

AVALIAÇÃO DE CARVÃO ATIVO E RESINAS DE TROCA IÔNICA NA PURIFICAÇÃO DO HIDROLISADO DE BAGAÇO DE CANA

*Rimenys Júnior Carvalho*¹, *José Marcelo Marton*²,
*Maria das Graças Almeida Felipe*³

¹Bosista, FAPESP, Faculdade de Engenharia Química de Lorena - FAENQUIL. Rodovia Itajubá-Lorena km74,5, Campinho, 12608-970 - Lorena - SP. E-mail: ridyjunior@yahoo.com.br

²Doutorando, CNPq, Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Rodovia Itajubá-Lorena km74,5, Campinho, 12608-970-Lorena-SP. E-mail: jm_marton@yahoo.com.br

³Professora orientadora Departamento de Biotecnologia, Faculdade de Engenharia Química de Lorena-FAENQUIL. Rodovia Itajubá-Lorena km74,5, Campinho, 12608-970 - Lorena-SP. E-mail: mgafelipe@debiq.fauenquil.br

Resumo - O bagaço de cana tem diversas aplicações como matéria-prima em vários processos biotecnológicos. A D-xilose, pentose predominante na sua fração hemicelulósica, pode ser utilizada como substrato para a obtenção microbiológica de xilitol, um poliol com aplicação nas indústrias alimentícia, odontológica e farmacêutica. Durante a hidrólise ácida do bagaço são liberados compostos tóxicos, como ácido acético, compostos fenólicos, furfural e 5-hidroximetilfurfural, os quais inibem a atividade microbiana, fazendo-se necessário o pré-tratamento do hidrolisado para remoção destes compostos. Desta forma, este trabalho tem como objetivo avaliar a destoxificação do hidrolisado pela técnica do tratamento em sistema combinado empregando resinas de troca iônica e carvão ativo. Os resultados demonstraram que o sistema combinado de tratamento na condição operacional de temperatura de 30°C e fluxo de 7V_L/h proporcionou remoções de compostos tóxicos superiores a 97% com perda de D-xilose em torno de 38%.

Palavra-chave: bagaço de cana, hidrolisado hemicelulósico, carvão ativo e resinas de troca iônica.

Área de conhecimento: III - Engenharias

Introdução

Dentre os materiais lignocelulósicos utilizados para obtenção de hidrolisados hemicelulósicos o bagaço de cana-de-açúcar destaca-se por ser um dos subprodutos da agroindústria brasileira gerado em maior quantidade. O bagaço apresenta em sua constituição, aproximadamente, 50% de celulose, 25% de hemicelulose e 25% de lignina [1]. O elevado teor de D-xilose na fração hemicelulósica do bagaço, o que corresponde em até 80% do total de açúcar nesta fração, é um dos principais fatores que impulsionam o seu aproveitamento em diferentes processos de bioconversão, como a obtenção microbiológica de xilitol.

O xilitol, um adoçante substituto de açúcar na dieta de diabéticos e obesos [2], possui propriedade anticariogênica [3] e tem potencial aplicação na prevenção de osteoporose [4], no tratamento de fibrose cística [5] e otite média [6]. Embora a sua produção comercial ocorra por processo químico, a partir da hidrogenação catalítica de uma solução de D-xilose de elevada pureza obtida de hidrolisados hemicelulósicos, a sua obtenção por via microbiológica a partir destes hidrolisados vem sendo extensivamente pesquisada. A obtenção de xilitol por este

processo é limitada devido à presença de compostos tóxicos provenientes do procedimento de hidrólise ácida, os quais interferem na atividade microbiológica, reduzindo a produtividade deste bioprocessos [7]. Dentre estes compostos, destacamos os ácidos alifáticos de cadeia curta, como o ácido acético proveniente dos grupos acetil da xilana [8], os compostos fenólicos formados da degradação parcial da lignina, furfural e 5-hidroximetilfurfural provenientes da degradação das pentoses e hexoses, respectivamente [9].

Desta forma, este trabalho tem como objetivo avaliar a atuação do sistema combinado, envolvendo resinas de troca iônica e carvão ativo, sobre a remoção de compostos tóxicos (ácido acético, fenóis, furfural e 5-hidroximetilfurfural) do hidrolisado hemicelulósico bagaço de cana, como técnica de destoxificação do hidrolisado para bioconversão de D-xilose em xilitol.

Metodologia

Hidrólise ácida do bagaço de cana

Anterior à hidrólise, amostras de bagaço de cana foram secas sob infravermelho a 100 °C, até peso constante, a fim de se determinar o seu teor de umidade. A hidrólise ácida foi realizada na planta piloto do

Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da FAENQUIL em reator de aço inox AISI 316 com capacidade total de 350 litros, segundo condições já estabelecidas [10].

