El producto que contiene nanocelulosa puede incorporarse como un aditivo de cemento.

El producto que contiene nanocelulosa puede incorporarse como un agente espesante o modificador reológico. Por ejemplo, el producto que contiene nanocelulosa puede ser un aditivo en un fluido de perforación, como (pero no limitado a) un fluido de recuperación de petróleo y / o un fluido de recuperación de gas.

45 Las composiciones de nanocelulosa también se describen en el presente documento. Una composición de nanocelulosa puede comprender celulosa nanofibrilada con una cristalinidad de celulosa de aproximadamente el 70 % o más. La composición de nanocelulosa puede incluir lignina y azufre.

50 Una composición de nanocelulosa puede comprender celulosa nanofibrilada y celulosa nanocristalina, donde la composición de nanocelulosa se caracteriza por una cristalinidad de celulosa global de aproximadamente el 70 % o más. La composición de nanocelulosa puede incluir lignina y azufre.

55 Una composición de nanocelulosa puede comprender celulosa nanocristalina con una cristalinidad de celulosa de aproximadamente el 80 % o más, donde la composición de nanocelulosa comprende lignina y azufre.

La cristalinidad de la celulosa puede ser de aproximadamente el 75 % o más, tal como aproximadamente el 80 % o más o aproximadamente el 85 % o más. Opcionalmente, la composición de nanocelulosa no se deriva de tunicados.

60 La composición de nanocelulosa puede caracterizarse por un grado medio de polimerización de celulosa de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000, tal como de aproximadamente 300 a aproximadamente 700 o de aproximadamente 150 a aproximadamente 250. La composición de nanocelulosa puede caracterizarse por un grado de celulosa de distribución de polimerización que tiene un único pico. La composición de nanocelulosa puede estar libre de enzimas.

65 En el presente documento se describe una composición de nanocelulosa hidrófoba con una cristalinidad de celulosa

de aproximadamente el 70 % o más, donde la composición de nanocelulosa contiene partículas de nanocelulosa que tienen una concentración superficial de lignina que es mayor que una concentración de lignina en masa (partícula interna). Puede haber un recubrimiento o una película delgada de lignina sobre partículas de nanocelulosa, pero el recubrimiento o la película no necesitan ser uniformes.

5 La composición hidrófoba de nanocelulosa puede tener una cristalinidad de celulosa de aproximadamente el 75 % o más, aproximadamente el 80 % o más o aproximadamente el 85 % o más. La composición de nanocelulosa hidrófoba puede incluir además azufre.

10 La composición hidrófoba de nanocelulosa puede derivarse o no de tunicados. La composición de nanocelulosa hidrófoba puede estar libre de enzimas.

15 La composición de nanocelulosa hidrófoba puede caracterizarse por un grado medio de polimerización de celulosa de aproximadamente 100 a aproximadamente 1500, tal como de aproximadamente 300 a aproximadamente 700 o de aproximadamente 150 a aproximadamente 250. La composición de nanocelulosa puede caracterizarse por un grado de celulosa de distribución de polimerización que tiene un único pico.

20 Un producto que contiene nanocelulosa puede incluir cualquiera de las composiciones de nanocelulosa descritas. Son posibles muchos productos que contienen nanocelulosa. Por ejemplo, un producto que contiene nanocelulosa puede seleccionarse del grupo que consiste en un objeto estructural, una espuma, un aerogel, un compuesto de polímero, un compuesto de carbono, una película, un recubrimiento, un precursor de recubrimiento, un portador de corriente o voltaje, un filtro, una membrana, un catalizador, un sustrato catalítico, un aditivo de recubrimiento, un aditivo de pintura, un aditivo adhesivo, un aditivo de cemento, un recubrimiento de papel, un agente espesante, un modificador reológico, un aditivo para un fluido de perforación y combinaciones o derivados de los mismos.

25 Un material de nanocelulosa descrito en el presente documento puede producirse mediante un proceso que comprende:

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

(b) fraccionar la materia prima en presencia de dióxido de azufre o un compuesto derivado del mismo y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina;

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

(d) recuperar el material de nanocelulosa.

40 Un material compuesto de polímero-nanocelulosa descrito en el presente documento puede producirse mediante un proceso que comprende:

(a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;

45 (b) fraccionar la materia prima en presencia de dióxido de azufre o un compuesto derivado del mismo y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina;

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

50 (d) recuperar el material de nanocelulosa;

(e) fermentar azúcares hemicelulósicos derivados de la hemicelulosa para producir un monómero o precursor del mismo;

55 (f) polimerizar el monómero para producir un polímero; y

(g) combinar el polímero y el material de nanocelulosa para formar el compuesto polímero-nanocelulosa.

60 Un material de nanocelulosa descrito en el presente documento puede producirse mediante un proceso que comprende:

(a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;

65 (b) fraccionar la materia prima en presencia de dióxido de azufre o un compuesto derivado del mismo y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene oligómeros de hemicelulosa y lignina, donde la cristalinidad de los sólidos ricos en celulosa es de al menos el 70 %, donde la concentración de SO<sub>2</sub> es de aproximadamente el

10 % en peso a aproximadamente el 50 % en peso, la temperatura de fraccionamiento es de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 200 °C, y el tiempo de fraccionamiento es de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 4 horas;

- 5 (c) tratar mecánicamente los sólidos ricos en celulosa para formar fibrillas de celulosa y / o cristales de celulosa, generando así un material de nanocelulosa que tiene una cristalinidad de al menos el 70%; e
- (d) recuperar el material de nanocelulosa.

10 De manera alternativa, un material de nanocelulosa hidrófobo descrito en el presente documento puede producirse mediante un proceso que comprende:

(a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;

15 (b) fraccionar la materia prima en presencia de dióxido de azufre o un compuesto derivado del mismo y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina, donde una porción de la lignina se deposita en una superficie de los sólidos ricos en celulosa, haciendo así que los sólidos ricos en celulosa sean al menos parcialmente hidrófobos;

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

(d) recuperar el material de nanocelulosa hidrófoba.

25 Un producto que contiene nanocelulosa descrito en el presente documento puede producirse mediante un proceso que comprende:

(a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;

30 (b) fraccionar la materia prima en presencia de dióxido de azufre o un compuesto derivado del mismo y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina;

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

35 (d) incorporar al menos una porción del material de nanocelulosa en un producto que contiene nanocelulosa.

Un producto que incluye el material de nanocelulosa puede seleccionarse del grupo que consiste en un objeto estructural, una espuma, un aerogel, un compuesto de polímero, un compuesto de carbono, una película, un recubrimiento, un precursor de recubrimiento, un portador de corriente o voltaje, un filtro, una membrana, un catalizador, un sustrato catalítico, un aditivo de recubrimiento, un aditivo de pintura, un aditivo adhesivo, un aditivo de cemento, un recubrimiento de papel, un agente espesante, un modificador reológico, un aditivo para un fluido de perforación y combinaciones o derivados de los mismos.

#### 45 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

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

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

50 La figura 3 es un gráfico que muestra el grado de polimerización de nanocelulosa frente al tiempo de fraccionamiento.

La figura 4 es un gráfico que muestra el número de Kappa de nanocelulosa frente al tiempo de fraccionamiento.

#### 55 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE ALGUNAS REALIZACIONES

Como se usa en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares «un(a)», «el» y «la» incluyen referencias en plural a menos que el contenido indique claramente lo contrario. A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos utilizados en el presente documento tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto en la materia a la que pertenece esta invención. Todos los números y rangos de composición basados en porcentajes son porcentajes en peso, a menos que se indique lo contrario. Todos los rangos de números o condiciones están destinados a abarcar cualquier valor específico contenido dentro del rango, redondeado a cualquier punto decimal adecuado.

65 A menos que se indique lo contrario, todos los números que expresan parámetros, condiciones de reacción, concentraciones de componentes, etc. utilizados en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones deben

entenderse como modificados en todos los casos por el término «aproximadamente». Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos establecidos en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo al menos de una técnica analítica específica.

El término «que comprende», que es sinónimo de «que incluye», «que contiene» o «caracterizado porque» es inclusivo o abierto y no excluye elementos o etapas de procedimiento adicionales no mencionados. «Que comprende» es un término técnico utilizado en el lenguaje de las reivindicaciones que significa que los elementos reivindicados nombrados son esenciales, pero se pueden agregar otros elementos reivindicativos y seguir constituyendo un constructo dentro del alcance de la reivindicación.

Como se usa en el presente documento, la frase «que consiste en» excluye cualquier elemento, etapa o ingrediente no especificado en la reivindicación. Cuando la frase «consiste en» (o variaciones de la misma) aparece en una cláusula del texto de una reivindicación, en lugar de seguir inmediatamente el preámbulo, limita solo el elemento establecido en esa cláusula; otros elementos no están excluidos de la reivindicación en su totalidad. Como se usa en el presente documento, la frase «que consiste esencialmente en» limita el alcance de una reivindicación a los elementos o procedimientos especificados, más aquellos que no afectan materialmente la base y la(s) característica(s) novedosa(s) de la materia reivindicada.

Con respecto a los términos «que comprende», «que consiste en» y «que consiste esencialmente en», donde uno de estos tres términos se usa en el presente documento, el contenido actualmente descrito y reivindicado puede incluir el uso de cualquiera de los otros dos términos. Por lo tanto, en algunas realizaciones que no se mencionan explícitamente de otro modo, cualquier ejemplo de «que comprende» puede reemplazarse por «que consiste en» o alternativamente por «que consiste esencialmente en».

En general, es beneficioso procesar la biomasa de manera que separe efectivamente las fracciones principales (celulosa, hemicelulosa y lignina) una de la otra. La celulosa puede someterse a un procesamiento adicional para producir nanocelulosa. El fraccionamiento de los lignocelulósicos conduce a la liberación de fibras celulósicas y abre la estructura de la pared celular mediante la disolución de lignina y hemicelulosa entre las microfibrillas de celulosa. Las fibras se vuelven más accesibles para la conversión a nanofibrillas o nanocristales. Los azúcares de hemicelulosa se pueden fermentar a una variedad de productos, como el etanol o convertirse en otros químicos. La lignina de la biomasa tiene valor como combustible sólido y también como materia prima energética para producir combustibles líquidos, gas de síntesis o hidrógeno; y como intermedio para hacer una variedad de compuestos poliméricos. Además, componentes menores como proteínas o azúcares raros se pueden extraer y purificar para aplicaciones especiales.