Concentração e neutralização do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana

Com a finalidade de aumentar teor inicial de D-xilose no hidrolisado de modo a favorecer a bioconversão de D-xilose em xilitol com conseqüente redução na concentração de compostos tóxicos voláteis, o hidrolisado foi concentrado a um fator de concentração de quatro vezes ($FC=4$) em evaporador a vácuo de 4 litros de capacidade útil, operando à 70 ± 5 °C [7]. Após a concentração, o hidrolisado foi neutralizado com NaOH para pH 7,0, centrifugado a 2000xg por 30 minutos e filtrado a vácuo para eliminação do precipitado.

Tratamento do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana

Para a etapa de tratamento, cujo objetivo principal é a redução da concentração

dos composto tóxicos foi empregado um sistema de tratamento envolvendo a combinação de colunas compostas de carvão ativo e resinas de troca iônica. O sistema foi iniciado pela coluna de carvão ativo Alfa LU (10 x 30), seguido de quatro colunas na seguinte seqüência: as aniônicas A-860S e A-500PS na forma Cl^- , passando por uma catiônica, C-150 na forma H^+ , e terminando com outra aniônica A-103S na forma OH^- , todas fabricadas pela PUROLITE. Para a confecção do sistema foi empregado colunas de vidro encamisadas, em sentido vertical, empregando para o carvão ativo e para as resinas o mesmo volume de leite ($V_L = 400$ mL). O sistema combinado foi alimentado com fluxo no sentido descendente, empregando controle de vazão por bomba dosadora digital e de temperatura por banho termostático digital. O ciclo de operação para o trabalho com resinas compreendeu os procedimentos descritos abaixo nas condições de volume e vazão definidas (Tabela 1).

Tabela 1 - Condições de regeneração e lavagem das resinas de troca iônica.

Resinas	Regenerante		Regeneração		Lavagens _{[1 e 2]:} H ₂ O deionizada	
			Volume (V_L ou mL)	Vazão (V_L/h)*	Volume (V_L ou mL)	Vazão (V_L/h)*
A-860S	NaCl	10%	2,5 V_L (1000 mL)	1,0 V_L/h	2,5 V_L (1000 mL)	1,0 V_L/h
A-500PS	NaCl	10%	2,5 V_L (1000 mL)	1,0 V_L/h	2,5 V_L (1000 mL)	1,0 V_L/h
C-150	HCl	5%	2,5 V_L (1000 mL)	1,0 V_L/h	2,5 V_L (1000 mL)	1,0 V_L/h
A-103S	NaOH	5%	2,5 V_L (1000 mL)	1,0 V_L/h	2,5 V_L (1000 mL)	1,0 V_L/h

*volume de leite por hora (V_L/h)

1.Regeneração: ocorreu à vazão constante, com a passagem da solução regenerante através do leito de resinas conforme recomendado pelo fabricante (Tabela 1).

2.Lavagem₁: foi realizada com água deionizada para a eliminar o regenerante e não deixar carga adicional. As condições de vazão e volume utilizados estão descritos na Tabela 1.

3.Tratamento: o hidrolisado foi tratado através do seu bombeamento pelas colunas nas condições apresentadas na Tabela 2.

4.Lavagem₂: este procedimento também foi realizado com água deionizada para remover resíduos de hidrolisado acumulado nas resinas durante o tratamento, ocorrendo a vazão constante e volume fixo (Tabela 1).

Todos os procedimentos enumerados acima foram realizados em fluxo descendente, sendo que para os procedimentos 1 (regeneração), 2 (lavagem₁) e 4 (lavagem₂), as soluções envolvidas (regenerante e água),

foram armazenadas em filtros decantadores afixados em posição superior às colunas, os quais tiveram suas vazões de saída e das colunas controladas por válvulas.

Tabela 2 – Condições de temperatura (T) e fluxo de alimentação (FA) empregados no tratamento do hidrolisado em sistema combinado.

Ensaio	T (°C)	FA (V_L/h)
1	30	3,0
2	60	3,0
3	30	7,0
4	60	7,0

Após cada ensaio de tratamento (Tabela 2), amostras foram coletadas para análise de redução de açúcares e compostos tóxicos.

Determinação da concentração de açúcares e ácido acético

As concentrações dos açúcares D-glicose, D-xilose e L-arabinose, bem como de

ácido acético foram determinadas em Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência, empregando-se as condições estabelecidas por Rodrigues *et al.* [7].