Esta descripción describe procesos y aparatos para fraccionar eficientemente cualquier biomasa lignocelulósica en sus componentes principales primarios (celulosa, lignina y, si está presente, hemicelulosa) para que cada una pueda usarse en procesos potencialmente distintos. Una ventaja del proceso es que produce sólidos ricos en celulosa al tiempo que produce una fase líquida que contiene un alto rendimiento de azúcares de hemicelulosa y lignina, y bajas cantidades de productos de degradación de lignina y hemicelulosa. La técnica de fraccionamiento flexible permite múltiples usos para los productos. La celulosa es un precursor ventajoso para producir nanocelulosa, como se describirá en el presente documento.

La presente descripción se basa en la constatación de que los procesos de pulpa de biomasa a base de sulfito pueden modificarse para lograr algunas de las propiedades alcanzables con el proceso AVAP®, con el fin de producir un material precursor para la producción de nanocelulosa. En particular, se cree (sin estar limitado por hipótesis o teorías) que la nanocelulosa y los materiales relacionados pueden producirse bajo ciertas condiciones relativamente críticas en los procesos de sulfito ácido. Se especula que se puede producir y mantener una muy alta cristalinidad durante la formación de nanofibras o nanocristales, sin la necesidad de una etapa de tratamiento ácido o enzimático por separado para hidrolizar la celulosa amorfa. La alta cristalinidad puede traducirse en fibras mecánicamente fuertes o buenas propiedades de refuerzo físico, que son ventajosas para compuestos, polímeros reforzados y fibras hiladas y textiles de alta resistencia, por ejemplo.

Una barrera tecnoeconómica significativa para la producción de nanofibrillas de celulosa (NFC) es el alto consumo de energía y el alto coste. Utilizando dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y / o compuestos de sulfito relacionados, el pretratamiento descrito en el presente documento elimina eficazmente no solo las hemicelulosas y la lignina de la biomasa, sino también las regiones amorfas de la celulosa, dando un producto de celulosa único altamente cristalino que requiere una energía mecánica mínima para la conversión a NFC. El bajo requerimiento de energía mecánica resulta de la red de celulosa fibrilada formada durante el pretratamiento químico tras la eliminación de las regiones amorfas de celulosa.

Como se pretende en el presente documento, «nanocelulosa» se define ampliamente para incluir una gama de materiales celulósicos que incluyen, pero no se limitan a, celulosa microfibrilada, celulosa nanofibrilada, celulosa microcristalina, celulosa nanocristalina y pulpa de disolución particulada o fibrilada. Típicamente, la nanocelulosa como se proporciona en el presente documento incluirá partículas que tienen al menos una dimensión de longitud (por ejemplo, diámetro) en la escala nanométrica, de 0,01 nm a 1000 nm.

«Celulosa nanofibrilada» o de manera equivalente «nanofibrillas de celulosa» se refiere a fibras o regiones de celulosa que contienen partículas o fibras de tamaño nanométrico o partículas o fibras de tamaño micrométrico y nanométrico. «Celulosa nanocristalina» o, de manera equivalente, «nanocristales de celulosa» se refiere a partículas de celulosa, regiones o cristales que contienen dominios de tamaño nanométrico o dominios tanto de tamaño micrométrico como de tamaño nanométrico. «De tamaño micrométrico» incluye de 1  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$  y «de tamaño nanométrico» incluye de 0,01 nm a 1000 nm (1  $\mu\text{m}$ ). Los dominios más grandes (incluidas las fibras largas) también pueden estar presentes en estos materiales

Ahora se describirán ciertas realizaciones ejemplares de la invención. Estas realizaciones no pretenden limitar el alcance de la invención como se reivindica. El orden de las etapas puede variar, algunas etapas pueden omitirse y / u otras etapas pueden agregarse. La referencia en el presente documento a la primera etapa, la segunda etapa, etc. tiene el propósito de ilustrar algunas realizaciones solamente.

La presente invención proporciona un proceso para producir un material de nanocelulosa que comprende partículas de nanocelulosa que tienen al menos una dimensión de longitud de 0,01 nm a 1000 nm, comprendiendo el proceso:

(a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;

(b) fraccionar la materia prima en presencia de una solución que consiste esencialmente en dióxido de azufre o un compuesto derivado del mismo y agua, a un pH de aproximadamente 0 a aproximadamente 6, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina;

(c) tratar mecánicamente los sólidos ricos en celulosa para formar fibrillas de celulosa y / o cristales de celulosa, generando así un material de nanocelulosa que tiene una cristalinidad (es decir, cristalinidad de celulosa) de al menos el 60 % según su medición por difracción de rayos X; y

(d) recuperar el material de nanocelulosa.

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

En algunas realizaciones, el compuesto se selecciona del grupo que consiste en ácido sulfuroso, iones sulfito, sales de sulfito, ácido lignosulfónico, sulfito o bisulfito de calcio, sulfito o bisulfito de magnesio, sulfito o bisulfito de sodio, sulfito o bisulfito de potasio, sulfito o bisulfito de amonio y combinaciones de los mismos.

La materia prima de biomasa puede seleccionarse de entre maderas duras, maderas blandas, residuos forestales, eucalipto, desechos industriales, desechos de pulpa y papel, desechos de consumo o combinaciones de los mismos. Algunas realizaciones utilizan residuos agrícolas, que incluyen biomasa lignocelulósica asociada con cultivos alimentarios, gramíneas anuales, cultivos energéticos u otras materias primas renovables anualmente. Los residuos agrícolas ejemplares incluyen, pero no se limitan a, rastrojo de maíz, fibra de maíz, paja de trigo, bagazo de caña de azúcar, paja de caña de azúcar, paja de arroz, paja de avena, paja de cebada, miscanto, paja / residuo de caña energética o combinaciones de los mismos. El proceso descrito en el presente documento se beneficia de la flexibilidad de la materia prima; es eficaz para una amplia variedad de materias primas que contienen celulosa.

Como se usa en el presente documento, la «biomasa lignocelulósica» se refiere a cualquier material que contenga celulosa y lignina. La biomasa lignocelulósica también puede contener hemicelulosa.

Se pueden usar mezclas de uno o más tipos de biomasa. En algunas realizaciones, la materia prima de biomasa comprende un componente lignocelulósico (como el descrito anteriormente) además de un componente que contiene sacarosa (por ejemplo, caña de azúcar o caña energética) y / o un componente de almidón (por ejemplo, maíz, trigo, arroz, etc.) Varios niveles de humedad pueden estar asociados con la biomasa inicial. La materia prima de biomasa no necesita ser, pero puede ser, relativamente seca. En general, la biomasa está en forma de partículas o virutas, pero el tamaño de partícula no es fundamental en esta invención.

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

El tratamiento mecánico en la etapa (c) puede emplear una o más técnicas conocidas, tales como, pero no limitadas a, la trituración, la molienda, el batido, el sometimiento ultrasónico o cualquier otro medio para formar o liberar

- nanofibrillas y / o nanocristales en la celulosa. Esencialmente, se puede utilizar cualquier tipo de molino o dispositivo que separe físicamente las fibras. Dichos molinos son bien conocidos en la industria e incluyen, sin limitación, batidores Valley, refinadores de un solo disco, refinadores de doble disco, refinadores cónicos, que incluyen tanto gran angular como ángulo estrecho, refinadores cilíndricos, homogenizadores, microfluidizadores y otros aparatos de trituración o molienda similares. Véase, por ejemplo, Smook, Handbook for Pulp & Paper Technologists, Tappi Press, 1992; y Hubbe y col., «Cellulose Nanocomposites: A Review», BioResources 3(3), 929-980 (2008).
- El alcance del tratamiento mecánico puede ser monitoreado durante el proceso por cualquiera de varios medios. Ciertos instrumentos ópticos pueden proporcionar datos continuos relacionados con las distribuciones de longitud de fibra y el % de finos, cualquiera de los cuales puede usarse para definir puntos finales para la etapa de tratamiento mecánico. El tiempo, la temperatura y la presión pueden variar durante el tratamiento mecánico. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se puede utilizar el sometimiento ultrasónico durante un tiempo de aproximadamente 5 minutos a 2 horas, a temperatura y presión ambiente.
- En algunas realizaciones, una porción de los sólidos ricos en celulosa se convierte en nanofibrillas mientras que el resto de los sólidos ricos en celulosa no está fibrilado. En diversas realizaciones, aproximadamente el 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 %, 95 %, 99 % o sustancialmente todos los sólidos ricos en celulosa se fibrilan en nanofibrillas.
- En algunas realizaciones, una porción de las nanofibrillas se convierte en nanocristales mientras que el resto de las nanofibrillas no se convierte en nanocristales. En diversas realizaciones, aproximadamente el 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 %, 95 %, 99 % o sustancialmente todas las nanofibrillas se convierten en nanocristales. Durante el secado, es posible que una pequeña cantidad de nanocristales se reúnan y formen nanofibrillas.
- Después del tratamiento mecánico, el material de nanocelulosa se puede clasificar por tamaño de partícula. Una porción de material puede someterse a un proceso separado, como la hidrólisis enzimática para producir glucosa. Dicho material puede tener buena cristalinidad, por ejemplo, pero puede no tener un tamaño de partícula o grado de polimerización deseable.
- La etapa (c) puede comprender además el tratamiento de los sólidos ricos en celulosa con una o más enzimas o con uno o más ácidos. Cuando se emplean ácidos, estos pueden seleccionarse del grupo que consiste en dióxido de azufre, ácido sulfuroso, ácido lignosulfónico, ácido acético, ácido fórmico y combinaciones de los mismos. Los ácidos asociados con la hemicelulosa, como el ácido acético o los ácidos urónicos, pueden emplearse, solos o en combinación con otros ácidos. Además, la etapa (c) puede incluir el tratamiento de los sólidos ricos en celulosa con calor. En algunas realizaciones, la etapa (c) no emplea enzimas o ácidos.
- En la etapa (c), cuando se emplea un ácido, el ácido puede ser un ácido fuerte tal como ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido fosfórico, por ejemplo. Se pueden emplear ácidos más débiles, a temperaturas y / o tiempos más críticos. Las enzimas que hidrolizan la celulosa (es decir, las celulasas) y posiblemente la hemicelulosa (es decir, con actividad de hemicelulasa) pueden emplearse en la etapa (c), ya sea en lugar de ácidos o potencialmente en una configuración secuencial antes o después de la hidrólisis ácida.
- En algunas realizaciones, el proceso comprende el tratamiento enzimático de los sólidos ricos en celulosa para hidrolizar la celulosa amorfa. En otras realizaciones o secuencialmente antes o después del tratamiento enzimático, el proceso puede comprender el tratamiento con ácido de los sólidos ricos en celulosa para hidrolizar la celulosa amorfa.
- En algunas realizaciones, el proceso comprende además tratar enzimáticamente la celulosa nanocristalina. En otras realizaciones o secuencialmente antes o después del tratamiento enzimático, el proceso comprende además el tratamiento con ácido tratando la celulosa nanocristalina.
- Si se desea, se puede emplear un tratamiento enzimático antes o posiblemente simultáneamente con el tratamiento mecánico. Sin embargo, en realizaciones preferidas, no es necesario un tratamiento enzimático para hidrolizar celulosa amorfa o debilitar la estructura de las paredes de fibra antes del aislamiento de nanofibras.
- Después del tratamiento mecánico, la nanocelulosa puede recuperarse. La separación de nanofibrillas y / o nanocristales de celulosa se puede lograr usando un aparato capaz de desintegrar la ultraestructura de la pared celular mientras se preserva la integridad de las nanofibrillas. Por ejemplo, se puede emplear un homogeneizador. En algunas realizaciones, se recuperan fibrillas de agregado de celulosa, que tienen fibrillas componentes en un intervalo de 1 a 100 nm de ancho, donde las fibrillas no se han separado completamente entre sí.
- El proceso puede comprender además blanquear los sólidos ricos en celulosa antes de la etapa (c) y / o como parte de la etapa (c). De manera alternativa o adicional, el proceso puede comprender además blanquear el material de nanocelulosa durante la etapa (c) y / o la etapa siguiente (c). Se puede emplear cualquier tecnología o secuencia de blanqueo conocida, incluido el blanqueo enzimático.

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

5 En algunas realizaciones, los sólidos ricos en celulosa son adecuados por sí mismos como un producto de pulpa en disolución. Opcionalmente, una porción de los sólidos ricos en celulosa se recupera como un coproducto de pulpa en disolución, mientras que el resto de los sólidos ricos en celulosa se trata mecánicamente para producir nanocelulosa. En otras realizaciones, toda la pulpa en disolución funciona como un material intermedio que luego se refina para generar nanocelulosa. En realizaciones relacionadas, los sólidos ricos en celulosa se tratan primero mecánicamente para generar un material de pulpa en disolución. Parte del material de pulpa en disolución puede recuperarse como un coproducto. Luego, el material de pulpa en disolución, producido por una primera cantidad de refinación de los sólidos ricos en celulosa, se trata además mecánicamente con una segunda cantidad de refinación, para producir nanocelulosa.

15 En algunas realizaciones, la cristalinidad de los sólidos ricos en celulosa (es decir, el material precursor de nanocelulosa) es al menos del 60 %, 61 %, 62 %, 63 %, 64 %, 65 %, 66 %, 67 %, 68 %, 69 %, 70 %, 71 %, 72 %, 73 %, 74 %, 75 %, 76 %, 77 %, 78 %, 79 %, 80 %, 81 %, 82 %, 83 %, 84 %, 85 %, 86 % o más, según su medición por difracción de rayos X. En estas u otras realizaciones, la cristalinidad del material de nanocelulosa es al menos del 60 %, 61 %, 62 %, 63 %, 64 %, 65 %, 66 %, 67 %, 68 %, 69 %, 70 %, 71 %, 72 %, 73 %, 74 %, 75 %, 76 %, 77 %, 78 %, 79 %, 80 %, 81 %, 82 %, 83 %, 84 %, 85 %, 86 % o más, según su medición por difracción de rayos X. La cristalinidad se puede medir usando difracción de rayos X o resonancia magnética nuclear <sup>13</sup>C en estado sólido.

25 Es notable que el material precursor de nanocelulosa tenga una alta cristalinidad, lo que generalmente contribuye a la resistencia mecánica, sin embargo, es necesario un consumo muy bajo de energía mecánica para separar el material precursor de nanocelulosa en nanofibrillas y nanocristales. Se cree que, dado que el aporte de energía mecánica es bajo, la alta cristalinidad se mantiene esencialmente en el producto final.

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

35 En algunas realizaciones, el material de nanocelulosa se caracteriza por un grado de distribución de polimerización que tiene un único pico. En otras realizaciones, el material de nanocelulosa se caracteriza por un grado de distribución de polimerización que tiene dos picos, tal como uno centrado en el rango de 150 a 250 y otro pico centrado en el rango de 300 a 700.

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

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

55 La glucosa que se genera a partir de la hidrólisis de la celulosa amorfa puede integrarse en un proceso general para producir etanol u otro coproducto de fermentación. Por lo tanto, en algunas realizaciones, el proceso comprende además hidrolizar celulosa amorfa en glucosa en la etapa (b) y / o la etapa (c), y recuperar la glucosa. La glucosa puede purificarse y venderse. O la glucosa puede ser fermentada a un producto de fermentación, tal como, pero no limitado a, etanol. La glucosa o un producto de fermentación pueden reciclarse en el extremo frontal, tal como el procesamiento de azúcar con hemicelulosa, si se desea.

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

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

10 En algunas realizaciones, el proceso comprende además convertir químicamente el material de nanocelulosa en uno o más derivados de nanocelulosa. Por ejemplo, los derivados de nanocelulosa pueden seleccionarse del grupo que consiste en ésteres de nanocelulosa, éteres de nanocelulosa, ésteres de éter de nanocelulosa, compuestos de nanocelulosa alquilada, compuestos de nanocelulosa reticulados, compuestos de nanocelulosa funcionalizados con ácido, compuestos de nanocelulosa funcionalizados en base y combinaciones de los mismos.

15 Se pueden emplear varios tipos de funcionalización o derivatización de nanocelulosa, como la funcionalización con polímeros, la modificación química de la superficie, la funcionalización con nanopartículas (es decir, otras nanopartículas además de la nanocelulosa), la modificación con inorgánicos o tensioactivos o la modificación bioquímica.

20 Ciertas variaciones proporcionan un proceso para producir un material de nanocelulosa que comprende partículas de nanocelulosa que tienen al menos una dimensión de longitud de 0,01 nm a 1000 nm, comprendiendo el proceso:

(a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;

25 (b) fraccionar la materia prima en presencia de una solución que consiste esencialmente en dióxido de azufre o una sal de sulfito y agua, a un pH de aproximadamente 0 a aproximadamente 6, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene oligómeros de hemicelulosa y lignina, donde la cristalinidad de los sólidos ricos en celulosa es de al menos el 70 % según la medición por difracción de rayos X, donde la concentración de SO<sub>2</sub> o sulfito es de aproximadamente el 3 % en peso a aproximadamente el 50 % en peso, la temperatura de fraccionamiento es de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 200 °C, y el tiempo de fraccionamiento es de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 8 horas;

30 (c) tratar mecánicamente los sólidos ricos en celulosa para formar fibrillas de celulosa y / o cristales de celulosa, generando así un material de nanocelulosa que tiene una cristalinidad de al menos el 70% según su medición por difracción de rayos X; y

35 (d) recuperar el material de nanocelulosa.

40 En algunas realizaciones, la concentración de SO<sub>2</sub> es de aproximadamente 6 % en peso a aproximadamente 30 % en peso. En algunas realizaciones, la temperatura de fraccionamiento es de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 180 °C. En algunas realizaciones, el tiempo de fraccionamiento es de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 4 horas. El proceso puede controlarse de tal manera que durante la etapa (b), una porción de la lignina solubilizada se deposita intencionalmente de nuevo sobre una superficie de los sólidos ricos en celulosa, haciendo así que los sólidos ricos en celulosa sean al menos parcialmente hidrófobos.

45 Un factor significativo que limita la aplicación de nanocelulosa ligera que mejora la resistencia en los compuestos es la hidrofiliidad inherente a la celulosa. La modificación superficial de la superficie de nanocelulosa para impartir hidrofobia para permitir una dispersión uniforme en una matriz polimérica hidrófoba es un área de estudio activa. Se ha descubierto que cuando se prepara nanocelulosa utilizando los procesos descritos en el presente documento, la lignina puede condensarse en la pulpa bajo ciertas condiciones, lo que aumenta el número de Kappa y la producción de un material marrón o negro. La lignina aumenta la hidrofobicidad del material precursor de nanocelulosa, y esa hidrofobicidad se retiene durante el tratamiento mecánico siempre que no se elimine la lignina mediante blanqueo u otras etapas. (Todavía puede realizarse algo de blanqueo, ya sea para ajustar el contenido de lignina o para atacar cierto tipo de lignina, por ejemplo).

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

(a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;

60 (b) fraccionar la materia prima en presencia de una solución que consiste esencialmente en dióxido de azufre o un compuesto derivado del mismo y agua, a un pH de aproximadamente 0 a aproximadamente 6 para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina, donde una porción de la lignina se deposita en una superficie de los sólidos ricos en celulosa, haciendo así que los sólidos ricos en celulosa sean al menos parcialmente hidrófobos;

65 (c) tratar mecánicamente los sólidos ricos en celulosa para formar fibrillas de celulosa y / o cristales de celulosa,

generando así un material de nanocelulosa hidrófobo que tiene una cristalinidad de al menos el 60 % según su medición por difracción de rayos X; y

(d) recuperar el material de nanocelulosa hidrófoba.

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

10 La cristalinidad del material de nanocelulosa es al menos del 70 % o al menos del 80 % en varias realizaciones.

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

20 La etapa (b) puede incluir condiciones de proceso, tales como tiempo y / o temperatura extendidos (por ejemplo, véase la figura 3), que tienden a promover la deposición de lignina sobre las fibras. De manera alternativa o adicional, la etapa (b) puede incluir una o más etapas de lavado que están adaptadas para depositar al menos parte de la lignina que se solubilizó durante el fraccionamiento inicial. Un enfoque es lavar con agua en lugar de una solución de agua y solvente. Debido a que la lignina generalmente no es soluble en agua, comenzará a precipitarse. Opcionalmente, se pueden variar otras condiciones, como el pH y la temperatura, durante el fraccionamiento, el lavado u otras etapas, para optimizar la cantidad de lignina depositada en las superficies. Se observa que para que la concentración de la superficie de lignina sea más alta que la concentración en masa, la lignina primero debe extraerse en solución y luego volver a depositarse; la lignina interna (dentro de las partículas de nanocelulosa) no mejora la hidrofobicidad de la misma manera.

25 Opcionalmente, el proceso para producir un material de nanocelulosa hidrófoba puede incluir además modificar químicamente la lignina para aumentar la hidrofobicidad del material de nanocelulosa. La modificación química de la lignina puede realizarse durante la etapa (b), la etapa (c), la etapa siguiente (d) o alguna combinación.