Determinação da concentração de fenóis

Os compostos fenólicos foram determinados pelo método de Singleton *et al.* [12]. Esta metodologia consiste na adição de 0,2 mL de reagente Folin-Ciocalteu em 3 mL de amostra diluída, seguido de rápida agitação em vórtice e espera de 5 minutos, para posterior adição de 0,8 mL de carbonato de sódio 15%. Após 30 minutos de reação na ausência de luz, o volume total foi transferido para uma cubeta de vidro de 1 cm de percurso ótico. A absorbância da solução resultante foi lida a 7600 nm em um espectrofotômetro computadorizado *BECKMAN DU 640 B* e comparada com uma curva de calibração feita usando vanilina como padrão. O branco foi obtido substituindo apenas o volume de amostra por igual volume de água destilada, seguida da adição dos mesmos reagentes em idêntico procedimento de análise.

Determinação da concentração de furfural e 5-Hidroximetilfurfural

As concentrações de furfural e hidroximetilfurfural nos hidrolisados foram determinadas em Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência, empregando-se as condições estabelecidas por Rodrigues *et al.* [7].

Resultados

Os hidrolisados, original (anterior à concentração), concentrado (FC=4) e o neutralizado foram parcialmente caracterizados quanto à concentração dos principais açúcares, compostos tóxicos componentes e pH (Tabela 3).

Tabela 3 - Caracterização do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana.

		Hidrolisado	
		Original	FC=4
pH		1,10	0,70
Açúcares (g/L)	D-xilose	17,02	64,50
	L-arabinose	1,03	4,35
	D-glicose	0,84	3,31
Compostos tóxicos (g/L)	Fenóis	4,25	10,50
	Ácido acético	1,83	2,76
	Furfural	0,120	0,021
	5-HMF	0,006	0,021

A Tabela 4 apresenta os resultados referentes às concentrações de açúcares e compostos tóxicos ocorridas ao final de cada ensaio deste sistema.

Tabela 4 - Caracterização parcial do hidrolisado de bagaço de cana após tratamento em sistema combinado.

Características (g/L)	Ensaio			
	1	2	3	4
D-Xilose	16,09	10,01	39,99	42,56
L-Arabinose	0,82	2,76	2,02	2,65
D-Glicose	0,96	1,78	2,01	3,31
Fenóis	0,02	1,53	0,31	1,42
Ácido Acético	n.d.*	1,44	n.d.*	2,80
Furfural	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*
5-HMF	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*

*nd: não detectado

Discussão dos resultados

Observa-se na Tabela 3, para o hidrolisado original, que a D-xilose (17,02 g/L) é o açúcar predominante seguido da L-arabinose (1,03 g/L) e D-glicose (0,84 g/L) em baixas concentrações. Além dos açúcares, o hidrolisado apresenta também um grupo de compostos que têm sido apontados como tóxicos, dentre os quais destacamos os fenóis e o ácido acético. Em relação a estes tóxicos, os fenólicos estão em maior concentração (4,25 g/L) do que o ácido acético (1,83 g/L). Observa-se ainda na Tabela 3, que a concentração do hidrolisado em quatro vezes (FC=4) resultou em aumento proporcional na concentração dos açúcares. Porém entre os compostos tóxicos, embora estes tivessem seus valores aumentados, esta tendência não foi observada da mesma forma para todos, pois os fenólicos passaram de 4,25 g/L para 10,50 g/L e o ácido acético de 1,83 g/L para 2,76 g/L.

Em relação às concentrações finais dos açúcares (Tabela 4), observa-se para D-xilose que o ensaio 4 (42,56 g/L) foi responsável pela menor remoção desta pentose (34,02%). Observou-se que os ensaios com maior fluxo (7 V_L/h) foram os responsáveis pelas menores remoções de D-xilose. Quanto aos demais açúcares (D-glicose e L-arabinose), observou-se as maiores remoções ocorrerem no ensaio 1 (30°C e 7 V_L/h).

Para as concentrações finais de compostos tóxicos apresentadas na Tabela 4, observa-se que 5-HMF e furfural foram totalmente removidos em todos os ensaios, com exceção do furfural no ensaio 4, o qual obteve 97,74% de remoção. Nota-se também que os ensaios 1 e 3, os quais ocorreram sob a temperatura de 30°C, foram os responsáveis

pelos maiores índices de remoção em relação aos demais ensaios. Nestes mesmos ensaios, o composto tóxico ácido acético foi totalmente removido.