30 Se han logrado altas tasas de carga de lignina en termoplásticos. Incluso se obtienen niveles de carga más altos con modificaciones bien conocidas de lignina. La preparación de materiales poliméricos útiles que contienen una cantidad sustancial de lignina ha sido objeto de investigaciones durante más de treinta años. Típicamente, la lignina se puede mezclar en poliolefinas o poliésteres por extrusión hasta un 25 - 40 % en peso mientras se satisfacen las características mecánicas. Para aumentar la compatibilidad entre la lignina y otros polímeros hidrófobos, se han utilizado diferentes enfoques. Por ejemplo, la modificación química de la lignina se puede lograr a través de la esterificación con ácidos grasos de cadena larga.

35 Cualquier modificación química conocida se puede llevar a cabo en la lignina, para aumentar aún más la naturaleza hidrófoba del material de nanocelulosa recubierto de lignina proporcionado por las realizaciones de esta invención.

40 En el presente documento se describe un proceso para producir un producto que contiene nanocelulosa, comprendiendo el proceso:

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

(b) fraccionar la materia prima en presencia de SO<sub>2</sub> o un derivado de SO<sub>2</sub> y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina;

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

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

55 El producto que contiene nanocelulosa incluye el material de nanocelulosa o una forma tratada del mismo. El producto que contiene nanocelulosa puede consistir esencialmente en el material de nanocelulosa.

60 La etapa (d) puede comprender formar un objeto estructural que incluye el material de nanocelulosa o un derivado del mismo.

La etapa (d) puede comprender formar una espuma o aerogel que incluye el material de nanocelulosa o un derivado del mismo.

65 La etapa (d) puede comprender combinar el material de nanocelulosa o un derivado del mismo, con uno o más materiales para formar un compuesto. Por ejemplo, el otro material puede incluir un polímero seleccionado de

poliolefinas, poliésteres, poliuretanos, poliamidas o combinaciones de los mismos. De manera alternativa o adicional, el otro material puede incluir carbono en diversas formas.

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

10 La etapa (d) puede comprender formar una película que comprende el material de nanocelulosa o un derivado del mismo. La película puede ser ópticamente transparente y flexible.

15 La etapa (d) puede comprender formar un recubrimiento o un precursor de recubrimiento que comprende el material de nanocelulosa o un derivado del mismo. El producto que contiene nanocelulosa puede ser un recubrimiento de papel.

El producto que contiene nanocelulosa puede configurarse como un catalizador, sustrato catalítico o cocatalizador. El producto que contiene nanocelulosa puede configurarse electroquímicamente para transportar o almacenar una corriente o voltaje eléctrico.

20 El producto que contiene nanocelulosa puede incorporarse en un filtro, membrana u otro dispositivo de separación.

El producto que contiene nanocelulosa puede incorporarse como un aditivo en un recubrimiento, pintura o adhesivo. El producto que contiene nanocelulosa puede incorporarse como un aditivo de cemento.

25 El producto que contiene nanocelulosa puede incorporarse como un agente espesante o modificador reológico. Por ejemplo, el producto que contiene nanocelulosa puede ser un aditivo en un fluido de perforación, como (pero no limitado a) un fluido de recuperación de petróleo y / o un fluido de recuperación de gas.

30 Las composiciones de nanocelulosa se describen en el presente documento. Una composición de nanocelulosa puede comprender celulosa nanofibrilada con una cristalinidad de celulosa de aproximadamente el 70 % o más. La composición de nanocelulosa puede incluir lignina y azufre.

35 El material de nanocelulosa puede contener además algo de lignina sulfonada que se deriva de las reacciones de sulfonación con SO<sub>2</sub> (cuando se usa en fraccionamiento) durante la digestión con biomasa. La cantidad de lignina sulfonada puede ser de aproximadamente 0,1 % en peso (o menos), 0,2 % en peso, 0,5 % en peso, 0,8 % en peso, 1 % en peso o más. Además, sin estar limitado por ninguna teoría, se especula que una pequeña cantidad de azufre puede reaccionar químicamente con la propia celulosa.

40 Una composición de nanocelulosa puede comprender celulosa nanofibrilada y celulosa nanocristalina, donde la composición de nanocelulosa se caracteriza por una cristalinidad de celulosa global de aproximadamente el 70 % o más. La composición de nanocelulosa puede incluir lignina y azufre.

45 Una composición de nanocelulosa puede comprender celulosa nanocristalina con una cristalinidad de celulosa de aproximadamente el 80 % o más, donde la composición de nanocelulosa comprende lignina y azufre.

La cristalinidad de la celulosa puede ser de aproximadamente el 75 % o más, tal como aproximadamente el 80 % o más o aproximadamente el 85 % o más.

50 La composición de nanocelulosa puede caracterizarse por un grado medio de polimerización de celulosa de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000, tal como de aproximadamente 300 a aproximadamente 700 o de aproximadamente 150 a aproximadamente 250. En ciertas realizaciones, la composición de nanocelulosa se caracteriza por un grado de distribución de polimerización de celulosa que tiene un único pico. La composición de nanocelulosa puede estar libre de enzimas.

55 Una composición de nanocelulosa hidrófoba puede tener una cristalinidad de celulosa de aproximadamente el 70 % o más, donde la composición de nanocelulosa contiene partículas de nanocelulosa que tienen una concentración superficial de lignina que es mayor que una concentración de lignina en masa (partícula interna). Puede haber un recubrimiento o una película delgada de lignina sobre partículas de nanocelulosa, pero el recubrimiento o la película no necesitan ser uniformes.

60 La composición hidrófoba de nanocelulosa puede tener una cristalinidad de celulosa de aproximadamente el 75 % o más, aproximadamente el 80 % o más o aproximadamente el 85 % o más. La composición de nanocelulosa hidrófoba puede incluir además azufre.

65 La composición hidrófoba de nanocelulosa puede derivarse o no de tunicados. La composición de nanocelulosa hidrófoba puede estar libre de enzimas.

5 La composición de nanocelulosa hidrófoba puede caracterizarse por un grado medio de polimerización de celulosa de aproximadamente 100 a aproximadamente 1500, tal como de aproximadamente 300 a aproximadamente 700 o de aproximadamente 150 a aproximadamente 250. La composición de nanocelulosa puede caracterizarse por un grado de celulosa de distribución de polimerización que tiene un único pico.

10 Un producto que contiene nanocelulosa puede incluir cualquiera de las composiciones de nanocelulosa descritas. Son posibles muchos productos que contienen nanocelulosa. Por ejemplo, un producto que contiene nanocelulosa puede seleccionarse del grupo que consiste en un objeto estructural, una espuma, un aerogel, un compuesto de polímero, un compuesto de carbono, una película, un recubrimiento, un precursor de recubrimiento, un portador de corriente o voltaje, un filtro, una membrana, un catalizador, un sustrato catalítico, un aditivo de recubrimiento, un aditivo de pintura, un aditivo adhesivo, un aditivo de cemento, un recubrimiento de papel, un agente espesante, un modificador reológico, un aditivo para un fluido de perforación y combinaciones o derivados de los mismos.

15 Un material de nanocelulosa puede producirse mediante un proceso que comprende:

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

Un material compuesto de polímero-nanocelulosa puede producirse mediante un proceso que comprende:

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

Un material de nanocelulosa puede producirse mediante un proceso que comprende:

- (a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;
- 50 (b) fraccionar la materia prima en presencia de dióxido de azufre o un derivado del mismo y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene oligómeros de hemicelulosa y lignina, donde la cristalinidad de los sólidos ricos en celulosa es de al menos el 70 %, donde la concentración de SO<sub>2</sub> es de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 50 % en peso, la temperatura de fraccionamiento es de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 200 °C, y el tiempo de fraccionamiento es de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 4
- 55 horas;
- (c) tratar mecánicamente los sólidos ricos en celulosa para formar fibrillas de celulosa y / o cristales de celulosa, generando así un material de nanocelulosa que tiene una cristalinidad de al menos el 70%; e
- 60 (d) recuperar el material de nanocelulosa.

Un material de nanocelulosa hidrófobo puede producirse mediante un proceso que comprende:

- 65 (a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;
- (b) fraccionar la materia prima en presencia de dióxido de azufre o un derivado del mismo y agua, para generar sólidos

ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina, donde una porción de la lignina se deposita en una superficie de los sólidos ricos en celulosa, haciendo así que los sólidos ricos en celulosa sean al menos parcialmente hidrófobos;

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

(d) recuperar el material de nanocelulosa hidrófoba.

10 Un producto que contiene nanocelulosa puede producirse mediante un proceso que comprende:

(a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;

15 (b) fraccionar la materia prima en presencia de dióxido de azufre o un derivado del mismo y agua, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina;

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

20 (d) incorporar al menos una porción del material de nanocelulosa en un producto que contiene nanocelulosa.

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

30 Algunas variaciones del proceso pueden entenderse con referencia a las figuras 1 y 2. Las líneas de punto denotan flujos opcionales. Ahora se describirán con más detalle diversas realizaciones. Estas realizaciones son de naturaleza ejemplar.

35 En algunas realizaciones, una primera etapa del proceso es «cocer» (de manera equivalente, «digerir») lo que fracciona los tres componentes del material lignocelulósico (celulosa, hemicelulosa y lignina) para permitir una fácil eliminación aguas abajo. Específicamente, las hemicelulosas se disuelven; la celulosa se separa, pero permanece resistente a la hidrólisis; y parte de la lignina se sulfona en lignosulfonatos solubles en agua. El pH se selecciona de aproximadamente 0 a aproximadamente 6, tal como aproximadamente 1,2, 3, 4 o 5. El pH del licor de cocción es típicamente de aproximadamente 4 o menos.

40 El material lignocelulósico se procesa en una solución (licor de cocción) que consiste esencialmente en agua y dióxido de azufre o un compuesto derivado del dióxido de azufre, como una sal de sulfito. El licor de cocción puede contener dióxido de azufre y / o ácido sulfuroso ( $H_2SO_3$ ). El licor de cocción puede contener  $SO_2$ , en forma disuelta o reaccionada, en una concentración de al menos el 3 % en peso, preferentemente al menos el 6 % en peso, más preferentemente al menos el 8 % en peso, tal como aproximadamente el 9 % en peso, 10 % en peso, 11 % en peso, 12 % en peso, 13 % en peso, 14 % en peso, 15 % en peso, 20 % en peso, 25 % en peso, 30 % en peso o más. El licor de cocción también puede contener una o más especies, separadas del  $SO_2$ , para ajustar el pH.

45 El dióxido de azufre es un catalizador ácido preferido, porque puede recuperarse fácilmente de la solución después de la hidrólisis. La mayoría del  $SO_2$  del hidrolizado puede ser eliminado y reciclado de regreso al reactor. La recuperación y el reciclaje se traducen en menos cal requerida en comparación con la neutralización de ácido sulfúrico comparable, menos sólidos para eliminar y menos equipos de separación. El aumento de la eficiencia debido a las propiedades inherentes del dióxido de azufre significa que puede requerirse menos ácido total u otros catalizadores. Esto tiene ventajas de coste, ya que el ácido sulfúrico puede ser costoso. Además, y de manera bastante significativa, un menor uso de ácido también se traducirá en menores costes para una base (por ejemplo, cal) para aumentar el pH después de la hidrólisis, para las operaciones posteriores. Además, menos ácido y menos base también significarán una generación sustancialmente menor de sales de desecho (por ejemplo, yeso) que de otro modo podrían requerir su eliminación.

50 En algunas realizaciones, las condiciones de sulfito se ajustan (frente a las condiciones de sulfito convencionales) de modo que se alcanza un grado deseado de polimerización de celulosa y / o un número de Kappa. En particular, se ha descubierto que el grado de curvas de polimerización en la figura 3 se correlaciona bien (mediante inspección separada de imágenes SEM y TEM) con la generación de fibrillas y triquitos (cristales), como se observa en la figura 3. En algunas realizaciones, un experto en la materia variará las condiciones de pulpa de sulfito para que coincida sustancialmente con uno o más de los puntos de datos en la figura 3, bajo ciertas condiciones de sulfito. Se espera que el tiempo de fraccionamiento de sulfito sea algo mayor que los tiempos mostrados en la figura 3, ya que la ausencia de solvente de etanol debería reducir las tasas de penetración de  $SO_2$  en la biomasa.

- Asimismo, en algunas realizaciones, un experto en la materia variará las condiciones de pulpa de sulfito para que coincida sustancialmente con uno o más de los puntos de datos en la figura 4, bajo ciertas condiciones de sulfito. Se espera que el tiempo de fraccionamiento de sulfito sea algo mayor que los tiempos mostrados en la figura 3, ya que la ausencia de solvente de etanol debería reducir las tasas de penetración de SO<sub>2</sub> en la biomasa. El comportamiento en el lado derecho de la figura 4 se espera que también ocurra para la cocción con sulfito, ya que puede asociarse con el fenómeno de «cocción negra» que normalmente se evita en la producción de pulpa de sulfito, pero puede ser deseable cuando la nanocelulosa hidrófoba recubierta de lignina es un producto deseado.
- En algunas realizaciones, un experto en la materia variará las condiciones de pulpa de sulfito para producir nanomateriales que tengan morfologías, tamaños de partículas u otras características que sean sustancialmente similares a las propiedades del material reveladas en las imágenes SEM o TEM como se muestra en la publicación de patentes de Estados Unidos N.º US 2014/0154756, US 2014/0155301 y US 2014/0154757.
- En algunas realizaciones, se puede incluir un aditivo en cantidades de aproximadamente 0,1 % en peso a 10 % en peso o más para aumentar la viscosidad de la celulosa. Los aditivos ejemplares incluyen amoníaco, hidróxido de amoníaco, urea, antraquinona, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, hidróxido de sodio y sus derivados.
- La cocción se realiza en una o más etapas usando digestores discontinuos o continuos. El sólido y el líquido pueden fluir de forma paralela o contracorriente o según cualquier otro patrón de flujo que logre el fraccionamiento deseado. El reactor de cocción puede agitarse internamente, si se desea.
- Dependiendo del material lignocelulósico a procesar, las condiciones de cocción varían, con temperaturas de aproximadamente 65 °C a 190 °C, por ejemplo 75 °C, 85 °C, 95 °C, 105 °C, 115 °C, 125 °C, 130 °C, 135 °C, 140 °C, 145 °C, 150 °C, 155 °C, 165 °C, 170 °C, 175 °C o 180 °C y las presiones correspondientes en la fase líquida o de vapor. El tiempo de cocción de una o más etapas puede seleccionarse de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 720 minutos, tal como aproximadamente 30, 45, 60, 90, 120, 140, 160, 180, 250, 300, 360, 450, 550, 600 o 700 minutos. En general, existe una relación inversa entre la temperatura utilizada durante la etapa de digestión y el tiempo necesario para obtener un buen fraccionamiento de la biomasa en sus partes constituyentes.
- La relación de licor de cocción a material lignocelulósico puede seleccionarse de aproximadamente 1 a aproximadamente 10, tal como aproximadamente 2, 3, 4, 5 o 6. En algunas realizaciones, la biomasa se digiere en un recipiente presurizado con bajo volumen de licor (baja relación de licor de cocción a material lignocelulósico), de modo que el espacio de cocción se llena con vapor de dióxido de azufre en equilibrio con la humedad. La biomasa cocida se lava para recuperar la lignina y las hemicelulosas disueltas, mientras que la pulpa restante se sigue procesando.
- Una porción o todo el dióxido de azufre puede estar presente como ácido sulfuroso en el licor de extracción. En ciertas realizaciones, el dióxido de azufre se genera *in situ* mediante la introducción de ácido sulfuroso, iones sulfito, iones bisulfito, combinaciones de los mismos o una sal de cualquiera de los anteriores. El exceso de dióxido de azufre, después de la hidrólisis, puede recuperarse y reutilizarse. En algunas realizaciones, el dióxido de azufre está saturado en agua (o solución acuosa) a una primera temperatura, y la hidrólisis se lleva a cabo a una segunda temperatura, generalmente más alta. En algunas realizaciones, el dióxido de azufre está subsaturado. En algunas realizaciones, el dióxido de azufre está supersaturado. En algunas realizaciones, la concentración de dióxido de azufre se selecciona para lograr un cierto grado de sulfonación de lignina, tal como el 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, 6 %, 7 %, 8 %, 9 % o 10 % de contenido sulfuroso. El SO<sub>2</sub> reacciona químicamente con la lignina para formar ácidos lignosulfónicos estables que pueden estar presentes tanto en la fase sólida como en la líquida.
- La concentración de dióxido de azufre o sus derivados, y aditivos en la solución y el tiempo de cocción pueden variar para controlar el rendimiento de celulosa y hemicelulosa en la pulpa. La concentración de dióxido de azufre y el tiempo de cocción pueden variar para controlar el rendimiento de lignina frente a lignosulfonatos en el hidrolizado. En algunas realizaciones, la concentración de dióxido de azufre, la temperatura y el tiempo de cocción pueden variar para controlar el rendimiento de azúcares fermentables.
- Una vez que se alcanza la cantidad deseada de fraccionamiento tanto de la hemicelulosa como de la lignina de la fase sólida, se separan las fases líquida y sólida. Las condiciones para la separación se pueden seleccionar para minimizar o mejorar la reprecipitación de la lignina extraída en la fase sólida. Se minimiza la reprecipitación de lignina al realizar la separación a una temperatura de al menos la temperatura de transición vítrea de la lignina (aproximadamente 120 °C); en cambio, se favorece la mejora de la reprecipitación de lignina al realizar la separación o el lavado a una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea de la lignina.
- La separación física se puede lograr transfiriendo la mezcla completa a un dispositivo que pueda llevar a cabo la separación y el lavado o eliminando solo una de las fases del reactor mientras se mantiene la otra fase en su lugar. La fase sólida se puede retener físicamente mediante pantallas de tamaño apropiado a través de las cuales puede pasar líquido. El sólido se retiene en las pantallas y se puede mantener aquí durante ciclos sucesivos de lavado sólido. Alternativamente, el líquido puede ser retenido y la fase sólida forzada fuera de la zona de reacción, con fuerzas centrífugas u otras que pueden transferir efectivamente los sólidos fuera de la suspensión. En un sistema continuo, el

flujo a contracorriente de sólidos y líquidos puede lograr la separación física.

Los sólidos recuperados normalmente contendrán una cantidad de lignina y azúcares, algunos de los cuales pueden eliminarse fácilmente mediante lavado. La composición líquida de lavado puede ser igual o diferente a la composición de licor utilizada durante el fraccionamiento. Se pueden realizar múltiples lavados para aumentar la efectividad. Opcionalmente, se realizan uno o más lavados con una composición que incluye un solvente para lignina, para eliminar lignina adicional de los sólidos, seguido de uno o más lavados con agua para desplazar el solvente residual y los azúcares de los sólidos. Se pueden usar flujos de reciclaje, como los de las operaciones de recuperación de solventes, para lavar los sólidos.

Después de la separación y lavado como se describe, se obtienen una fase sólida y al menos una fase líquida. La fase sólida contiene celulosa sustancialmente no digerida. Por lo general, se obtiene una sola fase líquida cuando el solvente y el agua son miscibles en las proporciones relativas que están presentes. En ese caso, la fase líquida contiene, en forma disuelta, la mayor parte de la lignina originalmente en el material lignocelulósico inicial, así como azúcares monoméricos y oligoméricos solubles formados en la hidrólisis de cualquier hemicelulosa que pueda haber estado presente. Cuando el solvente y el agua son total o parcialmente inmiscibles tienden a formarse múltiples fases líquidas. La lignina tiende a estar contenida en la fase líquida que contiene la mayor parte del solvente. Los productos de hidrólisis de hemicelulosa tienden a estar presentes en la fase líquida que contiene la mayor parte del agua.

En algunas realizaciones, el hidrolizado de la etapa de cocción se somete a reducción de presión. La reducción de presión se puede hacer al final de una cocción en un digestor por lotes o en un tanque de evaporación instantánea externa después de la extracción de un digestor continuo, por ejemplo. El vapor instantáneo de la reducción de presión puede recogerse en un recipiente de preparación de licor de cocción. El vapor instantáneo contiene sustancialmente todo el dióxido de azufre sin reaccionar que se puede disolver directamente en un nuevo licor de cocción. Luego se retira la celulosa para ser lavada y tratada adicionalmente como se desee.

Una etapa de lavado del proceso recupera el hidrolizado de la celulosa. La celulosa lavada es pulpa que puede usarse para la producción de nanocelulosa. El hidrolizado débil del limpiador continúa hasta la etapa de reacción final; en un digestor continuo, este hidrolizado débil puede combinarse con el hidrolizado extraído del tanque de evaporación instantánea externo. En algunas realizaciones, el lavado y / o separación de hidrolizado y sólidos ricos en celulosa se realiza a una temperatura de al menos aproximadamente 100 °C, 110 °C o 120 °C.