Com o mesmo objetivo deste trabalho, Kulkarni *et al.* [13] avaliaram resinas DUOLITE catiônica C-20 (H^+) e a aniônica A-368 (OH^-) para purificação de xarope de D-xilose obtido de casca de algodão. Estes autores avaliaram diferentes condições operacionais de temperatura (30, 40 e 50 °C) e fluxo de alimentação (5, 10 e 15 V_L/h). Foi observado que nas condições de tratamento em que se utilizou a temperatura de 30 °C e o fluxo de alimentação de 10 V_L/h (resina C-20) combinado à temperatura de 40 °C e fluxo de alimentação de 15 V_L/h (resina A-368), ocorreu maior remoção de fenólicos (93,6%), enquanto que neste experimento os ensaios 1 e 3 foram os que obtiveram maior remoção destes compostos, superior a 97%.

Conclusões

Os resultados demonstraram que o sistema combinado de tratamento, envolvendo resinas de troca iônica e carvão ativo, mostrou-se eficiente na remoção dos compostos tóxicos, entretanto, esta forma de tratamento resultou também em perda de D-xilose. Desta forma, como a remoção desta pentose não é desejada, estudos futuros deverão ser realizados para a otimização das condições operacionais do sistema, visando alcançar a condição de maior remoção de tóxicos sem perda considerável desta pentose.

Agradecimentos

FAPESP e CNPq.

Referências Bibliográficas

- [1] PANDEY, A., SOCCOL, C. R., NIGAM, P., SOCCOL, V. T (2000). Biotechnological potencial of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. *Bioresource Technology* v. 74, p. 69-80.
- [2] AGUIAR, C. L., OETTERER, M., MENEZES, T. J. B (1999). Caracterização e aplicações do xilitol na indústria alimentícia. *Bol. SBCTA*, v. 33, n. 2, p. 184-193, jul/dez..
- [3] ASSEV, S., WALER, S.M., RÖLLA, G. (1983). Further studies on the growth inhibition of some oral bacteria by xylitol. *Acta Pathologica Microbiologica Immunologica Scandinavica. Section B*, Kobenhavn, v.91, p.261-265.
- [4] MATTILA, P.T., KNUUTTILA, M.L.E., SVANBERG, M.J (1998). Dietary xylitol

supplementation prevents osteoporotic changes in streptozotocin – diabetic rats. *Metabolism*, v. 47, p. 578-583.

[5] ZABNER, J., MICHAEL, P.S., LAUNSPACH, J.L., KARP, P.H., KEARNEY, W.R (2000). The osmolyte xylitol reduces the salt concentration of airway surface liquid and may enhance bacterial killing. *PNAS*, v.97, n. 21, p.11614-11619.

[6] TAPIAINEN, T., KONTIOKARI, T., SAMMALKIVI, L., IKAHEIMO, I., KOSKELA, M., UHARI, M (2001). Effect of xylitol on growth of *Streptococcus pneumoniae* in the presence of fructose and sorbitol. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, v.45, n. 1, p. 166-169.

[7] RODRIGUES, R. C. L. B., FELIPE, M. G. A., ALMENIDA e SILVA, J.B., VITOLO, M., GÓMEZ, P.V (2001). The influence of pH, temperature and hydrolysate concentration on the removal of volatile and nonvolatile compounds from sugarcane bagasse hemicellulosic hydrolysate treated with activated charcoal before or after vacuum evaporation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.18, p.299-311.

[8] ALVES, L. A., FELIPE, M. G. A., ALMEIDA E SILVA, J. B., SILVA, S. S., PRATA, A. M. R. (1998). Pretreatment of sugar cane bagasse hemicellulose hydrolysate for xylitol production by *Candida guilliermondii*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.70/2, p.89-98.

[9] PARAJÓ, J.C., DOMINGUEZ, H., DOMÍNGUEZ, J.M (1998). Biotechnological production of xylitol. part 3: operation in culture media made from lignocellulose hydrolysate. *Bioresource Technology*, London, v.66, p.25-40.

[10] PESSOA JR., A., MANCELHA, I. M., SATO, S (1997). Acid hydrolysis of hemicellulose from sugarcane bagasse. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Campinas, v.14, n. 3, p. 291-297.

[12] SINGLETON, V. L., ORTHOFER, R., LAMUELA-RAVENTÓS, R. M (1999). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods in enzymology*, v.299, p. 152-178.

[13] KULKARNI, P.R., RAO, J.S., SINGHAL, R.S (1998). Xylose syrup from cottonseed hulls: optimisation of hydrolysis conditions and purification by ion exchange resins. *Journal of Scientific & Industrial Research*, v. 57, p.196-200