En otra etapa de reacción, el hidrolizado puede tratarse adicionalmente en una o múltiples etapas para hidrolizar los oligómeros en monómeros. Esta etapa puede realizarse antes, durante o después de la eliminación del dióxido de azufre. En algunas realizaciones, se agrega dióxido de azufre o se deja pasar a esta etapa, para ayudar a la hidrólisis. En estas u otras realizaciones, se introduce un ácido tal como ácido sulfuroso o ácido sulfúrico para ayudar con la hidrólisis. En algunas realizaciones, el hidrolizado se autohidroliza por calentamiento a presión. En algunas realizaciones, no se introduce ácido adicional, pero los ácidos lignosulfónicos producidos durante la cocción inicial son eficaces para catalizar la hidrólisis de oligómeros de hemicelulosa a monómeros. En diversas realizaciones, esta etapa utiliza dióxido de azufre, ácido sulfuroso, ácido sulfúrico a una concentración de aproximadamente 0,01 % en peso a 30 % en peso, tal como aproximadamente 0,05 % en peso, 0,1 % en peso, 0,2 % en peso, 0,5 % en peso, 1 % en peso, 2 % en peso, 5 % en peso, 10 % en peso o 20 % en peso. Esta etapa puede llevarse a cabo a una temperatura de aproximadamente 100 °C a 220 °C, tal como aproximadamente 110 °C, 120 °C, 130 °C, 140 °C, 150 °C, 160 °C, 170 °C, 180 °C, 190 °C, 200 °C o 210 °C. El calentamiento puede ser directo o indirecto para alcanzar la temperatura seleccionada.

La etapa de reacción produce azúcares fermentables que luego pueden concentrarse por evaporación a una materia prima de fermentación. La concentración por evaporación se puede lograr antes, durante o después del tratamiento para hidrolizar oligómeros. La etapa de reacción final puede seguirse opcionalmente mediante extracción con vapor del hidrolizado resultante para eliminar y recuperar dióxido de azufre, y para eliminar productos secundarios que inhiben la fermentación potencial. El proceso de evaporación puede tener lugar al vacío o a presión, de aproximadamente 0,1 atmósferas (0,01 MPa) a aproximadamente 10 atmósferas (1,01 MPa), tal como aproximadamente 0,1 atm (0,01 MPa), 0,3 atm (0,03 MPa), 0,5 atm (0,05 MPa), 1,0 atm (0,10 MPa), 1,5 atm (0,15 MPa), 2 atm (0,20 MPa), 4 atm (0,41 MPa), 6 atm (0,61 MPa) u 8 atm (0,81 MPa).

La recuperación y el reciclaje del dióxido de azufre puede utilizar separaciones tales como, pero no limitado a, desacoplamiento de vapor-líquido (por ejemplo, evaporación instantánea), extracción por vapor, extracción o combinaciones o múltiples etapas de las mismas. Se pueden practicar varias relaciones de reciclado, tales como aproximadamente 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 0,95 o más. En algunas realizaciones, aproximadamente el 90 - 99 % del SO<sub>2</sub> cargado inicialmente se recupera fácilmente por destilación de la fase líquida, con el 1 - 10 % restante (por ejemplo, aproximadamente 3 - 5 %) del SO<sub>2</sub> unido principalmente a la lignina disuelta en forma de lignosulfonatos.

El hidrolizado de la etapa de evaporación y reacción final contiene principalmente azúcares fermentables, pero también puede contener lignina dependiendo de la ubicación de la separación de lignina en la configuración general del proceso. El hidrolizado se puede concentrar a una concentración de aproximadamente 5 % en peso a

## ES 2 748 161 T3

aproximadamente 60 % en peso de sólidos, tal como aproximadamente 10 % en peso, 15 % en peso, 20 % en peso, 25 % en peso, 30 % en peso, 35 % en peso, 40 % en peso, 45 % en peso, 50 % en peso o 55 % en peso de sólidos. El hidrolizado contiene azúcares fermentables.

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

10 En algunas realizaciones, los azúcares fermentables se fermentan para producir bioquímicos o biocombustibles tales como (pero sin limitarse a) etanol, isopropanol, acetona, 1-butanol, isobutanol, ácido láctico, ácido succínico o cualquier otro producto de fermentación. Alguna cantidad del producto de fermentación puede ser un microorganismo o enzimas, que pueden recuperarse si se desea.

15 Si la fermentación emplea bacterias, como la bacteria *Clostridia*, es preferible procesar y acondicionar el hidrolizado para aumentar el pH y eliminar el SO<sub>2</sub> residual y otros inhibidores de la fermentación. El SO<sub>2</sub> residual (es decir, después de la eliminación de su mayor parte por eliminación) puede oxidarse catalíticamente para convertir iones sulfito residuales en iones sulfato por oxidación. Esta oxidación se puede lograr mediante la adición de un catalizador de oxidación, como FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, que oxida los iones sulfito a iones sulfato. Preferentemente, el SO<sub>2</sub> residual se reduce a menos de aproximadamente 100 ppm, 50 ppm, 25 ppm, 10 ppm, 5 ppm o 1 ppm.

20 En algunas realizaciones, el proceso comprende además recuperar la lignina como un coproducto. La lignina sulfonada también puede recuperarse como un coproducto. En ciertas realizaciones, el proceso comprende además quemar o gasificar la lignina sulfonada, recuperar el azufre contenido en la lignina sulfonada en una corriente de gas que comprende dióxido de azufre recuperado, y luego reciclar el dióxido de azufre recuperado para su reutilización.

25 La etapa de separación de lignina del proceso es para la separación de la lignina del hidrolizado y puede ubicarse antes o después de la etapa final de reacción y evaporación. Si se ubica después, entonces la lignina se precipitará del hidrolizado ya que el alcohol ha sido eliminado en la etapa de evaporación. Los lignosulfonatos solubles en agua restantes pueden precipitarse convirtiendo el hidrolizado en una condición alcalina (pH superior a 7) usando, por ejemplo, un óxido alcalinotérreo, preferentemente óxido de calcio (cal). El precipitado combinado de lignina y lignosulfonato se puede filtrar. La torta de filtro de lignina y lignosulfonato

30 puede secarse como coproducto o quemarse o gasificarse para la producción de energía. El hidrolizado del filtrado puede recuperarse y venderse como un producto de solución de azúcar concentrada o procesarse adicionalmente en una fermentación posterior u otra etapa de reacción.

35 La lignina nativa (no sulfonada) es hidrófoba, mientras que los lignosulfonatos son hidrofílicos. Los lignosulfonatos hidrofílicos pueden tener menos propensión a agruparse, aglomerarse y adherirse a las superficies. Incluso los lignosulfonatos que experimentan algo de condensación y aumento del peso molecular, seguirán teniendo un grupo HSO<sub>3</sub> que contribuirá con cierta solubilidad (hidrofílico).

40 En algunas realizaciones, la lignina soluble se precipita del hidrolizado después de que el solvente se haya eliminado en la etapa de evaporación. En algunas realizaciones, los lignosulfonatos reactivos se precipitan selectivamente del hidrolizado usando un exceso de cal (u otra base, tal como amoníaco) en presencia de alcohol alifático. En algunas realizaciones, la cal hidratada se usa para precipitar lignosulfonatos. En algunas realizaciones, parte de la lignina se precipita en forma reactiva y la lignina restante se sulfona en forma soluble en agua.

45 Las etapas del proceso de fermentación y destilación están destinadas a la producción de productos de fermentación, como alcoholes o ácidos orgánicos. Después de la eliminación de los productos químicos de cocción y la lignina, y un tratamiento adicional (hidrólisis de oligómero), el hidrolizado contiene principalmente azúcares fermentables en solución acuosa de los cuales se han eliminado o neutralizado preferentemente los inhibidores de fermentación. El hidrolizado se fermenta para producir alcohol diluido o ácidos orgánicos, con una concentración del 1 % en peso al 20 % en peso. El producto diluido se destila o, de lo contrario, se purifica como se conoce en la técnica.

50 En algunas realizaciones, un flujo de columna de destilación, tal como los fondos, con o sin condensado del evaporador, puede reutilizarse para lavar la celulosa. En algunas realizaciones, puede utilizarse la cal para deshidratar el alcohol resultante. Los productos secundarios pueden eliminarse y recuperarse del hidrolizado. Estos productos secundarios pueden aislarse procesando la ventilación de la etapa de reacción final y / o el condensado de la etapa de evaporación. Los productos secundarios incluyen furfural, hidroximetilfurfural (HMF), metanol, ácido acético y compuestos derivados de la lignina, por ejemplo.

65 La glucosa puede ser fermentada en un alcohol, un ácido orgánico u otro producto de fermentación. La glucosa puede usarse como edulcorante o isomerizarse para enriquecer su contenido de fructosa. La glucosa puede usarse para

producir levadura de panadería. La glucosa puede convertirse catalítica o térmicamente en diversos ácidos orgánicos y otros materiales.

5 Cuando la hemicelulosa está presente en la biomasa inicial, toda o una porción de la fase líquida contiene azúcares de hemicelulosa y oligómeros solubles. Se prefiere eliminar la mayor parte de la lignina del líquido, como se describió anteriormente, para producir un caldo de fermentación que contendrá agua, posiblemente parte del solvente para la lignina, azúcares de hemicelulosa y varios componentes menores del proceso de digestión. Este caldo de fermentación se puede usar directamente, combinado con una o más de otros flujos de fermentación o se puede tratar adicionalmente. El tratamiento adicional puede incluir la concentración de azúcar por evaporación; adición de glucosa u otros azúcares (opcionalmente como se obtiene de la sacarificación de celulosa); adición de varios nutrientes como sales, vitaminas u oligoelementos; ajuste de pH; y eliminación de inhibidores de fermentación tales como ácido acético y compuestos fenólicos. La elección de las etapas de acondicionamiento debe ser específica para el (los) producto(s) objetivo y el (los) microorganismo(s) empleado(s).

15 En algunas realizaciones, los azúcares de hemicelulosa no se fermentan, sino que se recuperan y purifican, almacenan, venden o convierten en un producto especializado. La xilosa, por ejemplo, se puede convertir en xilitol.

20 La lignina producida según la invención puede usarse como combustible. Como combustible sólido, la lignina es similar en contenido energético al carbón. La lignina puede actuar como un componente oxigenado en los combustibles líquidos, para mejorar el octano y cumplir con los estándares como combustible renovable. La lignina producida en el presente documento también puede usarse como material polimérico y como precursor químico para producir derivados de lignina. La lignina sulfonada puede venderse como un producto de lignosulfonato o quemarse con fines de combustible.

25 Los sistemas configurados para llevar a cabo los procesos descritos y las composiciones producidas a partir de los mismos, también se describen en el presente documento. Cualquier flujo generado por los procesos descritos puede recuperarse, purificarse o tratarse adicionalmente y / o comercializarse o venderse parcial o completamente.

30 Ciertos productos que contienen nanocelulosa proporcionan alta transparencia, buena resistencia mecánica y / o propiedades de barrera mejoradas para gases (por ejemplo, O<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub>), por ejemplo. Ciertos productos que contienen nanocelulosa que contienen materiales de nanocelulosa hidrófobos proporcionados en el presente documento pueden ser útiles como recubrimientos antihumectantes y anticongelantes, por ejemplo.

35 Debido al bajo aporte de energía mecánica, los productos que contienen nanocelulosa descritos en el presente documento pueden caracterizarse por presentar menos defectos en comparación con los que normalmente resultan de un tratamiento mecánico intenso.

40 Los productos que contienen nanocelulosa tienen aplicaciones para sensores, catalizadores, materiales antimicrobianos, capacidad de transporte de corriente y de almacenamiento de energía. Los nanocristales de celulosa tienen la capacidad de ayudar en la síntesis de cadenas de nanopartículas metálicas y semiconductoras.

En el presente documento se describen compuestos que contienen nanocelulosa y un material que contiene carbono, tal como (pero no limitado a) lignina, grafito, grafeno o aerogeles de carbono.

45 Los nanocristales de celulosa pueden combinarse con las propiedades estabilizantes de los tensioactivos y explotarse para la fabricación de nanoarquitecturas de diversos materiales semiconductores.

50 La superficie reactiva de los grupos secundarios -OH en nanocelulosa facilita el injerto de especies químicas para lograr diferentes propiedades de superficie. La funcionalización de la superficie permite adaptar la química de la superficie de las partículas para facilitar el autoensamblaje, la dispersión controlada dentro de una amplia gama de polímeros matriciales y el control de la fuerza de unión tanto de partícula a partícula como de partícula a matriz. Los compuestos pueden ser transparentes, tener resistencias a la tracción mayores que el hierro fundido y tener un coeficiente de expansión térmica muy bajo. Las aplicaciones potenciales incluyen, aunque no se limitan a, películas de barrera, películas antimicrobianas, películas transparentes, pantallas flexibles, rellenos de refuerzo para polímeros, implantes biomédicos, productos farmacéuticos, suministro de fármacos, fibras y textiles, plantillas para componentes electrónicos, membranas de separación, baterías, supercondensadores, polímeros electroactivos y muchas otras.

60 Otras aplicaciones de nanocelulosa incluyen polímeros reforzados, fibras hiladas y textiles de alta resistencia, materiales compuestos avanzados, películas para barrera y otras propiedades, aditivos para recubrimientos, pinturas, lacas y adhesivos, dispositivos ópticos intercambiables, productos farmacéuticos y sistemas de administración de fármacos, reemplazo óseo y reparación de dientes, papel mejorado, productos de embalaje y construcción, aditivos para alimentos y cosméticos, catalizadores e hidrogeles.

65 Los compuestos aeroespaciales y de transporte pueden beneficiarse de la alta cristalinidad. Las aplicaciones automotrices incluyen compuestos de nanocelulosa con polipropileno, poliamida (por ejemplo, nailon) o poliésteres (por ejemplo, PBT).

- 5 Los materiales de nanocelulosa descritos en el presente documento son adecuados como aditivos capaces de mejorar la resistencia en compuestos renovables y biodegradables. Las estructuras nanofibrilares celulósicas pueden funcionar como un aglutinante entre dos fases orgánicas para mejorar la tenacidad a la fractura y prevenir la formación de grietas para su aplicación en envases, materiales de construcción, electrodomésticos y fibras renovables.
- 10 Los materiales de nanocelulosa descritos en el presente documento son adecuados como aditivos y sustratos reforzadores estables transparentes y dimensionales para su aplicación en pantallas flexibles, circuitos flexibles, electrónica imprimible y paneles solares flexibles. La nanocelulosa se incorpora a las láminas del sustrato que se forman por filtración al vacío, se secan a presión y se calandran, por ejemplo. En una estructura laminar, la nanocelulosa actúa como pegamento entre los agregados de relleno. Las láminas calandradas formadas son lisas y flexibles.
- 15 Los materiales de nanocelulosa descritos en el presente documento son adecuados para aditivos compuestos y de cemento que permiten la reducción de grietas y una mayor tenacidad y resistencia. Los materiales híbridos de nanocelulosa y hormigón celulares y espumados permiten estructuras livianas con mayor reducción de grietas y resistencia.
- 20 La mejora de la resistencia con nanocelulosa aumenta tanto el área de unión como la fuerza de unión para la aplicación en papel y cartón de alta resistencia, alto volumen y alto contenido de relleno con propiedades mejoradas de barrera contra la humedad y el oxígeno. La industria de la pulpa y el papel, en particular, puede beneficiarse de los materiales de nanocelulosa descritos en el presente documento.
- 25 El nanopapel de celulosa nanofibrilada tiene una mayor densidad y propiedades mecánicas de tracción más altas que el papel convencional. También puede ser visualmente transparente y flexible, con baja expansión térmica y excelentes características de barrera al oxígeno. La funcionalidad del nanopapel puede ampliarse aún más incorporando otras entidades como los nanotubos de carbono, la nanoarcilla o un recubrimiento de polímero conductor.
- 30 La nanocelulosa porosa puede usarse para bioplásticos celulares, aislamientos y plásticos y membranas y filtros bioactivos. Los materiales de nanocelulosa altamente porosos son generalmente de gran interés en la fabricación de medios de filtración, así como para aplicaciones biomédicas, por ejemplo, en membranas de diálisis.
- 35 Los materiales de nanocelulosa descritos en el presente documento son adecuados como materiales de recubrimiento, ya que se espera que tengan una alta barrera de oxígeno y afinidad con las fibras de madera para su aplicación en envases de alimentos y papeles de impresión.
- 40 Los materiales de nanocelulosa descritos en el presente documento son adecuados como aditivos para mejorar la durabilidad de la pintura, protegiendo las pinturas y barnices del desgaste causado por la radiación ultravioleta.
- 45 Los materiales de nanocelulosa descritos en el presente documento son adecuados como agentes espesantes en productos alimenticios y cosméticos. La nanocelulosa se puede usar como espesante tixotrópico, biodegradable y dimensionalmente estable (estable frente a la temperatura y la adición de sal). Los materiales de nanocelulosa descritos en el presente documento son adecuados como estabilizador de selección para emulsiones y espuma estabilizada con partículas.
- 50 La gran superficie de estos materiales de nanocelulosa en combinación con su biodegradabilidad los convierte en materiales atractivos para aerogeles altamente porosos y mecánicamente estables. Los aerogeles de nanocelulosa muestran una porosidad del 95 % o más y son dúctiles y flexibles.
- 55 Los fluidos de perforación son fluidos utilizados en la perforación en las industrias de gas natural y petróleo, así como en otras industrias que utilizan grandes equipos de perforación. Los fluidos de perforación se utilizan para lubricar, proporcionar presión hidrostática y para mantener frío el taladro y el agujero lo más limpio posible de los recortes del taladro. Los materiales de nanocelulosa descritos en el presente documento son adecuados como aditivos para estos fluidos de perforación.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un material de nanocelulosa que comprende partículas de nanocelulosa que tienen al menos una dimensión de longitud de 0,01 nm a 1000 nm, comprendiendo dicho proceso:
- 5 (a) proporcionar una materia prima de biomasa lignocelulósica;  
 (b) fraccionar dicha materia prima en presencia de una solución que consiste esencialmente en dióxido de azufre o un compuesto derivado del mismo y agua, a un pH seleccionado de aproximadamente 0 a aproximadamente 6, para generar sólidos ricos en celulosa y un líquido que contiene hemicelulosa y lignina;  
 10 (c) tratar mecánicamente dichos sólidos ricos en celulosa para formar fibrillas de celulosa y / o cristales de celulosa, generando así un material de nanocelulosa que tiene una cristalinidad de al menos el 60 % según su medición por difracción de rayos X; y  
 (d) recuperar dicho material de nanocelulosa.
- 15 2. El proceso de la reivindicación 1, donde dicho compuesto se selecciona del grupo que consiste en ácido sulfuroso, iones sulfito, sales de sulfito, ácido lignosulfónico y combinaciones de los mismos, preferentemente donde dicho compuesto se selecciona de entre sulfito o bisulfito de calcio, sulfito o bisulfito de magnesio, sulfito o bisulfito de sodio, sulfito o bisulfito de potasio, sulfito o bisulfito de amonio o combinaciones de los mismos.
- 20 3. El proceso de la reivindicación 1, donde durante la etapa (c), dichos sólidos ricos en celulosa se tratan con una energía mecánica total de menos de aproximadamente 1000 kilovatios-hora por tonelada (1,102 kWh / kg) de dichos sólidos ricos en celulosa.
- 25 4. El proceso de la reivindicación 1, comprendiendo dicho proceso blanquear dichos sólidos ricos en celulosa antes de la etapa (c) y / o como parte de la etapa (c).
5. El proceso de la reivindicación 1, comprendiendo dicho proceso además blanquear dicho material de nanocelulosa durante la etapa (c) y / o después de la etapa (c).
- 30 6. El proceso de la reivindicación 1, donde dicha cristalinidad de dicho material de nanocelulosa es al menos del 70 %, preferentemente donde dicha cristalinidad de dicho material de nanocelulosa es al menos del 80 %.
- 35 7. El proceso de la reivindicación 1, donde dicho material de nanocelulosa comprende celulosa nanofibrilada y / o celulosa nanocristalina.
8. El proceso de la reivindicación 1, comprendiendo dicho proceso además hidrolizar celulosa amorfa en glucosa en la etapa (b) y / o la etapa (c), recuperar dicha glucosa y opcionalmente, fermentar dicha glucosa en un producto de fermentación.
- 40 9. El proceso de la reivindicación 1, comprendiendo dicho proceso además continuar recuperando, fermentando o tratando los azúcares hemicelulósicos derivados de dicha hemicelulosa.
- 45 10. El proceso de la reivindicación 9, comprendiendo dicho proceso además fermentar dichos azúcares hemicelulósicos para producir un monómero o precursor del mismo; polimerizar dicho monómero para producir un polímero; y combinar dicho polímero y dicho material de nanocelulosa para formar un compuesto polímero-nanocelulosa.
- 50 11. El proceso de la reivindicación 1, donde dicho material de nanocelulosa es al menos parcialmente hidrófobo por deposición de al menos parte de dicha lignina sobre una superficie de dichos sólidos ricos en celulosa durante la etapa (b).
- 55 12. El proceso de la reivindicación 1, donde dicho material de nanocelulosa es al menos parcialmente hidrófobo por deposición de al menos parte de dicha lignina sobre una superficie de dicho material de nanocelulosa durante la etapa (c) o la etapa (d).
- 60 13. El proceso de la reivindicación 1, comprendiendo dicho proceso además convertir químicamente dicho material de nanocelulosa en uno o más derivados de nanocelulosa seleccionados del grupo que consiste en ésteres de nanocelulosa, éteres de nanocelulosa, ésteres de éter de nanocelulosa, compuestos de nanocelulosa alquilada, compuestos de nanocelulosa reticulada, compuestos de nanocelulosa funcionalizados con ácidos, compuestos de nanocelulosa funcionalizados con bases y combinaciones de los mismos.
- 65 14. El proceso de la reivindicación 1, donde en la etapa (b) el líquido contiene oligómeros de hemicelulosa y lignina, la cristalinidad de dichos sólidos ricos en celulosa es al menos del 70 %, la concentración de SO<sub>2</sub> o un compuesto derivado del mismo es de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 50 % en peso, la temperatura de fraccionamiento es de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 200 °C, y el tiempo de fraccionamiento es de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 8 horas; y en la etapa (c) el material de

nanocelulosa tiene una cristalinidad de al menos el 70 %.

- 5 15. El proceso de la reivindicación 1, donde dicho material de nanocelulosa es un material de nanocelulosa hidrófoba y en la etapa (b) una porción de dicha lignina se deposita sobre una superficie de dichos sólidos ricos en celulosa, haciendo así que dichos sólidos ricos en celulosa sean al menos parcialmente hidrófobos.

FIG. 1

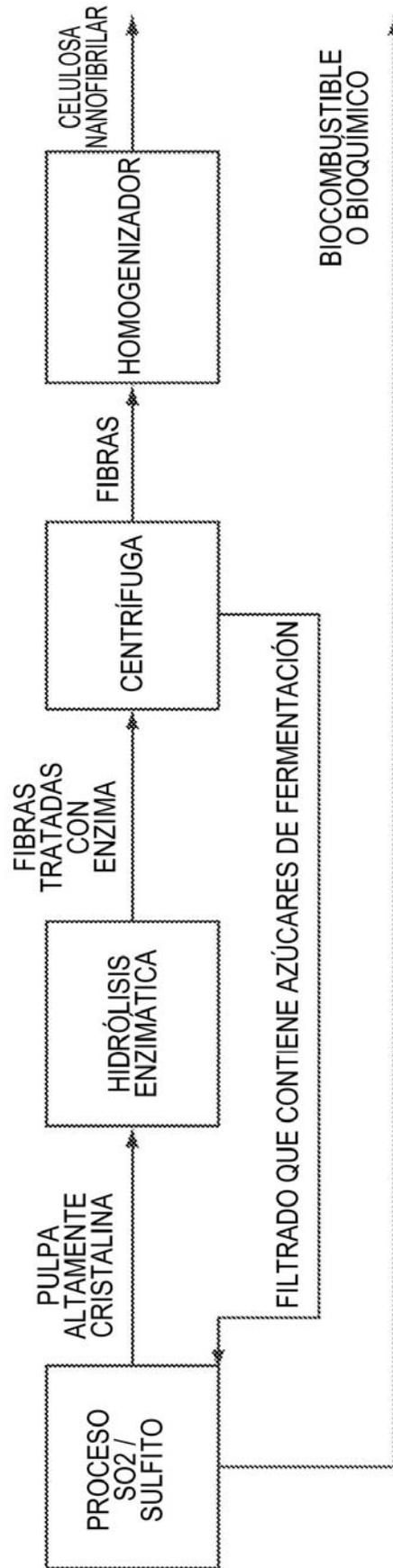


FIG. 2

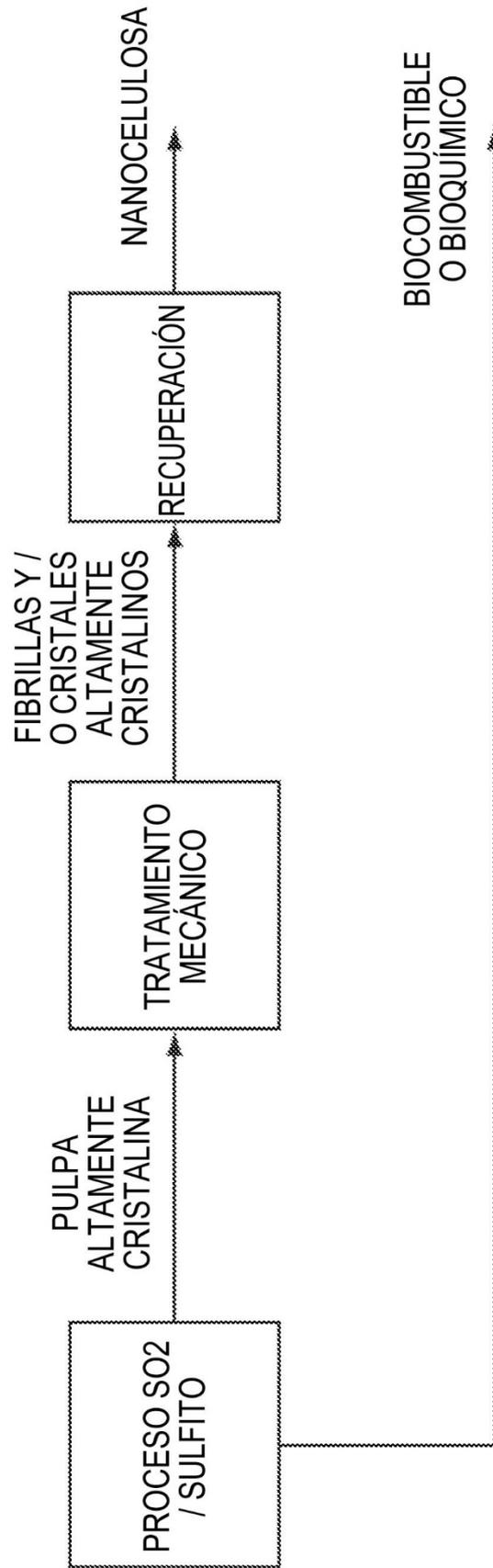


FIG. 3

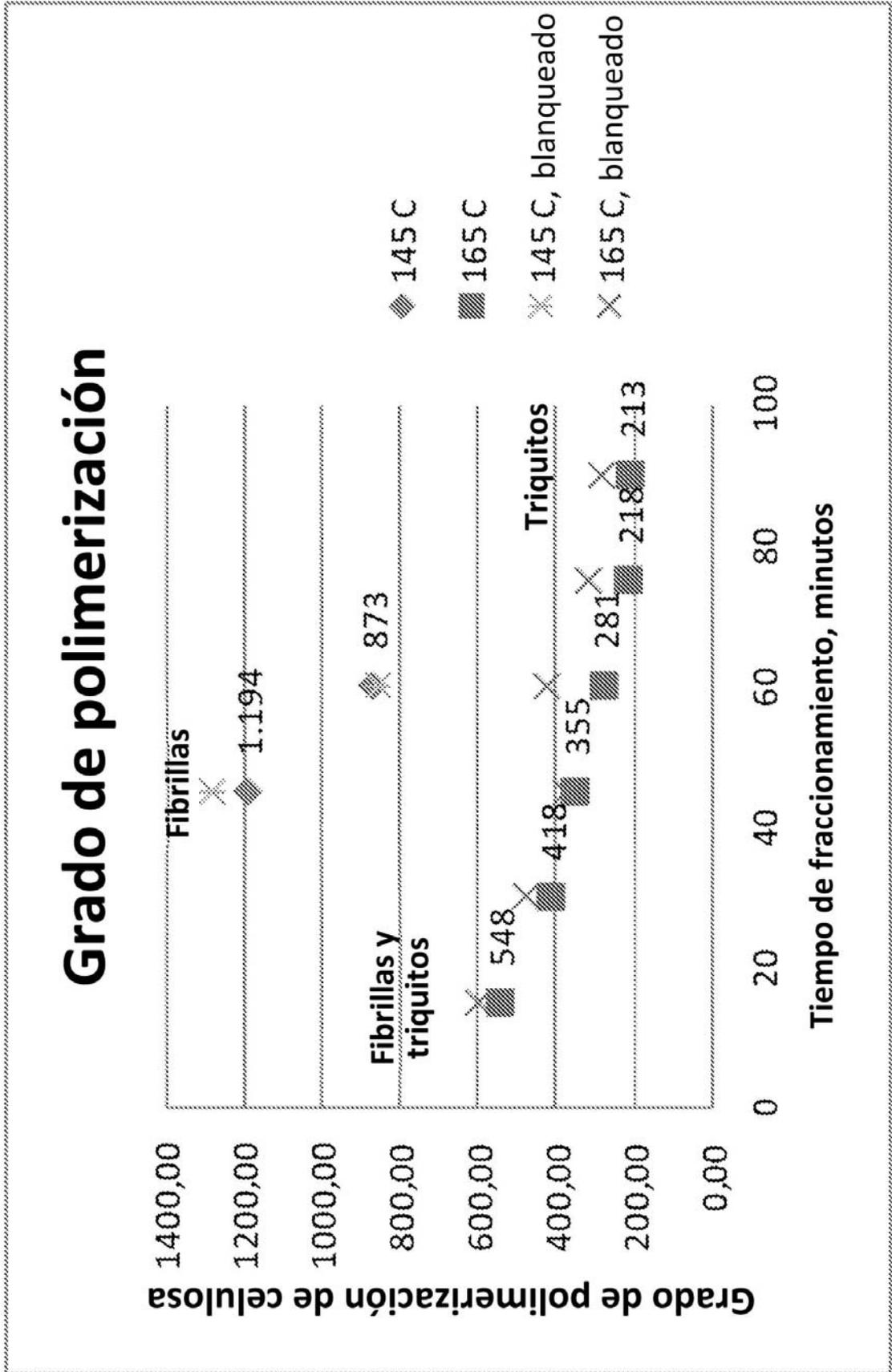


FIG. 4

